

模压工艺制备短纤维增强 C/C 复合材料的研究

郭领军 李贺军 李克智 张秀莲 张守阳

(西北工业大学碳/碳复合材料省级工程技术研究中心, 西安 710072)

文 摘 以模压工艺为主线, 综述了短纤维增强 C/C 复合材料的制备、工艺特点及其组织和性能; 介绍了国内外不连续纤维增强 C/C 复合材料性能的研究现状; 提出了发展我国短纤维增强 C/C 复合材料急需解决的技术难题。

关键词 C/C 复合材料, 短碳纤维, 模压工艺, 性能, 显微组织

Study on Short Carbon Fiber Reinforced C/C Composites Fabricated with Molding Technique

Guo Lingjun Li Hejun Li Kezhi Zhang Xiulian Zhang Shouyang

(C/C Composites Technology Research Center, Northwestern Polytechnical University, Xi'an 710072)

Abstract The preparation technique, microstructure and properties of short carbon fiber reinforced C/C composites (SCFRC) fabricated with molding technique are summarized. Present situation of property research on SCFRC materials is introduced at home and abroad, and some problems in dire need to be solved are presented in the development of domestic SCFRC materials.

Key words C/C composite, Short carbon fiber, Molding technique, Property, Microstructure

1 前言

C/C 复合材料具有高比强、耐高温、抗烧蚀、抗热震、耐磨损等一系列优异的性能, 在航空、航天等领域具有广阔的应用前景^[1-3]。按照碳纤维的使用形式, C/C 复合材料一般可分为连续纤维增强和不连续纤维增强两大类。前者性能十分优越, 近几十年来发展很快, 但由于它总是首先从单向、织物和多向碳纤维出发来制备的^[4], 因而其工艺复杂、周期长、成本高, 严重地制约了其进一步的推广和应用; 后者是以不连续纤维为增强体制备的 C/C 复合材料, 因其性能不如前者, 因而未受到世界各国的广泛重视, 但它对碳纤维的要求低^[5], 制备工艺简单, 工艺调整便利, 使得制备成本较前者明显降低, 应用范围更加广阔^[6]。

根据制备时碳纤维的状态, 可将不连续碳纤维分为碳毡和短碳纤维 (SCF), 而 SCF 又可分为短切碳纤维和磨碎碳纤维。碳毡增强的 C/C 复合材料喉衬已经在东方红二号、亚洲二号、回声二号通信卫星和风云二号气象卫星上得到了应用, 并取得了圆满成功^[7]。碳毡已经成型, 碳毡增强 C/C 复合材料的制备工艺与连续纤维增强 C/C 复合材料的致密化工艺基本相同, 如沥青或树脂浸渍 - 碳化工工艺^[8]、CVI 工艺^[9,10] 或 CVI 工艺加浸渍 - 碳化工工艺^[7,11,12] 等。因短碳纤维是散乱的, 所以首先必须模压成型, 制成预制体或制品, 而后根据实际情况再决定是否进行致密化处理、石墨化处理或改性处理等。下面就模压工艺制备短纤维增强 C/C 复合材料的研究作一评述。

收稿日期: 2004 - 06 - 17

郭领军, 1963 年出生, 副教授, 主要从事铸造技术和复合材料的研究工作

宇航材料工艺 2004 年 第 6 期

— 11 —

2 短纤维增强 C/C 复合材料的制备、特点及性能

2.1 常规模压工艺

常规模压工艺具有制品外观质量好,装备简单、工艺控制便利、易实现机械化和自动化等优点^[12]。根据模压温度的高低,常规模压工艺可分为热模压和冷模压两种。常规模压工艺制备的生坯必须经过漫长的加热焙烧处理或碳化处理才能变成有用的碳制品^[13],且在加热升温的过程中,生坯不仅要变软,而且生坯孔隙中的粘结剂(如液态沥青)也要重新分布,由此可导致生坯发生明显的变形或膨胀;此外,模压工艺还存在着显著的弹性回涨效应,而较大的弹性回涨又易于造成生坯内部分层或外观裂缝等缺陷,结果造成模压工艺制备的焙烧制品的废品率较高、体积密度较小。为了进一步提高焙烧制品的体积密度,就需要反复对其进行致密化处理(如浸渍-碳化工艺或 CVI 渗透工艺等),从而造成后续工艺的成本明显增大。

2.1.1 热模压工艺

沈曾民课题组^[14]采用热模压成型工艺,将 60% (质量分数,下同)短切 PAN 基碳纤维和 40% 改性煤焦油沥青的混和物模压成型,制成了密度为 1.48 g/cm³ 的 C/C 复合材料生坯,其中模压温度为 310℃ ~ 350℃,压力为 10 MPa。碳化后该样品的密度为 1.13 g/cm³,随后对此样品进行了 4 个循环的沥青浸渍-碳化处理。用此工艺制备的 C/C 复合材料的密度及其力学性能见表 1。由表 1 可见,尽管短切碳纤维的加入量高达 60%,但 C/C 复合材料的孔隙率较大、密度较低,加之碳纤维在基体材料中的分布不一定均匀,从而致使 C/C 复合材料的力学性能,特别是弯曲强度很低。

表 1 C/C 复合材料的密度对其力学性能的影响
Tab. 1 Effect of the density of C/C composites on their mechanical properties

密度/g·cm ⁻³	压缩强度/MPa	弯曲强度/MPa
1.13	35.5	10.0
1.38	49.5	11.2
1.49	72.0	12.7
1.56	88.0	14.0
1.58	100.0	17.0

文献[15]采用热模压工艺和浸渍-碳化工艺制备出了 C/C 复合摩擦材料,其工艺过程是:将短切碳纤维与酚醛树脂热模压成型;然后在低温碳化区加压碳化,并反复用软化点为 76℃ 的沥青进行浸渍-碳化处理;当最终达到所要求的密度后,再在 1 800℃ 进行高温处理。对按此工艺制备的密度为 1.70 g/cm³ 的 C/C 复合材料,进行了模拟刹车试验,结果表明:(1)经过 24 次高速运行刹车后,其平均摩擦系数 μ 值为 0.26;(2)将此材料浸水 24 h 后,再进行刹车模拟试验,首次刹车时摩擦系数 μ 值降至 0.16,在第二次刹车时 μ 值又重新上升;(3)当热处理温度区间为 1 500℃ ~ 1 800℃ 时,复合材料的摩擦系数适中,磨损量最小。

邹林华等人^[16]采用热模压成型、CVI 沉积、树脂浸渍-碳化等复合工艺制备出了短切碳纤维增强的 C/C 复合材料,并就不同试样的物理性能进行了测试(表 2)。结果表明:随石墨化温度的升高,C/C 复合材料的热导率增大到一定程度后,趋于稳定。碳纤维趋向占优势,平行方向的热导率约是垂直方向的 3 倍。

表 2 C/C 复合材料的物理性能

Tab. 2 Physical properties of C/C composites

石墨化温度 ¹⁾ /℃	密度 /g·cm ⁻³	比热容 /J·(kg·K) ⁻¹ ·W ⁻¹ ·(m·K) ⁻¹	热导率 /cm ² ·s ⁻¹	热扩散率 /cm ² ·s ⁻¹	平均石墨 化度/%
2 200 // ⊥	1.85	711.76	147 49	1.12 0.37	18.3
2 500 // ⊥	1.85	711.76	184 64	1.40 0.49	28.6
2 700 // ⊥	1.85	711.76	182 70	1.38 0.53	35.6

注:1) //或⊥是指测量时温度梯度的方向与试样中多半碳纤维的方向平行或垂直。

Buchman Alisa 等人^[17]首先将 5% 基体前驱体聚酰亚胺树脂涂覆在石墨颗粒和 15% 的 PAN 基短碳纤维(直径 7 μm、长度 2 mm)的表面上,然后借助热模压成型工艺制备出了 C/C 复合材料,其中模压温度 250℃ ~ 350℃、模压压力 70 MPa ~ 87 MPa、热压时间 1 h。用此工艺制备的 C/C 复合材料的最佳性能见表 3。

宇航材料工艺 2004 年 第 6 期

表3 C/C复合材料的性能
Tab.3 Properties of C/C composites

密度 /g·cm ⁻³	孔隙率 /%	显微硬度 (HK25)	弯曲强度 /MPa	CTE /10 ⁻⁶ K ⁻¹
1.96	10.7	41.7	42.3	±1

2.1.2 冷模压工艺

宋进仁等人^[18]采用冷模压工艺制备了短切碳纤维增强 C/C 复合材料,其主要工艺路线为:(1)用浓硝酸对碳纤维进行表面处理;(2)将质量配比为 2:1 的石油焦颗粒和煤焦油沥青放入球磨机中,球磨混合 10h;(3)将质量分数为 10% 的短切 PAN 基碳纤维(8 mm~10 mm)与混合粉末初步混合,再在混炼机上混合均匀;(4)将混合好的原料在压机上冷模压成型,压力为 100 MPa,保压时间为 10 min。实验结果表明:随碳纤维表面处理时间的延长(0 min→60 min)和温度的升高(60℃→90℃),样品的弯曲强度逐渐增加,且在同等条件下,弯曲强度石墨化后稍大于碳化样品。虽然对短碳纤维用浓硝酸进行了表面处理,但由于在各种原料的均匀化过程中,碳纤维的原始长度不可避免要受到损伤,所以用此方法制备的 C/C 复合材料的力学性能仍较低(最大弯曲强度为 29 MPa)。

2.2 高温模压工艺

高温模压工艺是由常规模压工艺演化而来的一种快速成型技术,其技术的核心就是在模压成型的基础上,通过进一步提高最终模压温度来实现压坯

中粘结剂沥青在加压条件下的碳化或石墨化过程,从而有效地抑制了粘结剂沥青中挥发分在碳化时的逸出,明显提高了碳制品的密度、高温模压工艺的优点是碳制品的制备周期短、密度高。但由于此工艺的最终模压温度高达 900℃ 以上,结果导致在制备沥青基碳复合材料时,明显存在着以下不足^[19-21]:(1)需要特殊的加热装置(低电压、大电流加热系统);(2)为了防止碳质原料和模具的氧化,需要一套真空系统或惰性气体保护系统;(3)模具材料只能选用石墨,因而模具的使用寿命较短;(4)由于石墨压头兼具通电电极的作用,因而模压压力较低(小于 30 MPa),由此限制了碳制品密度的进一步提高;(5)由于该工艺是利用碳原料本身的导电性来实施对压坯的加热,因而工艺的适应性较差;(6)装备投资大,难以实现产业化。

中国航天科技集团公司向阳公司^[19]和中国科学院山西煤碳化学研究所^[5]将混匀的 PAN 基短碳纤维(长度为 6 mm~10 mm)、石油焦粉(粒度小于 10 μm)和煤焦油沥青(软化点约为 176℃)装入石墨模具中,并利用高温模压工艺,即加压成型、焙烧处理和石墨化一体化的工艺制备 C/C 复合材料(其制品的外径、内径和高度分别为 Φ127 mm、Φ36 mm 和 20 mm),其中最终模压温度为 2 200℃~2 600℃,最终模压压力为 25 MPa。用此工艺制备的短切碳纤维增强 C/C 复合材料的性能见表 4 和表 5。

表4 C/C复合材料的基本性能
Tab.4 Basic properties of C/C composites

文 献	主要原料组成/%(质量分数)			密度/g·cm ⁻³	显气孔率/%	压缩强度/MPa	弯曲强度/MPa
	SCF	沥青	石油焦				
[5]	10	15~30	余量	1.88~1.79	12.6~14.1	33.9~60.2	18.3~33.5
[19]	30	34	36	1.80	11	38.5	42

表5 C/C复合材料的其它性能^[19]
Tab.5 Other properties of C/C composites

SCF 的原始长度 /mm	弯曲模量 /GPa	剪切强度 /MPa	CTE /10 ⁻⁶ K ⁻¹	热扩散率 /cm ² ·s ⁻¹	热导率 /W·(m·K) ⁻¹
6	1.34	4.33	≤1	0.06~0.30	8~16

蔡大勇等人^[20]曾用此工艺,即加压焙烧法制备出了纤维体积分数(V_f)从2%~11.8%的C/C复合材料,最终模压温度为900℃;并加工了若干尺寸为40 mm×10 mm×5 mm,跨距为35 mm的弯曲试样。测试结果表明:随短切碳纤维 V_f 的增加,C/C复合材料的弯曲强度从18 MPa开始逐渐升高,并在 V_f 为8.3%时达到最高值24 MPa,之后急剧下降到 V_f 为11.8%时的12.5 MPa。

2.3 模压半碳化成型工艺

用模压工艺制备短纤维增强C/C复合材料时,常规模压工艺具有制品密度低、后续致密化成本高的缺点,而高温模压工艺则具有装备投资大、工艺的实用化和适用性不好的弊端。为此西北工业大学结合二者的优点,开发了一种新型的模压半碳化成型工艺^[21],它是指粘结剂沥青等混合料在模压成型的同时,随着模压温度的升高,压坯中的粘结剂沥青在模具内一并完成包裹浸渗和半碳化的一种工艺。采用此工艺和金属模具,可成功制备出密度高达1.80 g/cm³的短切碳纤维增强的C/C复合材料(制品尺寸为Φ120 mm×20 mm)。本工艺的特点是:(1)模压压力高(60 MPa~250 MPa),最终模压温度高(550℃~750℃);(2)装备简单,模具寿命长,生产成本低;(3)碳制品密度大,力学性能好。

3 短纤维增强C/C复合材料的组织结构

C/C复合材料的组织结构与所用的原材料和制备工艺有密切的关系^[22]。在短碳纤维复合材料中,为了提高密度、降低成本,常常需要加入一些焦炭颗粒等填料,因而其增强体除了短碳纤维外,还有颗粒增强体^[5,17,19]。

在短碳纤维增强沥青基碳复合材料的制备过程中,位于增强体相(如碳纤维)之间的粘接剂沥青或树脂在碳化后,形成了一个连续的基体相,从而将各种增强体相粘接成一个整体。粘接剂含量越大,碳纤维上附着的物质越多,这说明碳纤维与基体碳之间的界面结合强度也越大^[5,18]。对用酚醛树脂和沥青浸渍制备的C/C复合材料而言^[15],在经过1800℃的高温处理后,材料中已有石墨结构(由沥青碳进化而来)出现,其 d_{002} 值为0.336 nm。SEM观察表明:沥青碳质中间相球体有进一步融并、并向半焦转化的趋势,而玻璃碳的卷状结构有所减少。在通过CVI沉积和树脂浸渍制备的C/C复合材料^[16]中,主要存在三种相组织:树脂碳、碳纤维和热

解碳,由于三种相组织都较难石墨化,且难易程度不一,使材料的石墨化度较低,材质不均匀,导致材料的热导率和热扩散率均不高。

在短纤维增强的C/C复合材料中,碳纤维的分布是杂乱无序的^[17],故与连续纤维增强的C/C复合材料相比,前者的力学性能和理化性能基本上是各向同性的。但由于在利用模压工艺制备C/C复合材料时,混合料中的短碳纤维不可避免的要发生不同程度的定向,致使复合材料中垂直于模压压力方向的碳纤维的趋向占优势^[16],由此造成C/C复合材料的性能在垂直和平行于模压压力的方向上也存在着一定的差异^[19]。

研究表明^[21],由于碳纤维直径太细(一般为8 μm左右),而且横向受剪时极易折断,故用模压工艺制备C/C复合材料时,在各种应力的作用下短纤维常常发生轴向折断和弯曲;且压力越大,焦炭颗粒或其它固体颗粒的棱角越多,SCF的折断就越严重;SCF的原始长度长,其在复合材料中的长度保持率就低。此外短纤维在基体材料中也常常存在着分布不均的现象^[23],由此使得C/C复合材料中短纤维的增强效应未能得到充分的发挥。

4 国外研究现状

关于国外不连续纤维增强C/C复合材料的研究和开发,检索到的主要是一些专利性的报道^[24,25]和有关的性能数据^[26,27],见表6。为了便于比较,表6也列出了我国不连续纤维增强C/C复合材料的性能数据。由表1、表3、表4和表6可见,就拉伸强度和弯曲强度而言,我国与外国仍存在很大差距。

表6 国内外不连续纤维增强C/C复合材料的性能数据¹⁾

Tab.6 Properties of Short carbon fiber reinforced C/C composite at home and abroad

国名	密度 /g·cm ⁻³	拉伸强度 /MPa	压缩强度 /MPa	弯曲强度 /MPa	热导率 /W·(m·K) ⁻¹
日本 ^[25]	≥1.8	≥85	-	-	≥100
法国 ^[26,27]	1.6~1.8	35~55	80~100	50~100	10~20
俄罗斯 ^[27]	1.85~1.88	48	//95, ⊥159	//118, ⊥108	//133, ⊥66
中国 ^[7,3]	1.80~1.85	13.6~36.1	100.9~105.8	25~60	84~105

注:1) //或⊥是指加载方向与试样中大半碳纤维的趋向平行或垂直;2)法国是测试平行方向;3)中国的碳毡体积分数为10%。

5 结束语

低成本、高性能、多用途一直是高性能C/C复宇航材料工艺 2004年 第6期

合材料发展的主要方向,对短纤维增强 C/C 复合材料而言,情况也是如此。在制备时,由于 SCF 在基体材料中的均匀分布和损伤问题始终没有得到很好的解决,从而造成短纤维增强 C/C 复合材料的力学性能不高。所以,要提高短纤维增强 C/C 复合材料的性价比,急需加强以下几个方面的研究:(1)短碳纤维与粘结剂和其它原料的均匀化技术;(2)在制备 C/C 复合材料时短纤维损伤最小化技术;(3)采用普通设备和简单工装制备高密度碳制品的成型方法。

参考文献

- 1 Hou Xianghui, Li Hejun, Shen Jian et al. Effects of microstructure on the internal friction of carbon-carbon composites. *Materials Science and Engineering*, 2000;A286(2):250~256
- 2 Rellick G S. One step densification of carbon-carbon composite: Is it feasible? Ext. In: Abst. 23rd Biennial conference on carbon. America Carbon Society, Penn State, 1997: 458~459
- 3 Luo Ruiying, Yang Caili, Cheng Jiwei. Effect of perform architecture on the mechanical properties of 2D C/C composites prepared using rapid directional diffused CVI process. *Carbon*, 2002;40(11):221~228
- 4 Chellappa Vellketesh, Jang Bor Z. Development of short carbon fiber/carbon matrix composites. In: Proceedings of the 26th international SAMPE technical conference, Atlanta, USA, 1994:491~498
- 5 卫建军,宋进仁,刘朗. 粘接剂含量对短碳纤维增强炭基复合材料性能的影响. *炭素技术*, 1997;(4):25~27
- 6 Crandall Robert A. Two cycle 60 degree V6 and 90 degree V4 internal combustion engine. United State Patent: US6135070, 2000
- 7 苏君明. 整体毡 C/C 喉衬的研制与应用. *新型炭材料*, 1997;12(4):46~49
- 8 郭金贵(译). 煤焦油沥青对炭/炭复合材料成型和性能的影响. *新型炭材料*, 1997;12(2):45~46
- 9 方勋华,黄启忠,刘根山. 纤维体积含量对炭/炭复合材料性能的影响. *炭素*, 2001;(3):3~6
- 10 Chen Tengfei, Liao Jiqiao, Liu Genshan et al. Effects of needle-punched felt structure on the mechanical properties of carbon/carbon composites. *Carbon*, 2003;41(5):993~999
- 11 韩杰才,赵枫,顾震隆. 碳毡/碳复合材料的组织与高温退火. *宇航材料工艺*, 1991;21(2):36~40
- 12 黄幼文. 碳毡 C/C 复合材料的研制. *宇航材料工艺*, 1990;20(5):21~24
- 13 杨国华. 碳素材料(上册). 北京:中国物资出版社, 1999:8~13, 68~93
- 14 沈曾民,迟伟东,赵莉等. 模压法制备 C/C 复合材料的研究. *新型炭材料*, 1999;14(3):37~42
- 15 周玲,姜稚清,华渊. 碳/碳复合摩擦材料的研制. 见:中国材料研究学会,材料设计与加工(2),96 中国材料研讨会论文集 II, 北京:化学工业出版社, 1997:193~196
- 16 邹林华,黄伯云,黄启忠等. C/C 复合材料导热系数的研究. 见:中国材料研究学会. 材料设计与加工(2),96 中国材料研讨会论文集 II, 北京:化学工业出版社, 1997: 259~262
- 17 Buchman Alisa, Bryant Robert G. Molded carbon-carbon composites based on microcomposite technology. *Applied Composite Materials*, 1999; 6(5):309~326
- 18 卫建军,宋进仁,刘朗. 碳纤维表面处理对短碳纤维增强炭基复合材料强度的影响. *炭素技术*, 1999;(2):24~27
- 19 霍宇凝. 超高温模压碳/碳复合材料制备与性能的研究. 中国航天工业总公司第四研究院硕士论文. 1997
- 20 蔡大勇,李东春. 纤维含量对 C/C 复合材料力学性能的影响. *炭素技术*, 2001;(1):16~18
- 21 郭领军. MSCT 工艺制备沥青基碳复合材料的研究. 西安:西北工业大学博士论文, 2004:140~141
- 22 Buckley J D, Edie D D. Carbon-carbon materials and composites. New Jersey: Noyes Publications, 1993:1280
- 23 郭领军,李贺军,李克智. 短碳纤维复合材料中纤维均匀化技术的研究现状. *兵器材料科学与工程*, 2003;26(6):50~53
- 24 Kula Akimitsu. Short carbon fiber reinforced oxidation resistant carbon composite material and its production. Japan Patent: 060 488 33A
- 25 Kawamata Yutaka. Carbon fiber reinforced carbon composite material, its production and sliding material using the same. Japan Patent:061 160 32A
- 26 扬国华. 碳素材料(下册). 北京:中国物资出版社, 1999:140~145
- 27 冯志荣,黄启忠,邹志强. 俄罗斯航空刹车用 C/C 复合材料的研究现状. *炭素技术*, 1999;(5):37~39

(编辑 吴坚)