

沥青及织物结构对 C/C 复合材料致密化的影响

杨晓光^{1,2} 王俊山¹ 尚尔超²

(1 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)

(2 鞍山热能研究院,鞍山 114004)

文 摘 选取四种不同软化点的浸渍剂沥青和四种不同结构织物,采用低压浸渍-常压碳化的致密化工艺,制备 C/C 复合材料。结果表明:浸渍剂种类和织物结构对致密化效果都有影响,并指明造成传统工艺致密化效率低下的主要原因是碳化时沥青的流淌。

关键词 C/C 复合材料,致密化,浸渍剂沥青,织物结构,低成本

Influence of Impregnated Pitch and Fabric Architecture on Densification of C/C Composites

Yang Xiaoguang^{1,2} Wang Junshan¹ Shang Erchao²

(1 National Key Laboratory of Advanced Functional Composite Materials, Aerospace Research Institute

of Materials and Processing Technology, Beijing 100076)

(2 Anshan Research Institute of Thermo-Energy, Anshan 114004)

Abstract C/C composites are fabricated using the processing of low press impregnation and normal press carbonization, with selection of four pitches and four fabrics which have different softening points and architectures, respectively. The effect of different pitches and fabrics on densification is studied. Experimental result indicate that the densification is influenced by both impregnant pitch and fabric architecture. It is also shown that the primary factor affecting densification efficiency in traditional liquid-phase pyrolysis processing is the overflowing of the pitch in carbonization.

Key words C/C composite, Densification, Impregnant pitch, Fabric architecture, Low-cost

1 前言

C/C 复合材料以其优异的物理化学性能和良好的可设计性,一直是再入飞行器头部防热、火箭发动机喷管喉衬、大型飞机刹车等关键材料的首选,而且随着研究开发工作的进展和深入,其应用领域已拓展到核能、冶金、医疗、汽车、体育用品等方面^[1,2]。

但是 C/C 复合材料的复合周期长、成本高昂,使其应用受到严重限制。

影响 C/C 复合材料成本的因素很多,主要是原料和工艺成本。在众多工艺中,沥青液相浸渍工艺技术最为成熟,且沥青价格便宜、来源广泛,是经常采用的复合工艺;但复合周期多、效率低。

收稿日期:2004-03-24

杨晓光,1978 年出生,硕士,主要从事碳基复合材料的研究工作

宇航材料工艺 2004 年 第 6 期

— 27 —

以中温沥青为参照,通过工业分析和元素分析,考察不同的浸渍剂沥青之间组分构成以及结构的差异;同时选取具有代表性的几种不同结构的碳纤维织物,采用低压浸渍-常压碳化的致密化工艺,考察在复合过程中不同的浸渍剂沥青及不同结构的织物对致密化效果的影响,为沥青浸渍剂的优选和工艺制度的优化提供实验依据和方向。

2 实验

2.1 原料及其制备

2.1.1 浸渍剂沥青

选用鞍钢中温沥青和三种自制改质沥青作为浸渍剂,改质沥青以鞍钢中温沥青为原料制得。

改质沥青的调制方法:原料沥青先经热聚合改质后再经溶剂过滤,然后对滤液进行减压蒸馏,控制蒸馏条件得到不同规格的改质沥青。沥青按软化点由高到低的顺序分别编号为改质1[#]、改质2[#]、改质3[#]和中温沥青。

2.1.2 碳纤维织物

选用四种不同结构的碳纤维织物作为增强骨架,规格为50 mm × 50 mm × 130 mm,织物结构及纤维种类见表1。

表1 碳纤维织物结构及种类
Tab.1 Architecture and type of carbon fiber fabrics

织物结构	纤维种类
针刺	PAN基短切纤维
碳布穿刺	PAN基连续纤维
三维四向	PAN基连续纤维
正交三向	PAN基连续纤维

表2 浸渍剂沥青的工业分析指标
Tab.2 Analysis results of impregnant pitches

沥青	软化点 /°C	甲苯可溶物 TS /%	甲苯不溶物 TI /%	喹啉不溶物 QI /%	β-树脂 TI ~ QS /%	灰分 /%	结焦值 /%	密度 /g · cm ⁻³
改质1 [#]	150.5	59.63	40.37	1.90	38.47	0.07	71.35	1.30
改质2 [#]	131	63.94	36.06	0.53	35.53	0.06	65.04	1.30
改质3 [#]	100.5	67.31	32.69	0.82	31.87	0.05	59.28	1.29
中温沥青	84.5	79.75	20.25	2.35	17.9	0.12	50.05	1.28

2.2 C/C复合材料的制备

采用低压浸渍-常压碳化工工艺,试样经六次致密化循环后进行高温石墨化处理,高温处理后再进行三次致密化循环。浸渍压力为2.0 MPa,碳化温度为850°C,石墨化温度2300°C。

2.3 C/C复合材料致密化效果的评价

以残碳率(Y)、密度(D)和密度增量(ΔD)等项指标评价C/C复合材料的致密化效果。

残碳率:为浸渍到试样中的沥青转化为基体碳的百分比,计算方法如下:

$$Y = (W_2 - W_0) / (W_1 - W_0) \times 100\% \quad (1)$$

式中, W₀ 为浸渍前试样质量; W₁ 为浸渍后试样质量; W₂ 为碳化后试样质量。

密度:为碳化后试样的体积密度,计算方法如下:

$$D = W_c / V_c \quad (2)$$

式中, W_c 为碳化后试样质量; V_c 为碳化后体积。

密度增量:为相邻两个周期碳化后试样的密度值之差,计算方法如下:

$$\Delta D = D_{i+1} - D_i (i = 0, 1, 2, \dots, 6) \quad (3)$$

式中, D_i 为经过第i次浸渍-碳化后的试样的密度; D_{i+1} 为经过第i+1次浸渍-碳化后的试样的密度。

3 结果与讨论

3.1 浸渍剂沥青

4种浸渍剂沥青的工业分析和元素分析结果见表2和表3。

表3 浸渍剂沥青的元素分析指标

沥青	C/%	H/%	N/%	S/%	O/%	C/H 原子比
改质1 [#]	93.19	3.46	0.88	0.36	2.11	2.244
改质2 [#]	93.54	3.47	0.90	0.44	1.65	2.246
改质3 [#]	93.65	3.71	0.89	0.45	1.30	2.102
中温沥青	92.45	4.32	1.03	0.51	1.69	1.783

表2显示,中温沥青经改质后,其对C/C复合材料的致密化有促进作用的 β -树脂含量、结焦值等项指标均有较大幅度的提高^[3,4](以 β -树脂含量为例,改质沥青要高于中温沥青约78%~115%);对材料的浸渍增重和质量有负面影响的喹啉不溶物和灰分两项指标也有明显改善^[3,4](以喹

啉不溶物为例,仅为中温沥青的23%~80%)。改质沥青各项工业分析指标的变化与软化点密切相关,即随着软化点的升高,甲苯不溶物、 β -树脂含量、结焦值等项指标均逐步递增;QI、灰分等指标也相应有所改变。

表3显示出改质沥青的C/H原子比明显高于中温沥青,表明经改质处理后中温沥青的芳构化程度有较大提高。

3.2 浸渍-碳化实验

3.2.1 残碳率

图1是分别使用四种浸渍剂时,不同织物结构试样的残碳率随周期数的变化曲线。图2为同种结构的试样,使用不同浸渍剂时残碳率随周期数的变化曲线。

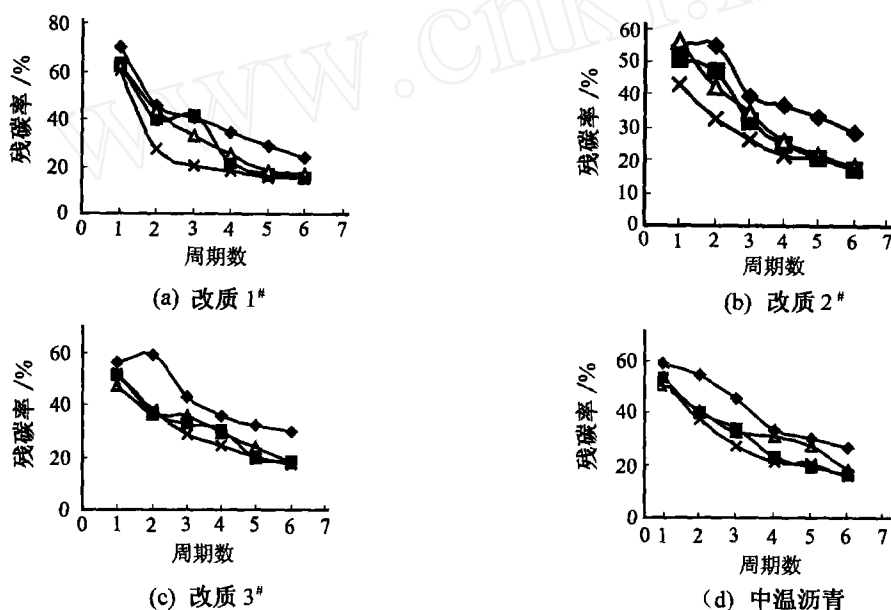


图1 四种浸渍剂条件下不同织物试样残碳率对比

Fig.1 Carbon yield for various fabrics impregnated with four impregnated pitches

◆针刺;■碳布穿刺;▲三维四向;×正交三向。

图1显示,无论使用何种浸渍剂,何种织物结构,随着浸渍-碳化次数的增加,残碳率都呈现出递减的趋势。

从图1还可以看出,织物结构不同的试样的单周期残碳率及其残碳率变化情况存在一定差异。其中呈现出规律性(与浸渍剂种类无关)的有:针刺结构试样的残碳率明显高于其它结构的试样,而且随着浸渍-碳化次数的增加下降的幅度较之其它结构的试样

要小;正交三向结构试样在前2~3个周期残碳率下降速度相对更快;碳布穿刺结构试样与三维四向结构试样的残碳率以及残碳率变化情况较为接近。

碳布穿刺、三维四向、正交三向三种结构的纤维束在三维空间的排列高度有序,纤维束中规则分布着尺寸相对较大的孔隙。在织物体积相同的情况下,正交三向结构的孔隙尺寸最大,且属于闭孔;碳布穿刺结构的孔隙形状是扁平状的通孔;而三维四

向结构是 $x-y$ 面上采用三束纤维互成 60° 角,再加上 z 向纤维编织而成,与正交三向结构相比,除孔尺寸有差别外,孔的形状、开放程度也有所不同。与上

述情况有较大区别的是,针刺结构织物中纤维呈随机分布且无明显的取向性,纤维间的孔隙的尺寸相对较小而且形状无规则。

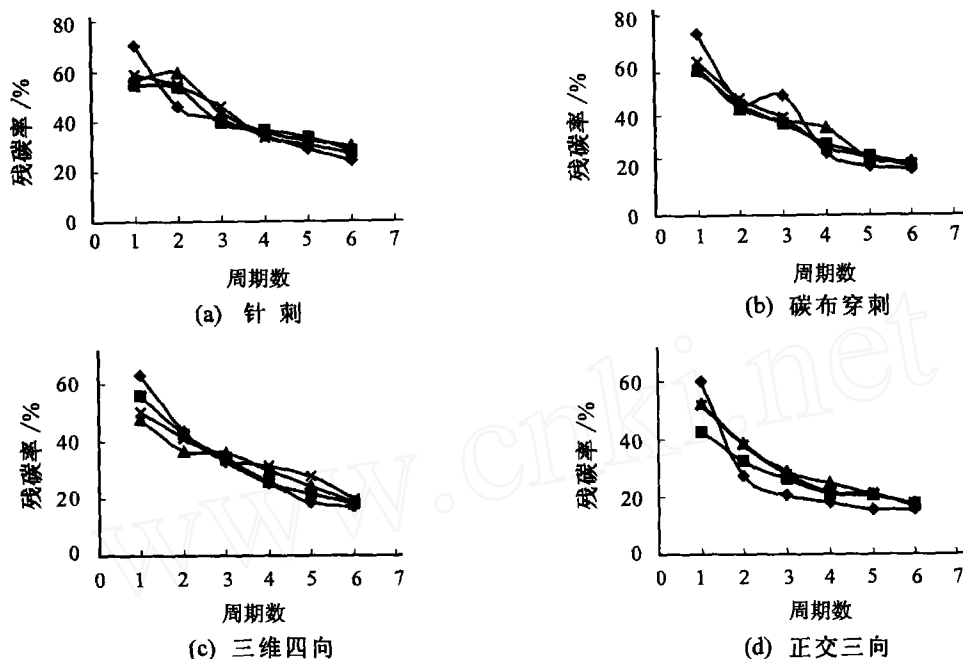


图2 四种织物结构试样的不同浸渍剂沥青残碳率对比
Fig.2 Carbon yield of various impregnated pitches with four fabrics
◆改质 1#; ■改质 2#; ▲改质 3#; ×中温沥青。

采用常压碳化工工艺时,已浸入试样内部的沥青(基体前驱物)在碳化初期($< 500^\circ\text{C}$)必然要经历由固相转为液相(物理过程),再由液相变为固相(化学过程)的变化过程,这就导致了在特定的温度区间,熔融态的浸渍剂由织物孔隙中向外渗出乃至鼓泡、流淌,当然也就不能在织物结构内部形成基体碳,因此残碳率变化呈递减趋势;而且随着试样密度增高,纤维束内部单丝间孔径较小区域已被沥青碳填满,剩余的区域为尺寸较大的孔洞,不仅易于沥青进入,而且易于碳化过程中沥青从材料内部向外部流淌,造成残碳率急剧下降^[5]。其中正交三向结构孔尺寸更大,所以下降也更快。

分析表明:针刺结构织物较之其它类型在一定程度上具有抑制沥青的渗出、流淌的作用,因而在液相碳化过程中形成基体碳的残碳率要高一些;碳布穿刺结构除孔尺寸比正交三向结构小外,其通孔结构也能防止大的鼓泡产生,因而残碳率高于正交三

向结构试样;三维四向结构试样的残碳率变化曲线与碳布穿刺结构试样十分接近,可见将正交三向织物的 xy 向纤维换为三束纤维(使孔形状发生改变),对提高常压碳化效率有促进作用(其它研究也表明细编穿刺结构残碳率要优于细编正交三向结构^[5])。

在讨论浸渍剂沥青在浸渍-碳化过程中对残碳率的影响(图2)时,应引起注意的现象主要有二:首先,无论织物结构类型如何,使用改质 1# 作为浸渍剂时,首次浸渍-碳化的残碳率都要明显高于其它沥青;其次,另外两个改质沥青品种(改质 2# 和改质 3#)的残碳率普遍高于中温沥青,但总体上与中温沥青差别不大,尤其是改质 3#,曲线与中温沥青非常接近。可见同中温沥青相比,改质沥青有较高的基体碳转化率,且软化点越高,效果越好,这一判断与改质沥青在特性组分含量及其可能对织物致密化效果产生的影响一致。

3.2.2 密度和密度增量

图3是分别使用四种浸渍剂条件下,不同织物结构试样的密度和密度增量随周期数的变化曲线。图4为四种结构的试样,使用不同浸渍剂时密度和密度增量随增密周期的变化曲线。

从图3可以看出,在浸渍剂种类或织物结构一定的条件下,随着浸渍-碳化次数增加,试样的密度增量急剧下降,经过三次增密处理后,密度增量仅能够维持在每周期 $<0.1 \text{ g/cm}^3$ 的水平。还可看

出,试样的密度增量与其织物结构关系密切,其中针刺结构试样的密度和密度增量要明显优于其它结构试样,经过六次增密的密度也最高($>1.51 \text{ g/cm}^3$);而正交三向结构的增密效果最差,经过六个周期密度仍 $<1.2 \text{ g/cm}^3$;碳布穿刺结构和三维四向结构的密度及密度增量值及其变化情况很接近,而且介于针刺结构和正交三向结构之间,六次致密化循环后密度可以达到 $1.36 \text{ g/cm}^3 \sim 1.4 \text{ g/cm}^3$ 的水平。

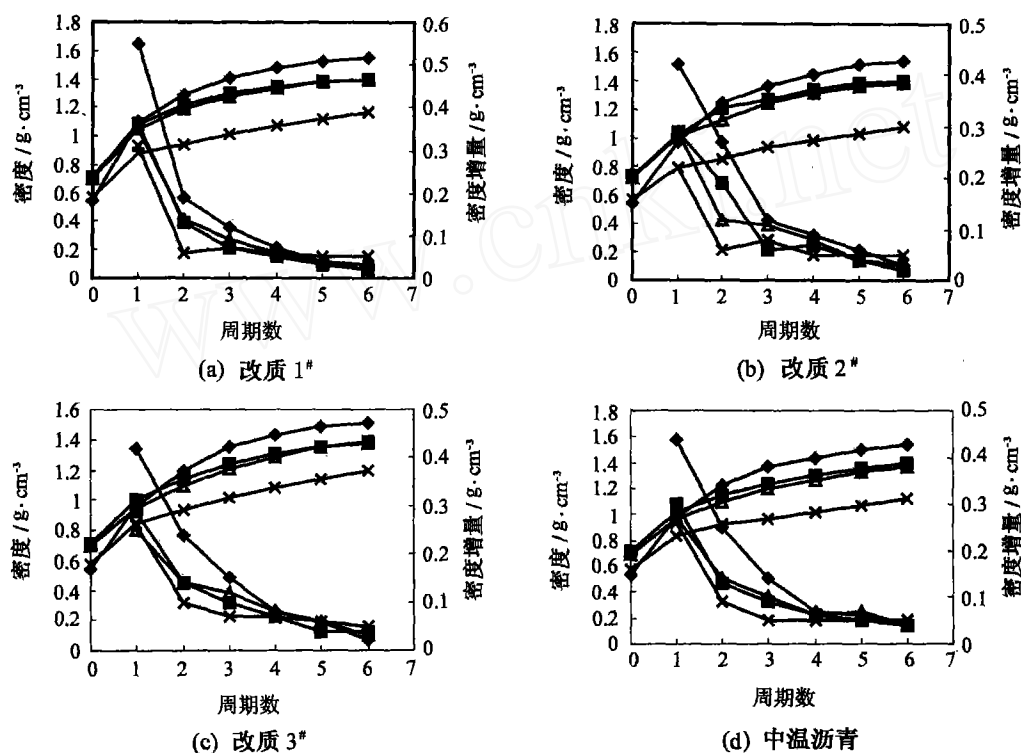


图3 四种浸渍剂试样的不同结构沥青密度和密度增量对比
 Fig.3 Parameters of various fabrics impregnated with four impregnation pitches
 ◆针刺;■碳布穿刺;▲三维四向;×正交三向。

分析表明:试样织物结构特别是其孔隙形状、尺寸及其分布对密度和密度增量的影响同残碳率一样遵从于同一机理,因此针刺碳毡织物比其它结构的织物更适于采用低压浸渍-常压碳化致密化工艺。

采用反复的低压浸渍-常压碳化工艺时,对于材料的增密有主要贡献的是前两个或前三个周期,前三个周期的增密量之和占六个周期总增密量的70%以上,甚至达到85%,在后几个处理周期中试样的密度增量有限。

由图4可见,同种织物结构的试样,使用改质沥青尤其是改质1#和改质2#时,在第2~4周期的试样密度要高于使用中温沥青,但六次碳化后使用不同沥青的试样密度已非常趋近。较为突出的是,使用改质1#的首次密度增量要明显高于其他沥青。这些结果和不同浸渍剂与残碳率的关系有类似之处,但同残碳率相比密度对浸渍剂类型和织物结构的变化更为敏感,从而提高了浸渍剂在织物致密化过程中的贡献的可分辨性。

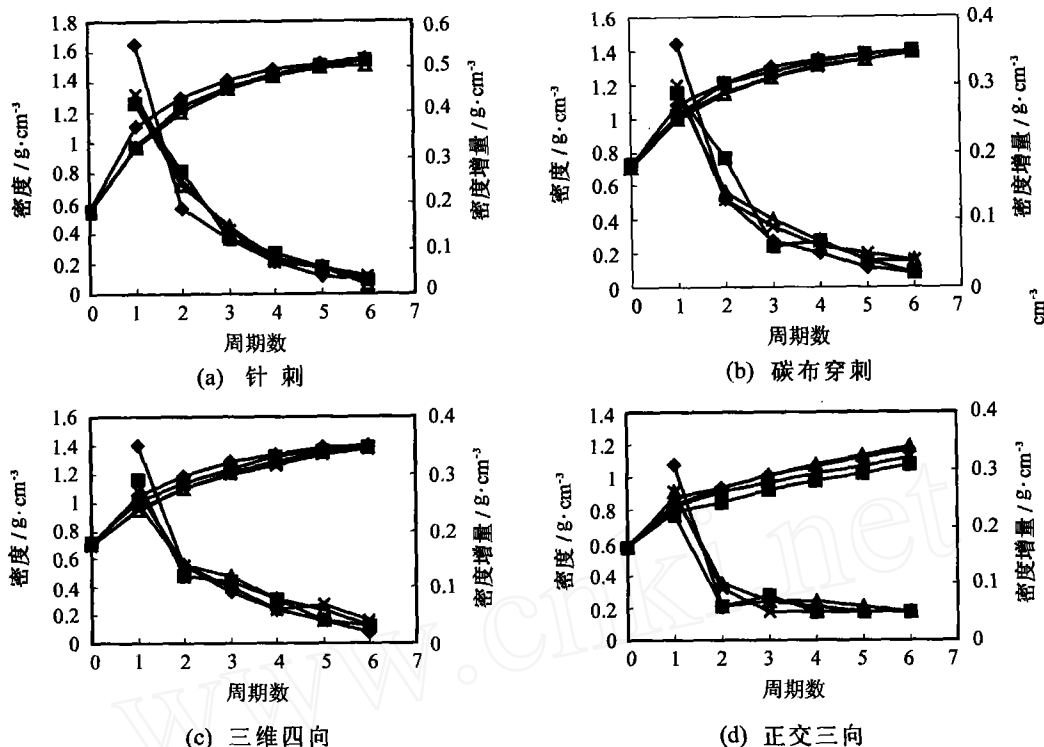


图4 四种结构试样的不同浸渍剂沥青密度和密度增量对比

Fig.4 Parameters of various impregnated pitches with four fabrics

◆改质 1#; ■改质 2#; ▲改质 3#; ×中温沥青。

需要指出的是,与织物结构相比,浸渍剂对致密化效果的影响要弱,且有些数据的分辨性较差。对此,如果更多地注意到改质沥青和中温沥青各项性能指标的差异以及必然会对织物的浸渍-碳化过程所产生的影响,也许要归结为本实验在试样尺寸、浸渍-碳化条件和试样分析等方面存在着局限,对试验结果的可分辨性造成了负面影响。C/C 复合材料的致密化效果在传统液相浸渍工艺中,影响因素有两方面:浸渍工序和碳化工序。从前面的分析来看,造成致密化效率低下的直接原因是碳化中浸渍剂的流淌,使得浸入织物的沥青实际只有较少部分形成基体碳。因而,提高沥青液相工艺致密化效率的关键是改进原料和工艺以减少碳化中浸渍剂的流淌。

3.3 石墨化处理及验证试验

试样经六次致密化循环后进行 2 300℃ 石墨化处理,经处理后试样再进行浸渍-碳化实验,试样的增密度为 $0.12 \text{ g}/\text{cm}^3 \sim 0.16 \text{ g}/\text{cm}^3$,明显高于石墨化前的后两个周期的密度增量(仅为 $0.02 \text{ g}/\text{cm}^3 \sim 0.06 \text{ g}/\text{cm}^3$)。可见及早进行石墨化处理,有利于提

高致密化效率,减少致密化循环周期。

在进一步的验证试验中,采用大尺寸针刺织物(边长 75 mm,高 145 mm 左右八角棱柱),改质沥青浸渍剂。试样经四次低压浸渍-常压碳化处理,密度超过 $1.6 \text{ g}/\text{cm}^3$,效果与采用中温沥青(密度 $1.3 \text{ g}/\text{cm}^3 \sim 1.4 \text{ g}/\text{cm}^3$)相比,有明显的提高。由此可见,在液相法中,性能优良的改质沥青浸渍剂的正确使用对其能否发挥应有的作用影响很大。换句话说,只有在特定的条件下,改质沥青浸渍剂才能更好的体现出其优势。

4 结论

(1) 同中温沥青相比,改质沥青浸渍剂的特性组分含量(主要是喹啉不溶物和 β -树脂)、结焦值、以及化学组成(C/H)都呈现出有利于增强 C/C 复合材料致密化效果的变化。浸渍-碳化试验的结果也与之基本吻合。采用改质沥青浸渍剂,四次常压碳化,密度达到 $1.6 \text{ g}/\text{cm}^3$,明显优于中温沥青。

(2) 织物结构对 C/C 复合材料的致密化效果有着显著的影响。从残碳率、密度和密度增量等指标看,

(下转第 57 页)

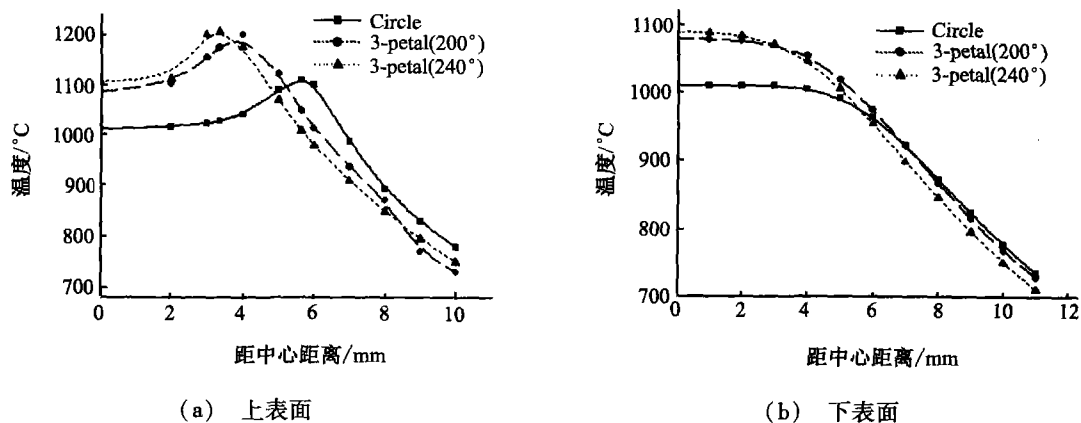


图7 上下表面温度变化曲线
Fig.7 Temperature change curves of the top surface and undersurface

从图7可以看出,三瓣梅花形的扫描轨迹比圆形的扫描轨迹在相同时间内,能使圆板中心位置达到更高的温度,但它们在圆板中心附近形成的均匀温度场范围较小,使得毛细管周围温度均匀性相对较差,对钎料的熔化和填满缝隙会产生一定影响。而圆心角不同的两个三瓣梅花轨迹扫描得到的温度分布差别不大。花瓣圆心角增大,工件表面中心温度变大,但在圆板中心区的温度均匀性变差,毛细管周围温度变化范围增大。

5 结论

(1)通过有限元模拟得到的计算结果与工艺试验结果有较好的一致性,证明本文利用 ANSYS 软件所建立的三维钎焊温度场分析模型是合理的。

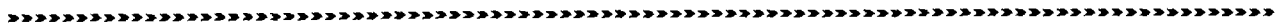
(2)计算表明,通过真空电子束扫描加热的方式可以获得钎焊所需要的局部均匀的温度场,有利于钎料的熔化并填满接头间隙。

(3)不同的电子束扫描轨迹对钎焊温度场有一定影响,三瓣梅花形扫描路径在相同条件下能使工件中心区具有较高的温度,但温度分布的均匀性不如圆形轨迹下的温度分布好。

参考文献

- 1 王天泉. 电阻炉设计. 北京:航空工业出版社, 2000:9~38
- 2 邹僖 主编. 钎焊. 北京:机械工业出版社,1988:79~81
- 3 刘江龙,邹至荣,苏宝容. 高能束热处理. 北京:机械工业出版社,1997:58~80
- 4 Jeon Min Kyu, Kim Weon Bae. A study on heat flow and temperature monitoring in the laser brazing of a pin-to-plate joint. *Journal of Materials Processing Technology*,1998;82:53~60
- 5 Dave V R, Carpenter R W. Precision laser brazing utilizing nonimaging optical concentration. *Welding research Supplement*, 2001;(6):142~147

(编辑 任涛)



(上接第32页)

在本实验设定的范围内,针刺结构织物的致密化效果较其它结构表现出了明显优势;碳布穿刺织物和三维四向织物的致密化效果较为接近;正交三向结构织物的致密化效果较差。

(3)实验及分析表明造成传统沥青液相工艺效率低下的直接原因是碳化时沥青的流淌。

(4)试样经石墨化后,再次进行浸渍-碳化,致密化效率可大幅提高。

参考文献

- 1 Fitzer E, Manacha L M. Carbon reinforcements & Carbon/Carbon composites. Springer-Verlag Berlin Heidelberg New York,1998:311~355
- 2 贺福,王茂章. 碳纤维及其复合材料. 北京:科学出版社,1995:201
- 3 许斌,潘立慧. 碳材料用煤沥青的制备、性能与应用. 武汉:湖北科学技术出版社,2002:94
- 4 Guillén M D, Iglesias M J, Domínguez A, Blanco C G. Semi quantitative FTIR analysis of a coal tar pitch and its extracts and residues in several organic solvents. *Energy & Fuels*,1992;(6):518
- 5 王俊山等. 影响碳/碳复合材料常压碳化致密化效果因素研究. *宇航材料工艺*,2001;31(6):40

(编辑 任涛)