

# 无纬碳布增强针刺毡 C/C 复合材料性能的研究

张宏波 姜召阳 孙陈诚 王俊山 胡子君

(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** 比较了几种不同工艺制备的针刺毡 C/C 复合材料。对针刺碳毡织物首先进行预增密处理,得到初始密度和碳纤维含量较高的坯料,然后用树脂浸渍法进一步致密化。研究表明,用该方法制备的 C/C 复合材料比未经预处理的试样,拉伸强度提高 39%,压缩强度提高 14%,层间剪切强度提高 36%。通过 SEM 观察和常温力学性能的测试,分析表明工艺的改进是强度提高的主要原因。

**关键词** C/C 复合材料,化学气相渗透,树脂浸渍

## Advanced Process of Carbon/Carbon Composite With Spiked Felt

Zhang Hongbo Jiang Zhaoyang Sun Chencheng Wang Junshan Hu Zijun

(National Key Laboratory of Advanced Functional Composite Materials, Aerospace Research Institute of Materials and Processing Technology, Beijing 100076)

**Abstract** In this paper, several processes for preparing C/C composites are compared. Spiked carbon-felts are prepared firstly with a pre-densified process in order to enhance primal density and carbon fiber content of the preforms. And then the preforms are densified by resin impregnating. The results show that the tensile strength is increased by 39%, compressive strength is increased by 14%, the interlaminar shear strength is increased by 36%. The mechanical properties are mensurated, and the fracture morphologies of composites are observed by means of SEM. The mechanism of strength improvement is analysed.

**Key words** Carbon/Carbon composite, CVI, Resin impregnating

### 1 前言

C/C 复合材料有多种增强结构,如 2D 碳布叠层、2.5D 编织结构、3D 正交编织和多向编织结构,此外还有短纤维增强的碳毡结构等,这些增强结构各有优缺点<sup>[1~2]</sup>。碳布叠层的二维 C/C 复合材料层间强度低,工艺过程中极易开裂是它的致命弱点。而多向增强织物,除了成本昂贵之外,内部孔隙过大,且分布不均匀,也造成材料局部的各向异性以及性能的不稳定<sup>[3]</sup>。相比之下,直拉无纬碳布增强针刺碳毡(针刺毡)是较为理想的增强结构形式。因为在碳毡内部有交替垂直铺层的直拉碳纤维,可以大大提高材料  $x$ - $y$  方向的力学性能,而通过对铺层之间碳纤维毡的  $z$  向针刺,形成贯通各层的  $z$  向纤维束,提高了材料的层间强度<sup>[4~5]</sup>。另外,这种织物的制造工艺简单,成本低廉。

无纬碳布增强针刺毡 C/C 复合材料的成型工艺一般是通过浸渍碳前驱体/炭化增密或化学气相渗透(CVI)增密。本文对针刺毡 C/C 复合材料的多种制备工艺进行试验研究,对不同制备工艺得到的材料增密效率、力学性能进行分析比较。

### 2 工艺试验过程

#### 2.1 针刺毡预制体

实验所用的碳纤维预制体是无纬碳布增强的针刺毡预制体。短纤维经气流吹散、沉降,制成一定厚度的碳纤维网胎,然后将网胎和无纬碳布交替垂直铺层,并进行  $z$  向针刺制得。

#### 2.2 C/C 复合材料制备工艺

实验使用相同的碳纤维预制体,经过不同工艺进行致密化。将原料分为四组,分别标记为试样 A、B、C、D,前三组试样 A、B、C 用树脂浸渍/炭化工艺致密

收稿日期:2005-10-23

作者简介:张宏波,1978 年出生,工程师,主要从事非烧蚀防/隔热材料的研究工作

化,其中试样 A 和 B 在第一次致密化循环中经过预增密处理,得到纤维含量较高的坯体;而试样 D 用 CVI 工艺致密化。

### 2.2.1 树脂浸渍法

将坯体真空浸渍酚醛树脂,在热压罐中等静压低温固化成型为碳树脂板,然后进行多次树脂浸渍、炭化和高温处理的致密化循环,直至达到预期的密度,制得 C/C 复合材料试样。工艺流程如图 1 所示。

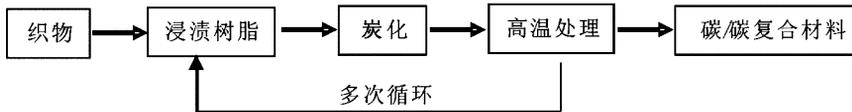


图 1 树脂浸渍法流程图

Fig 1 Preparation process for resin impregnation method

### 2.2.2 CVI 法

将织物置于气相沉积炉内,通入丙烷气体进行化学气相渗透,在织物骨架内部沉积基体碳。为了尽快

达到预期的密度,需要若干次机械加工去皮和高温开孔处理,工艺流程见图 2。

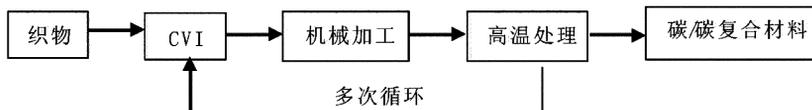


图 2 CVI 法流程图

Fig 2 Preparation process for CVI method

## 3 结果及讨论

### 3.1 致密化效率分析

试样 A、B、C 以树脂浸渍法制备,由于试样 A、B 经过特殊的预增密处理,使材料的纤维体积分数增加

了一倍左右,坯体的密度明显增加,与试样 C 相比高出 25% (表 1)。所有试样经过多次树脂浸渍、炭化循环,其密度达到  $1.5 \text{ g/cm}^3$  左右。各试样致密化过程如图 3 所示。

表 1 试样预处理前后状态变化

Tab 1 Change of specimens before and after pretreatment

试样	预处理前				预处理后			
	体积 / $\text{cm}^3$	质量 / g	密度 / $\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$	纤维体积分数 / %	体积 / $\text{cm}^3$	质量 / g	密度 / $\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$	纤维体积分数 / %
A	2127.1	950.4	0.446	25.4	1145.7	1189.4	1.039	47.1
B	2094.3	957.4	0.456	25.9	1194.4	1198.6	1.004	45.5
C	2083.1	947.0	0.454	25.8	2001.1	1601.2	0.800	26.9

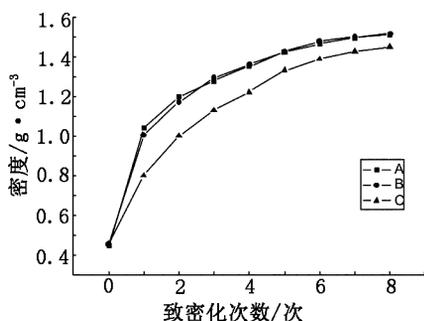


图 3 试样致密化过程曲线

Fig 3 Curves of density-deposition times for C/C composites

由图 3 可以看到未经预增密处理的试样 C 密度小,纤维含量低,经过相同的致密化周期后密度始终比其他试样低,最终密度只有  $1.45 \text{ g/cm}^3$ ;而试样 A

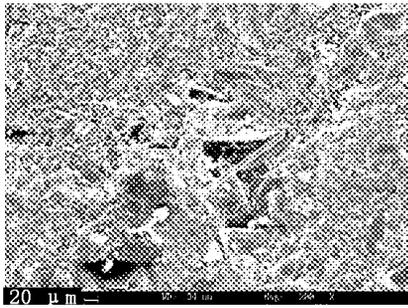
和 B 基本重合,经过 7 次致密化周期后密度都达到  $1.52 \text{ g/cm}^3$ ,说明工艺过程重复性较好。

### 3.2 材料均匀性

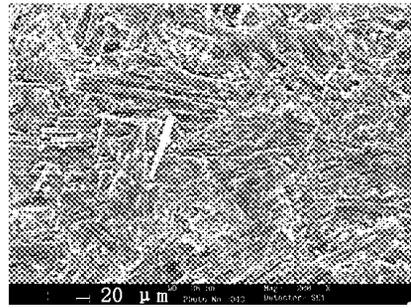
将不同工艺制备的针刺毡 C/C 复合材料试样去除表皮层,制成小试样,利用 SEM 对试样的断口进行观察。

#### 3.2.1 树脂浸渍法制备的 C/C 复合材料

图 4 为浸渍法制得的试样 B、C 的 SEM 照片,试样 C 中存在大量分布不均的孔隙,大的孔隙没有填满基体碳。试样 B 中的纤维分布非常均匀,没有明显的缺陷。对比说明试样 B 经过预增密处理,不仅成倍提高了纤维的体积分数,而且纤维分布也更加均匀,这样织物孔隙大小相对均衡,易于基体碳填满。



(a) 试样 C



(b) 试样 B

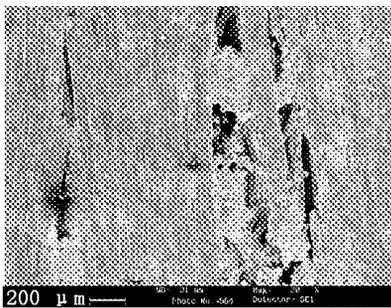
图 4 浸渍法得到的材料表面 SEM 照片

Fig 4 SEM micrographs of specimens with impregnation

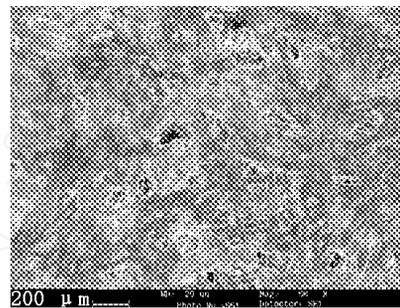
### 3.2.2 CVI法制备的 C/C复合材料

图 5 是不同密度 CVI 材料表面 SEM 照片,可以看出,低密度试样的纤维骨架没有填满,孔隙极多。

当进一步增密使试样密度达到  $1.77 \text{ g/cm}^3$  时,照片中显示仍然存在大量的孔隙缺陷,说明在 CVI 工艺中大的孔隙难以填充。



(a)  $= 1.34 \text{ g/cm}^3$



(b)  $= 1.77 \text{ g/cm}^3$

图 5 CVI 材料表面 SEM 照片

Fig 5 SEM micrographs of specimens with CVI

### 3.3 力学性能分析

将不同工艺制备的试样,加工成力学性能测试试

样,进行性能测试和分析比较。几种材料测试结果见表 2。

表 2 不同试样的力学性能

Tab 2 Mechanical performance of different specimens

试样	密度 $/\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$	拉伸		压缩		层间剪切强度 $/\text{MPa}$
		强度 $/\text{MPa}$	模量 $/\text{GPa}$	强度 $/\text{MPa}$	模量 $/\text{GPa}$	
B	1.52	68.2	47.0	254	47.4	18.0
C	1.45	49.0	30.7	223	27.0	13.2
D	1.77	110	44.6	101	36.1	11.5

对比试样 B、C 的力学性能明显看出,经过预先增密处理的材料,其力学性能全面提高,拉伸强度提高 39%,模量提高 53%,压缩强度提高 14%,模量提高 76%,层间剪切强度提高 36%,达到 18 MPa。性能提高的原因在于,经过预增密处理后,提高了纤维的体积分数和纤维分布的均匀性。另外,经过增密处理的样品,针刺纤维发生变形呈 S 状分布,见图 6。S 形分布的针刺纤维对提高 z 向的强度,改善材料的层间剪切强度发挥了重要的作用。

以 CVI 工艺制备的试样 D,其拉伸强度高于试样 B 和 C,而压缩强度、层剪强度分别比试样 B 降低 151%和 57%。这主要是由于 CVI 工艺中的热解碳是沿着纤维方向沉积生长的,这就等于加大了纤维直径,碳纤维因为径向膨胀系数大,碳纤维表面的沉积碳是筒状的薄壳。纤维抗拉断裂是以纤维拔出形式出现,这种拉断表壳和拔出阻力都不同程度的增加了材料的拉伸强度。正因为 CVI 碳是沿纤维方向生长的,其碳基体具有方向性和不均匀性,碳基体整体性

较差,所以材料的压缩强度降低。

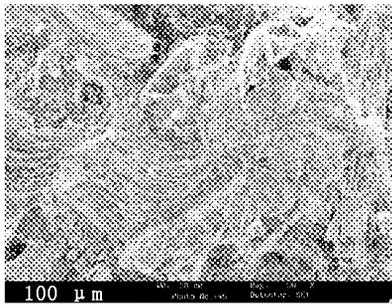


图 6 拉伸试样的断面 SEM 照片

Fig 6 SEM micrographs of specimen

#### 4 结论

通过对几种不同工艺制备的试样微观结构和力学性能的分析 and 比较看出,经过预增密处理的坯料,其初始密度、碳纤维含量显著提高,由此制备的 C/C 复合材料强度明显提高。SEM 的观察结果显示,经预

增密处理的坯料中,孔隙分布趋向均匀化,避免了因过大孔隙的存在,基体碳难以完全填充的弊端。同时也改变了纤维的分布形貌,对提高材料强度发挥了主要作用。

#### 参考文献

- 1 郭正,赵稼祥. 碳/碳复合材料的研究与发展. 宇航材料工艺, 1995; 25(5): 1~7
- 2 Sohn K Y, SotrMn Oh, Lee Jai Young. Failure behavior of carbon/carbon composites prepared by chemical vapor deposition. Carbon, 1998; 26(2): 157~162
- 3 Pollock P B. Tensile failure in 2D carbon/carbon composites. Carbon, 1990; 28(5): 717~732
- 4 Montaudon Fenot M, Christin F et al. Novoltex textures for thermo-structural materials. AIAA-1-848
- 5 Waterbury M C, Dual L T. Determination of fibre volume fractions by optical numeric volume fraction analysis. Journal of Reinforced Plastics and Composites, 1989; 8(2): 636~637

(编辑 任涛)

(上接第 18 页)

中间相沥青基泡沫碳是一种高导热的轻质碳材料,孔隙率 > 80%,且孔隙的 90%以上都为通孔<sup>[12]</sup>,因此泡沫碳在用作热管理材料时,还可以同时在热流方向通入流体,使热量更有效地得到定向输送,如图 3(c)所示。

#### 4 结语

具有定向高导热性能的碳材料同时具有耐高温、耐化学腐蚀、密度小、易加工等优点,是可以应用到未来高超声速飞行器热管理系统中的重要材料;由定向高导热碳材料与高效隔热材料组合形成的定向高导热构件可以大大提高热量在碳材料中传导的各向异性度,因此为高效热管理的实现创造了条件。由定向高导热碳材料构成的热管理部件除了可以应用到高超声速飞行器中,为其提供有效的热防护外,还可以应用到诸如卫星热防护系统、化工设备的热交换设备等需要热管理的领域,因此具有广阔的应用前景。

#### 参考文献

- 1 Krotiuk W J, Crowley C J, Rozzi J C. Propylene loop heat pipe with a lightweight, flexible, deployable radiator. In: AIP Conference Proceedings, 2002; 608: 37~48
- 2 Johnson D C, Palmer J S, Retherford L L. The Lincoln high density radar receiver enclosure: thermal and power systems design. In: Proceedings of the SPIE-the international society for optical engineering, 1999; 3582: 162~167
- 3 Duma A M, Alan M K, Duma C. Analysis of thermal conduction in carbon foams. International Journal of Thermal Sciences, 2004; 43: 689~695

- 4 Berber S, Kwon Y K, Tomnek D. Unusually high thermal conductivity of carbon nanotubes. Physical Review Letters, 2000; 84(20): 4613~4616
- 5 贺福. 碳纤维及其应用技术. 北京:化学工业出版社, 2004: 133
- 6 Klett J, Hardy R, Romine E et al. High-thermal-conductivity, mesophase-pitch-derived carbon foams: effect of precursor on structure and properties. Carbon, 2000; 38: 953~973
- 7 日本炭素材料学会,中国金属学会炭素材料专业委员会编译. 新·炭材料入门. 1999: 120
- 8 Heremans J, Beetz C P. Thermal conductivity and thermopower of vapor-grown graphite fibers. Physical Review B, 1985; 32(4): 1981~1986
- 9 Stevens T. Carbon fiber poised to dominate. Materials Engineering, 1990; 107(8): 35~38
- 10 Adams P M, Katzman H A, Rellick G S et al. Characterization of high thermal conductivity carbon fibers and a self-reinforced graphite panel. Carbon, 1998; 36(3): 233
- 11 Jimbou R, Kodama K, Saidoh M et al. Thermal conductivity and retention characteristics of composites made of boron carbide and carbon fibers with extremely high thermal conductivity for first wall armour. Journal of Nuclear Materials, 1997; 241~243: 1175~1179
- 12 Li T Q, Wang C Y, An B X et al. Preparation of graphitic carbon foam using size-restriction method under atmospheric pressure. Carbon, 2005; 43(9): 2030~2032

(编辑 李洪泉)