

影响碳/碳复合材料常压碳化致密效果因素研究

王俊山 许正辉 石晓斌 钟建新 王桃根 赵高文

(航天材料及工艺研究所先进功能复合材料技术国防科技重点实验室 北京 100076)

文 摘 研究了传统沥青浸渍、常压碳化工艺中影响沥青致密化效率的因素。结果表明:碳化压力、织布结构、材料尺寸、材料密度、碳化时间的长短等因素对致密化效果都有影响。通过改进工艺制度和工装,明显提高了沥青致密化效率,有的提高幅度为2倍以上。

关键词 碳/碳复合材料,低成本

Investigation on Factors Influencing Densification of Normal Pressure Carbonization Processing Used in Carbon-Carbon Composites

Wang Junshan Xu Zhenghui Shi Xiaobin Zhong Jianxin Wang Taogen Zhao Gaowen

(National Defence Science & Technology Key Laboratory of Advanced Functional Composites ,
Aerospace Research Institute of Materials and Processing Technology Beijing 100076)

Abstract The factors which influence densification of traditional normal pressure carbonization processing used in carbon-carbon composites were investigated. Research results show that the densification efficiency is influenced by carbonization pressure ,fabric structure , material size ,material density , carbonization cycles and etc. By improving the processing and equipments , densification efficiencies of pitches are significantly increased ,some are even increased by more than 2 times.

Key words Carbon-carbon composites ,Low-cost

1 前言

碳/碳复合材料由于化学稳定性好,密度低、高温强度高、抗烧蚀、耐磨损等优点,一直是再入飞行器头部、火箭发动机喉衬、大型飞机刹车盘等关键部件的首选材料。同时,随着科学技术的发展,碳/碳复合材料的应用领域越来越广,如高温发热体、高温紧固件、高温模具、高温耐酸碱容器、尺寸稳定材料、高性能汽车发动机部件等,但其复合周期长、成本高昂又限制了它的进一步推广应用。目前,世界各国都在积极开展低成本碳/碳材料及工艺研究工作,如化学液气相沉积工艺、FCVI工艺、热模压工艺等,但由于种种原因,这些新工艺目前仅能制作小样件或薄壁样件,离工业化应用还有很大距离。本文研究

了传统浸渍沥青、常压碳化工艺中影响沥青致密化效率的因素。通过改进工装和复合工艺,明显提高了沥青致密化效率,同时证明,该方法适用于大尺寸厚壁或实芯结构织物。

2 材料结构、试验项目与方法

2.1 原材料及材料结构

碳纤维为PAN基碳纤维,沥青为软化点85的中温煤沥青。所用材料结构包括:正交细编三向结构、正交粗编三向结构、细编穿刺结构、缝合结构、针刺结构等。材料尺寸从200 mm ×200 mm ×200 mm到500 mm ×500 mm ×400 mm不等。

2.2 试验项目与方法

沥青致密化效率测量:分别用以下几种方法表

收稿日期:2001-08-26

王俊山,1965出生,研究员,主要从事碳/碳复合材料及工艺研究工作

征沥青致密化效率。

(1) 沥青残碳率 Y

$$Y = \frac{m_c - m}{m_i - m}$$

式中： m_i 浸渍沥青后材料质量； m 浸渍沥青前材料原始质量； m_c 浸渍沥青并碳化后材料质量。

(2) 密度增加量

在材料密度相近的情况下，每完成一个复合周期材料密度增加量。

3 结果与讨论

3.1 碳化压力对沥青致密化效率影响

碳化压力对沥青致密化效果影响非常显著。文献[1,2]报道了碳化压力与沥青残碳值的关系如表1、表2所示。

表1 碳化压力对致密化效果影响^[1]

Tab.1 Effect of pressure of carbonization on densification rate

碳化压力 / MPa	残碳率 Y / %	材料密度值 / $g \cdot cm^{-3}$		密度增量 / %
		初始值	终值	
0.1	51	1.62	1.65	1.9
4.9	81	1.51	1.58	4.6
51.7	88	1.59	1.71	7.5
51.7	89	1.71	1.80	5.2
103.4	90	1.66	1.78	7.2

表2 碳化压力对石墨制品中沥青残碳值的影响^[2]

Tab.2 Effect of pressure of carbonization on carbon yield of pitch in graphite

碳化压力 / MPa	生坯料碳化失重率 / %	沥青残碳率 / %
常压	11.1	44.4
0.2	9.27	53.7
0.5	7.5	62.9
4.0	4.27	78.5
10.0	4.27	78.7

利用高压浸渍沥青和高压碳化技术，经过较少周期的浸渍/碳化处理，就获得了高密度碳/碳材料，其结果见表3。而同种结构的织物，利用低压或中压浸渍沥青、常压碳化工艺，20多个周期，材料密度仅能达到 $1.6 g/cm^3$ 左右，基本达到常压碳化工艺所能达到的极限值。由此可见，提高碳化压力是提高沥青致密化效率的关键所在。

宇航材料工艺 2001年 第6期

表3 复合周期数与材料密度的关系

Tab.3 Relationship between densification cycle and density of material

复合周期数	材料密度 / $g \cdot cm^{-3}$
0	0.94
1	1.22
2	1.40
3	1.60
4	1.74
5	1.85
6	1.92
7	1.97

高压碳化和常压碳化的区别不仅是沥青残碳值的高低，更大的区别是沥青碳的结构差别。试验中分别研究了常压碳化、中压碳化(几个MPa)、高压碳化(几十至100MPa)后沥青碳的结构。随着压力的增大，获得的基体碳体积密度明显增加，孔洞更趋均匀和孔径进一步缩小，肉眼可见孔洞由常压碳化时的1mm~8mm降到结构均匀的1mm以下。孔洞填充效果明显改善，尤其是对织物中的大孔效果最为明显。常压碳化后沥青碳上中下不同区域孔径差异很大，材料上下内外体积密度不均匀，一般材料内部密度低，外部密度高，上部密度低，下部密度高，而高压碳化工艺没有此缺点。但是，高压浸渍/碳化设备昂贵，工艺成本高，高压工艺研制的碳/碳材料成本很难下降。

常压碳化工艺研制的碳/碳材料密度不均匀，孔径大是由于沥青在碳化过程中，当温度高于400℃以上时，沥青中形成中间相沥青小球并产生小球体的长大、融并和产生各向异性晶体，沥青粘度进一步增大。碳化过程中释放出的气态小分子在沥青内部形成气泡，由于此时沥青表面张力很高，气泡不易破裂，因而气泡可以长得很大，形成大的孔洞。由于气泡的产生和长大，使得浸入碳/碳材料内部的沥青体积也在长大，当大于碳/碳材料内部孔隙体积时就产生沥青从材料内部向外部的流淌，造成碳化后材料内部密度低，外部高。由于沥青在碳化过程中要经历一个粘度先变低后变高的过程，在重力作用下，沥青容易产生从上向下的流淌，造成材料上部密度低，下部密度高现象。高压碳化过程中，在压力作用下，沥青中的气泡稍有长大，气泡内部的压力就可与外

压相平衡,气泡的长大即被终止,因而沥青从材料中的流淌较少,沥青碳体积密度也较高,致密化效果好。

吸收了高压碳化工艺和常压碳化工艺之长处,改进了常压碳化工艺及其所用工装,在常压碳化设备中制造出了低压碳化环境,在一定程度上提高了沥青残碳值和改进了材料中的密度均匀性。

表 4 织物结构对密度的影响*

Tab. 4 Effect of fabric structure on density increment

复合 周期	密度/ g cm^{-3}						
	细编正交三向结构	粗编正交三向结构	碳布缝合结构	碳布穿刺结构	细编穿刺结构	针刺碳毡结构	径向插棒编织结构
0	0.71	0.76	0.67	0.84	0.84	0.49	0.85
1	1.14	1.10	1.00	1.17	1.15	0.92	1.19
2	1.31	1.16	1.33	1.31	1.33	1.08	1.39
3	1.41	1.27	1.36	1.40 (1.34)	1.46	1.24	1.48
4	1.47 (1.34)	1.33	1.57 (1.47)	1.44		1.37	1.52
5		1.36 (1.29)	1.56	1.50			1.56 (1.55)

* 括号中数据为材料外表面加工后测量值。

表 5 织物结构对沥青残碳率 γ 的影响

Tab. 5 Effect of fabric structure on carbon yield of pitch

复合 周期	残碳率 γ / %						
	细编正交三向结构	粗编正交三向结构	碳布缝合结构	碳布穿刺结构	细编穿刺结构	针刺碳毡结构	径向插棒编织结构
1	60.6	56.5	58.6	61.0	53.7	50.2	61.0
2	53.3	24.2		40.0	46.2		60.9
3	39.0	32.0	41.8	30.0	41.6	39.0	40.0
4	16.2	15.8	42.2	35.0		30.6	40.2
5		9.4	31.5	23.8			21.4

随着复合周期数的增加,材料密度增加值明显下降,趋于平衡。对于正交三向结构织物,常压碳化工艺只能复合出最高密度在 1.3 g/cm^3 左右的碳/碳材料,其它结构织物可以复合出最高密度在 1.6 g/cm^3 左右的碳/碳材料。在到达平衡值之前,沥青残碳率 γ 急剧下降,由第一周期时的 50%~60% 降到 10% 以下。即使再增加复合周期数,材料密度基本不变。沥青残碳率 γ 值的变化不是沥青特性改变造成的,主要是在复合后期,沥青从材料内部向外流淌严重,在材料内部形成不了沥青碳的结果。

由表 5 可清楚表明,密度越高, γ 值越低。这可能是由于随着材料密度的增加,由于形成沥青碳的纤维束内部碳纤维单丝间等孔径较小区域已被沥青碳添满,剩余的孔洞较大的区域不仅易于沥青进入,

3.2 织物结构及材料密度对沥青致密化效率的影响

分别对不同结构或结构参数的立体编织物进行多周期的真空/压力浸渍沥青、常压碳化复合,研究其密度增长和沥青残碳值的变化,结果分别列于表 4 和表 5。由表可见,不同结构及结构参数立体编织物对常压碳化中的沥青致密化效率影响明显。

而且易于碳化过程中沥青从材料内部向外部的流淌,造成 γ 值急剧下降。

材料加工后密度降低,主要有以下几方面的原因:一方面,由于存在沥青在碳化过程中的流淌,使得用常压碳化工艺研制的碳/碳材料芯部密度低,表层密度高,加工时去掉的材料密度高于材料平均值;另一方面,流淌出来的部分沥青形成的沥青碳附着在材料表面,使得材料实际体积大于计算密度时所用体积,造成加工前计算密度较实际密度偏高。

正交三向结构中纤维束之间存在大的囊袋状方孔,用常压碳化工艺,沥青在碳化时由于鼓泡,很难在此方孔芯部形成基体碳,基体碳一般形成于纤维束内部及方孔壁上。该种结构造成在压力浸渍下沥青可以浸透织物,但碳化时大部分沥青又都流淌出

来的结果,因此随着碳化周期数的增加, Y 值急剧下降。与细编正交三向结构相比,粗编正交三向结构由于方孔尺寸更大,流淌得更为严重, Y 值下降得更快。

针刺碳毡结构中,由于没有大的囊袋状方孔, Y 值下降幅度较正交三向结构慢很多。其它 4 种结构织物内部孔结构类似,都是 xy 层面为相互交织的碳布,另一方向为纤维束。孔的形状为扁平状通孔,易于浸渍,碳化过程中沥青不易形成大的鼓泡,因而 Y 值下降幅度较小,密度增加值较高。

试验结果表明:常压下碳化沥青致密效率较高的织物结构为径向插棒编织结构、碳布缝合结构、碳布穿刺结构、细编穿刺结构,其次为针刺碳毡结构,较差的是细编正交三向结构,最差的是粗编正交三向结构。

3.3 材料尺寸和碳化时间对沥青致密化效力的影响

用同种结构不同尺寸织物在同炉次中从上到下依次隔开排列,进行常压碳化致密化处理,试验结果列于表 6。

表 6 材料尺寸对常压碳化密度增加值的影响

Tab. 6 Effect of material size on density increment of normal pressure carbonization

材料	编号	密度/ g cm^{-3}	
		周期 1	周期 2
大尺寸织物	1 [#]	0.40	0.22
	2 [#]	0.41	0.20
	3 [#]	0.40	0.20
小尺寸织物	4 [#]	0.55	0.23
	5 [#]	0.58	0.25
	6 [#]	0.60	0.24
	7 [#]	0.55	0.23

由表 6 可见,材料尺寸大小对常压碳化致密效率有明显的影 响。确切原因有待今后进一步研究。

试验结果表明,在一定时间范围内,常压碳化工艺的长短对沥青致密化效率影响不太明显,时

间长比时间短有提高致密化效果的趋势。1 kg 软化点为 150 的调质石油沥青,碳化时间 22 h,残碳率为 79 %,碳化时间为 47 h 时,残碳率为 81 %。

3.4 提高常压碳化工艺致密化效率工艺探索

根据影响沥青常压碳化工艺致密化效率因素,合理改进了碳化工装和工艺制度,致密化效率显著提高。与传统常压碳化工艺相比,对于大尺寸厚壁或实心织物,在复合早期,有的材料一次常压碳化达到了原工艺 1.5 次以上常压碳化致密效果(见表 7)。考虑到传统常规沥青浸渍/碳化方法中,由于材料内部分孔隙已被第一周期产生的基体碳填充,第二周期浸渍的沥青量将明显低于第一周期浸入的沥青量,可以认为,部分新工艺一次浸渍/碳化实际达到了原工艺 2 次以上常压碳化效果。

表 7 新常压碳化工艺致密效果

Tab. 7 Effect of new normal pressure carbonization processing

试样编号	原始密度/ g cm^{-3}	碳化后密度/ g cm^{-3}	密度增量/ g cm^{-3}	常规密度增量计算值/ g cm^{-3}
1 [#]	1.00	1.35	0.35	0.25
2 [#]	0.44	0.92	0.48	0.43
3 [#]	0.57	1.19	0.62	0.39
4 [#]	0.57	1.18	0.61	0.39

*根据试验实测结果,计算时假设:碳纤维密度 1.76 g/cm^3 ,沥青密度 1.28 g/cm^3 ,每次浸渍,沥青可填满 90 % 孔隙,沥青残碳值 50 %。

4 结论

(1) 碳化压力、织物结构、材料尺寸、材料密度、碳化时间的长短等因素对沥青常压碳化工艺致密化效果都有影响。

(2) 通过改进工艺制度和工装,明显提高了沥青致密化效率,有的提高幅度可为原工艺的 2 倍。

参考资料

- 1 韩杰才,赫晓东,杜善义. C/C 复合材料研究的现状和进展(一). 宇航材料工艺,1994;(4):4
- 2 李圣华. 钢铁冶金用炭素材料(二). 炭素技术,1997;(5):46