

黏胶丝基碳布增强 C/C 复合材料研究

李崇俊 马伯信

(西安航天复合材料研究所, 西安 710025)

文 摘 采用黏胶丝基碳布进行了二维层板 C/C 复合材料研究。和 PAN 基碳布进行对比, 分别从碳纤维微观结构、表面形貌、碳布物理性能、树脂基复合材料炭化过程残余热应力模拟、C/C 复合材料力学和热物理性能表征等方面进行了对比分析和研究。结果表明, 2 200℃ 处理的黏胶丝基碳纤维是非石墨化结构; 纤维横断面呈腰子形, 碳布纬向纱弯曲。黏胶丝基碳纤维的密度仅 1.39 g/cm³; 拉伸模量很低, 约 50 GPa。炭化过程研究表明, 黏胶丝基碳纤维轴向具有持续的正的线膨胀行为, 在炭化初期与酚醛树脂的膨胀行为相一致; 黏胶丝基碳布增强树脂基材料在 800℃ 的面内自由热应变是 PAN 基材料的 1/8; 模拟的炭化过程热应力是 PAN 基材料的 1/60。黏胶丝基 C/C 层板材料的层剪强度高于 PAN 基 C/C 复合材料, 达到 16.2 MPa; 其拉伸强度为 46.6 MPa, 弯曲强度高达 95.5 MPa, 拉伸模量与弯曲模量基本一致, 约 10 GPa。黏胶丝基 C/C 复合材料在 800℃ 的热导率是 6.48 W/(m·K), 与 PAN 基 C/C 复合材料非常接近; 在 800℃ 的线膨胀系数是 2.18 × 10⁻⁶/K, 远高于 PAN 基 C/C 复合材料的 -0.387 × 10⁻⁶/K。总之, 黏胶丝基碳纤维由于其表粗糙度大、碳布纬向纱弯曲、极低的拉伸模量、正的轴向线膨胀系数, 因而 C/C 复合材料层剪强度高, 成型工艺中热应力低, 较 PAN 基碳纤维更适合于研制不分层的二维 C/C 复合材料。

关键词 碳纤维, 黏胶丝基碳纤维, C/C 复合材料, 炭化, 层剪强度

Rayon Based Carbon Fabric Reinforced Carbon/Carbon Composites

Li Chongjun Ma Boxin

(Xi'an Aerospace Composite Materials Institute, Xi'an 710025)

Abstract The two dimensional laminated carbon/carbon composites (C/C) are fabricated with rayon based carbon fabric (RCF) as reinforcements, and the properties, including microstructure, surface morphology, residual thermal stress in carbonization, as well as mechanical and thermophysical performances, are investigated compared with PAN based carbon fabric (PCF). It is found out that the RCF has a kidney-shaped cross section and curved weft yarns in micro-observation, and has a non-graphitic structure even heat treated at 2 200℃. The density of RCF is only 1.39 g/cm³, and has a much lower tensile modulus of 50 GPa over PCF. The studies of carbonization show that RCF has a sustained and positive axial thermal expansion behavior, which is similar to phenolic matrix at less than 450℃. The free thermal strain of RCF reinforced polymer laminates in X - Y plane is 1/8 of that of PCF reinforced composites, and the simulated thermal stress during carbonization is 1/60 of that of PCF based materials. The interlaminar shear stress (ILSS) of RCF based C/C laminates (RCC) is up to 16.2 MPa, higher than that of PCF based C/C materials (PCC). RCC has a tensile strength of 46.6 MPa and a bending strength of 95.5 MPa, while the tensile modulus and bending modulus is approximately the same, about 10 GPa. It is of note that RCC and PCC have a close thermal conductivity of 6.48 W/(m·K) at 800℃. The coefficient of thermal expansion (CTE) in RCC is 2.184 × 10⁻⁶/K at 800℃, much higher than the value of -0.387 2 × 10⁻⁶/K in PCC. It is concluded that RCF has a characteristics of rough surface, curved weft yarns, extreme low tensile modulus and a positive axial CTE, which contributes to a high ILSS and lower residual thermal stress during fabrication processing, and is more suitable to make non-delaminated 2D-C/C composites compared with PCF.

Key words Carbon fiber, Rayon based carbon fiber, Carbon/carbon composites, Carbonization, Interlaminar shear strength

收稿日期: 2006-05-10

作者简介: 李崇俊, 1969 年出生, 博士, 主要从事碳基先进复合材料的研究与开发

1 前言

黏胶丝基碳纤维是第一个商业化的碳纤维^[1-3]。20世纪50年代末期,美国联合碳化物公司,采用黏胶丝作为基体先驱体,制造了世界上第一个具有增强意义的碳纤维,并于1959年商业化,牌号是Thornel^[4-6]。X-射线衍射表明,黏胶丝基碳纤维即使在高温下进行牵伸,碳六角平面也不会形成纤维轴向定向,仍为非石墨化结构^[2,4]。

黏胶丝基碳纤维也被称为赛璐路,在60年代主要作为烧蚀材料,大量用于航天运载器端头帽和喷管喉衬等方面^[1,7-8]。黏胶丝基碳纤维的原料主要是 α -纤维素,其理论含碳量仅44%。因而碳纤维的产率是很低的,仅10%~25%。另一方面,高性能黏胶丝基碳纤维需在石墨化温度范围内牵伸,生产成本高。黏胶丝基碳纤维的低产率、低强度、低模量、具有比PAN基及沥青基碳纤维高的线膨胀系数、工艺成本高等缺点限制了其推广使用。在60年代中后期,日本人和英国人相继发明了由PAN先驱体制造碳纤维技术,并于1966年实现商业化。PAN碳纤维产率高达45%~50%,且仅需要在热稳定处理及炭化时进行牵伸就可制得高性能碳纤维,工艺成本大大降低,随后逐渐取代了黏胶丝基碳纤维^[2,4]。目前,黏胶丝基碳纤维的市场占有率仅5%~10%,主要用于航天飞行器的烧蚀隔热^[1,9-10]。

黏胶丝基碳纤维具有芹菜根的表面,见图1,因而具有高的层间剪切强度(ILSS);同时,由其制作的层板材料厚度方向具有低的热导率,所以黏胶丝基碳纤维主要用作烧蚀隔热材料^[1,10]。

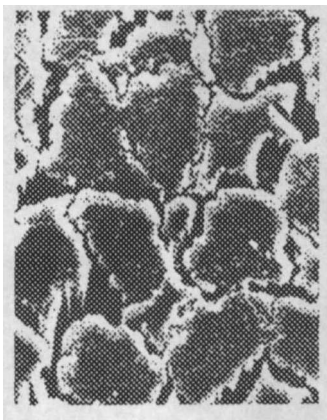


图1 美国黏胶丝基碳纤维横断面照片 3 000 ×

Fig. 1 Cross-section of rayon-based carbon fiber made in the US

美国从1971年开始研制的航天飞机轨道器的鼻锥和机翼前缘的抗氧化二维C/C复合材料,就是采用黏胶丝基碳纤维(Thornel-50)作为增强体的,并于1981年在哥伦比亚号航天飞机上首次飞行成功^[1,5,7]。美国通用黏胶丝基碳纤维及俄罗斯黏胶丝宇航材料工艺 2007年 第2期

基碳纤维的典型性能示于表1^[3-4]。

表1 美国及俄罗斯黏胶丝基碳纤维性能对比
Tab. 1 Comparison of rayon-based carbon fiber made in U. S. and Russia

国家	密度 /g·cm ⁻³	轴向拉伸 强度/MPa	轴向拉伸 模量/GPa	延伸率 /%	轴向线膨胀 系数/10 ⁻⁶ K ⁻¹
美国	1.45~1.55	500~1000	25~40	2.5	3.5
俄罗斯 (Вискум-н)	-	1200~1500	30~60	0.4~0.8	-

本文以固体火箭发动机喷管用烧蚀材料为应用背景,进行了黏胶丝基碳布增强二维C/C复合材料(2D-C/C)的研究;并与PAN基碳布进行对比,分析测试了黏胶丝基碳纤维的微观结构、表面形貌、物理性能等。研究了两种碳布增强材料在炭化过程中的自由热应变,定性地模拟了工艺过程中的热应力的分布。对两种碳布增强C/C复合材料进行了成型工艺、微观结构、性能表征等对比分析和研究。

2 实验

2.1 原材料

PAN基3K碳纤维斜纹布,记为PCF,采用热固性酚醛树脂为黏结剂。

黏胶丝基碳布,其制造工艺过程是采用黏胶丝基预氧丝织布,后经热处理至2 200℃以上,记为RCF。黏结剂为热塑性酚醛树脂。

2.2 制备工艺^[11]

2D-C/C复合材料的制备工艺流程如下:碳布经酚醛树脂浸胶制成预浸料,裁片后按经纬向交替铺层方式,加压固化成型为树脂基复合材料(PMC),厚度为5 mm左右,纤维体积分数为50%~55%,分别记为P-PMC及R-PMC。树脂基预制体经过炭化、热处理、CVI致密化,最后制成2D-C/C复合材料,分别记为PCC及RCC。

2.3 性能分析测试

2.3.1 碳布(碳纤维)分析测试

采用X-射线衍射分别对不同处理温度的PAN基碳纤维及黏胶丝基碳纤维进行了微观结构分析。

通过金相显微镜对PMC中纤维的状态进行了表征。

测试了两种碳布的断裂拉伸强力。采用金相显微镜测试了RCF的单丝直径及束丝纤维根数。分析和测试了碳纤维的含碳量、纤维密度、PCF的拉伸强度和模量。通过碳布拉伸强力对比和PMC拉伸性能对比,分别估算了黏胶丝基碳纤维的拉伸强度和拉伸模量。

2.3.2 炭化过程研究

利用线膨胀仪原理,测试了碳/酚醛材料在炭化过程中面内的尺寸变化(自由热应变),试样尺寸是 $\Phi 5\text{ mm} \times 25\text{ mm}$,测试到 800°C ,据此进行P-PMC、R-PMC炭化过程研究和残余应力定性分析。

2.3.3 C/C 复合材料分析测试

采用排水法对碳/酚醛材料炭化前后的密度和开孔率变化及C/C复合材料的密度进行了测试。对PCC、RCC分别进行了层间剪切强度、拉伸强度和模量、弯曲强度和模量、热导率、线膨胀系数等性能测试。

层剪试样的尺寸是 $30\text{ mm} \times 8\text{ mm} \times 5\text{ mm}$,采用短梁剪切方法测试。拉伸试样是平板形亚铃状,厚度 5 mm ,标距长 43 mm ,宽 10 mm ,试样总长 180 mm 。弯曲性能采用三点弯曲法,试样尺寸是 $70\text{ mm} \times 10\text{ mm} \times 5\text{ mm}$ 。线膨胀系数试样尺寸是 $\Phi 5\text{ mm} \times 25\text{ mm}$,面内取样;热导率试样尺寸是 $\Phi 10\text{ mm} \times 3\text{ mm}$,厚度方向取样,对热物理性能测试至 800°C 。

3 结果与讨论

3.1 碳纤维微观结构分析

对原PCF及 1800°C 、 2500°C 处理后的PCF^[12]、RCF进行了X射线衍射分析,分别测试了层间距 d_{002} 及晶体厚度 L_c ,结果如表2所示。

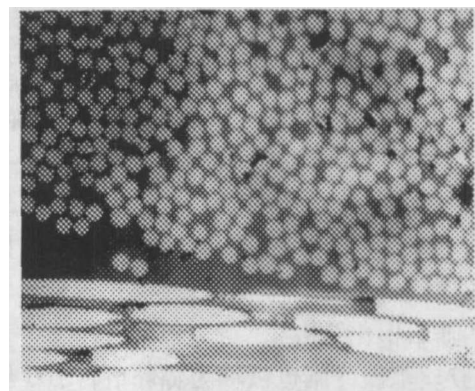
表2 碳纤维X射线衍射分析结果
Tab.2 X-ray diffraction of carbon fiber

纤维	d_{002}/nm	L_c/nm
原PCF	0.3531	1.5
1800°C 处理PCF	0.3470	3.3
2500°C 处理PCF	0.3406	14.9
RCF	0.3562	1.4

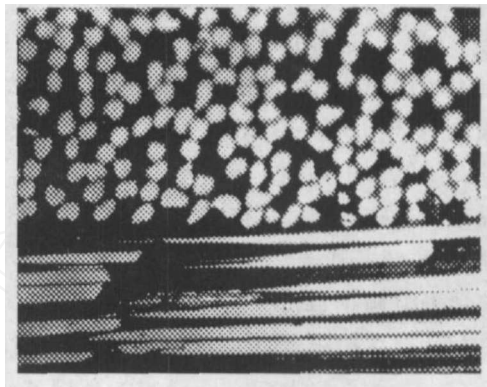
表2表明,随着热处理温度的升高,PCF的层间距在减小,但即使经 2500°C 处理,其石墨化度仍然很低。RCF经 2200°C 热处理后层间距大于 0.344 nm ,表明其为非石墨化结构。PCF、RCF难以石墨化是由其交联的基体先驱体结构决定的^[13]。

3.2 碳纤维(碳布)形貌观察

对固化后PMC进行金相显微观察,结果见图2。在相同的放大500倍的情况下,可见PCF横断面是圆形,而RCF横断面是非圆形,呈腰子形。RCC拉伸断面扫描电镜照片也表明纤维断面呈腰子形,也有部分纤维周向有一个V字形沟槽。这种不规则的表面形状有利于提高复合材料的层间剪切强度。金相照片同时表明RCF的纤维直径大于PCF,与文献[2]报道的RCF的直径是 $11\text{ }\mu\text{m}$ 基本相符。



(a) PCF

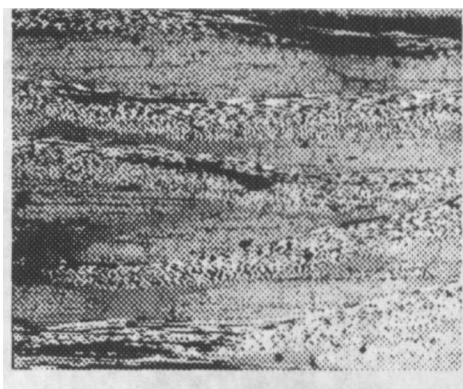


(b) RCF

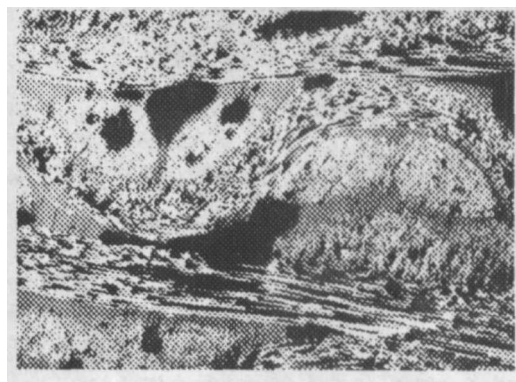
图2 碳纤维横断面金相显微镜观察 $500\times$

Fig. 2 Metallograph of carbon fibers in cross section

图3是两种碳布增强PMC的金相显微照片,R-PMC中一个方向的纱线呈现出具有正弦波样的形状,而P-PMC则是受经纬纱交织作用的影响,只是纱线稍有起伏。



(a) PCF



(b) RCF

图3 碳布经纬纱状态金相显微镜观察 $50\times$

Fig. 3 Metallograph of warps in carbon cloth

由于 RCF 是预氧丝先织布成型,后经高温处理制成,预氧丝在高温处理时收缩,因而纬向纱线是弯曲的。但碳布经向纱至少是受卷轴力的作用,因而经向纱线是直的。RCF 弯曲的纬向纱线使碳布呈现出一定的伸缩性或弹性,在工艺过程中可有效地释放残余应力,同时也有利于提高材料的层剪强度。

3.3 碳纤维(碳布)物理性能比较

对 RCF 的经纱和纬纱分别取样进行了含碳量测试,结果表明含碳量都在 98.5% 以上,而 PCF 的含碳量是 93%。

采用浮力法测试了 RCF 的密度,结果是 1.394 g/cm^3 。PCF 的密度是 1.76 g/cm^3 。RCF 的密度较 PCF 低 20%。RCF 的低密度是由其非石墨化结构决定的。表 2 表明,RCF 的层间距是 0.3562 nm ,大大高于石墨结构判据的 0.344 nm ,因而其结构的缺陷较大,微观孔洞较多,表现出低密度^[1,4]。

对一束 RCF 浸胶、固化后制样,采用金相显微镜对纤维根数进行观察,结果如下:平均根数 1933。即此 RCF 相当于 2K 碳纤维。

表 3 是 PCF、RCF 物理性能测试结果。虽然 RCF 基本由 2K 纤维织成,但由于纤维直径较粗及经纱密度较高,因而碳布的面密度和厚度都高于 PCF。PCF 由于经纬向线密度相等,因而经纬向拉伸强力也基本上相等。RCF 经纬向线密度相差一半,经纬向拉伸强力也相差一半。

表 3 碳布物理性能比较

Tab.3 Physical properties comparison of carbon cloth

碳布	厚度 /mm	面密度 / $\text{g}\cdot\text{m}^{-2}$	纱线密度/根·(100 mm) ⁻¹		拉伸强力/N	
			经向	纬向	经向	纬向
PCF	0.35	270	80	80	1980	1880
RCF	0.49	350	140	70	675	317

3.4 RCF 拉伸强度和模量估算

由于是黏胶丝基碳布,而非碳纤维,故采用复丝拉伸法测量 RCF 的强度和模量有一定的困难,但可根据表 3 所示的碳布拉伸强力对比及 PMC 拉伸模量的对比,可估算出 RCF 的拉伸强度和模量。根据表 3 的碳布纱线密度、50 mm 宽度的拉伸强力及每束纤维的单根数,取 PCF 的拉伸强度是 3 GPa,则可估算出 RCF 的拉伸强度是 880 MPa。

图 4 是 P-PMC、R-PMC 拉伸性能的比较。可看出 P-PMC 的拉伸强度是 R-PMC 的 2.3 倍,小于表 3 纯碳布比较所示的 3~6 倍的数值,这与碳/酚醛材料的界面结合强度有关。图 4 表明两种 PMC 的拉伸模量相差很大,P-PMC 的拉伸模量大致是 R-PMC 的 8 倍。

PMC 的 8 倍。

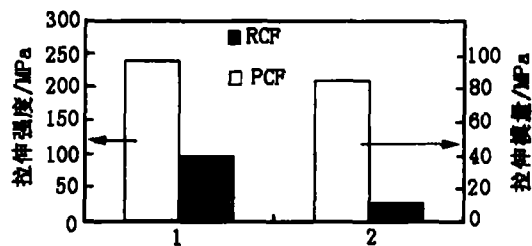


图 4 P-PMC 及 R-PMC 拉伸强度和模量比较

Fig.4 Comparison of tensile strength and modulus in PMC

采用复丝拉伸法测试的 PCF 的模量为 230 GPa,经高温处理后约 280 GPa。两种 PMC 制备工艺过程采取的都是经纬向交错铺层,由碳布结构及纤维束根数估算单向纤维体积分数,根据已知的 PCF 的模量,及复合材料拉伸模量混合率定律,忽略树脂基体对模量的贡献,可估算出 RCF 的模量约 50 GPa。表 1 中文献报道的 RCF 的模量在 25~60 GPa 之间,基本与之相符。纤维的低模量可减小 PMC 炭化过程中的热应力,对防止 2D-C/C 工艺过程分层有利^[12-14]。

3.5 炭化过程研究

炭化过程是由 PMC 制备 2D-C/C 复合材料的关键工序。2D-C/C 具有较低的 ILSS,易分层。分层通常发生在由 PMC 转变为 C/C 的炭化阶段。因酚醛树脂炭化收缩而引起的热应力是 2D-C/C 炭化分层的主要因素^[15-16]。本研究采用线膨胀仪测试膨胀系数的原理,对 P-PMC、R-PMC 炭化过程中的面内收缩膨胀情况(自由热应变)进行定量测试,分析两种碳布不同对炭化过程中热应力大小的影响^[13,17]。

图 5 是 P-PMC、R-PMC 从室温到 800℃ 炭化过程中面内的自由热应变($\Delta l/L$)随温度的变化情况。可看出两种材料的自由热应变随温度的变化情况相差非常大。P-PMC 在 800℃ 以内自由热应变都为负值,即随温度的升高材料持续收缩,在 800℃ 收缩量最大,达到 -8.714×10^{-4} 。而 R-PMC 在 800℃ 以内自由热应变都为正值,即在 800℃ 以内都是膨胀行为,且在 400℃ 时有一最大膨胀量 8.978×10^{-4} ,在 400℃ 以后膨胀量逐渐减小,并在 700℃ 到 800℃ 之间接近于零。

图 5 所示的 PMC 炭化过程中面内的自由热应变与温度的变化特征与纤维、基体和界面都有关系,是三者综合作用的结果。PCF 具有乱层石墨结构,其石墨微晶的六角平面大致平行于纤维轴向,在 400℃ 以前其轴向线膨胀系数是负值,400℃ 以后转变为正值,且随温度的升高而增大^[13,18]。而 RCF 在微观上不具有石墨结构,呈各向同性,其线膨胀系数在室温是正

值,随温度的升高而增大。酚醛树脂基体在炭化过程中是先膨胀后收缩,我们测试的一种热固性酚醛树脂在430℃以前是膨胀,在430℃以后是收缩^[19]。同时,上述碳纤维与基体在炭化过程中的收缩膨胀行为受界面的协调作用,如当纤维收缩而基体膨胀时,界面会产生脱黏、纤维断裂、纤维拔出等能量消耗机制,减少收缩膨胀量。

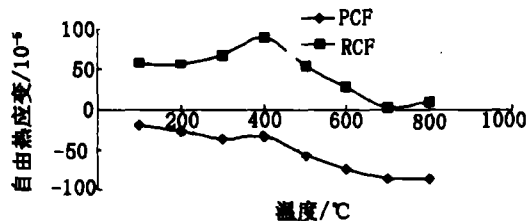


图5 P-PMC和R-PMC面内的自由热应变随温度的变化

Fig. 5 Relationship between free thermal strain and temperature in PMC

以上的分析说明,PCF与酚醛树脂基体在炭化过程中的膨胀和收缩行为是相反的,PCF是先收缩后膨胀,酚醛基体是先膨胀后收缩。而RCF在炭化初期与树脂基体在收缩膨胀方面是一致的,都是膨胀行为,在400℃膨胀量相叠加,因而会出现膨胀峰;在400℃以后,RCF继续膨胀,而基体出现收缩行为。

自由热应变另一方面也能反映炭化过程中残余

热应力的大小^[13,20]。炭化过程中残余热应力的测试较困难,在此仅作一个简单类比,来表征原材料对2D-C/C成型工艺过程中热应力大小的影响。计算结果不是绝对值,只具有相对比较意义。根据虎克定律,由自由热应变值可粗略地估算出材料在炭化时面内的残余热应力大小。忽略基体结构变化的影响,取P-PMC的弹性模量为70 GPa(与图4及表4基本一致),则材料在800℃的热应力达6 MPa,而且是压应力。同样取R-PMC的弹性模量为10 GPa,可计算出材料在400℃的最大热应力为0.9 MPa,在800℃的热应力为0.1 MPa,且都是拉应力。

以上的粗略计算结果表明,由于两种材料的模量相差较大,炭化过程中的收缩膨胀量相差较大,且这种模量和膨胀收缩量的差异都决定于碳纤维,导致两种碳纤维增强材料在炭化中800℃的热应力相差60倍。总体来说,RCF由于模量低,初期与树脂的膨胀行为相一致,炭化过程中的热应力较小,因而在2D-C/C成型制备工艺方面优于PCF。

3.6 C/C复合材料性能比较

3.6.1 密度及开孔率

采用阿基米德定律分别测试了两种碳布增强PMC、炭化后及致密后2D-C/C的密度及开孔率,见表4。R-PMC、RCC的低密度是由于其增强纤维本身的低密度决定的。

表4 复合材料密度及开孔率比较

Tab. 4 Comparison of density and open porosity

碳布	PMC		炭化后 2D-C/C		致密后 2D-C/C
	密度/ $g \cdot cm^{-3}$	开孔率/%	密度/ $g \cdot cm^{-3}$	开孔率/%	
PCF	1.46	3.46	1.28	26.02	1.52
RCF	1.26	3.02	0.98	32.65	1.36

3.6.2 力学性能

PCC、RCC的层剪强度、拉伸强度和模量、弯曲强

度和模量示于表5。

表5 2D-C/C复合材料力学性能比较

Tab. 5 Mechanical properties of 2D-C/C composites

复合材料	层剪强度/MPa	拉伸性能		弯曲性能	
		强度/MPa	模量/GPa	强度/MPa	模量/GPa
PCC	14.2	138.3	73.2	142.2	30.3
RCC	16.2	46.6	11.8	95.5	9.1

表5的测试结果表明,RCC的层剪强度高于PCC,这与前面分析的RCF的特征是紧密性联系的:横断面呈腰子形、碳纤维表面有沟槽、碳布纬向纱弯

曲等。这些都增加了界面及层间的摩擦作用,有利于提高复合材料的层间剪切强度^[16,21-22]。

表5表明,PCC的拉伸强度是RCC的3倍,而表

3 测试的 PAN 碳布拉伸断裂强力是黏胶丝基碳布的 3~6 倍。这主要是由于 PCC 的界面强度高,碳布的增强作用发挥率高,从而提高了 C/C 复合材料的强度。从表 5 可看出 PCC 的拉伸模量是 RCC 的 6 倍,图 4 中 PCF、RCF 的拉伸模量测试与估算结果表明,PCF 是 RCF 的 6~7 倍,这与原材料的实验结果基本相符。

除表 5 所示的拉伸强度和模量相差较大外,两种碳布增强复合材料的破坏模式差异也较大。PCC 拉伸断口呈毛刷状,纤维成束状拔出,基体较疏松;而 RCC 在宏观上断口较平整,纤维有少量拔出,基体也较致密,拉伸断口的扫描电镜照片示于图 6。两种 PMC 的拉伸破坏模式与 C/C 复合材料一致。PCC 无法进行断口微观观察,是一种弱界面结合的纤维成束状拔出的破坏模式。宏观和微观观察都表明,RCC 界面强度大于 PCC,这也与 RCC 的 ILSS 高于 PCC 相一致。

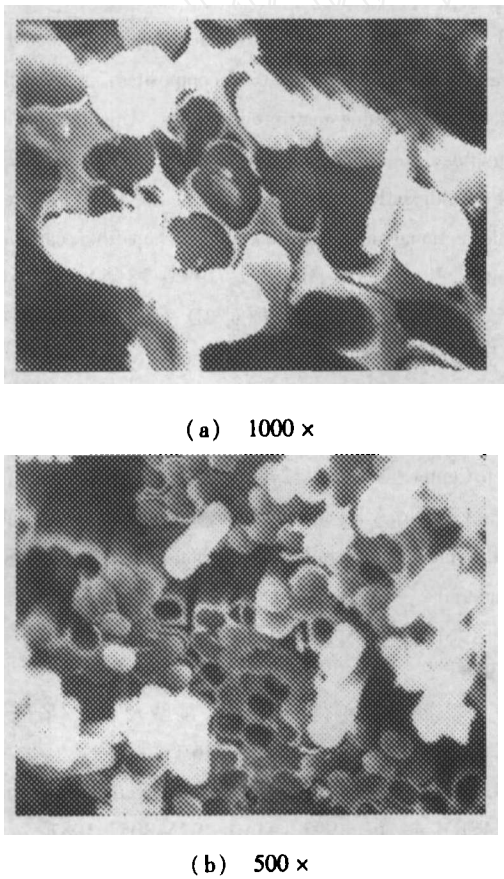


图 6 RCC 拉伸断口的扫描电镜照片

Fig. 6 SEM photos of tensile fracture surface in RCC

表 5 表明,PCC 的弯曲强度是 RCC 的 1.5 倍,拉伸模量是 RCC 的 3 倍。大大小于两种碳布增强 C/C 复合材料在拉伸性能上的相差倍数(分别是 3 倍和 6 倍)。同时,也可看出,PCC 的拉伸强度和弯曲强度基本相近,但弯曲模量下降 1 倍多。而 RCC 弯曲强

度是拉伸强度的 2 倍多,弯曲模量和拉伸模量基本相近。

两种 C/C 复合材料弯曲性能的差别及每种材料在拉伸与弯曲下的性能差别可能与弯曲试验是混合加载方式有关。弯曲试样上表面受压缩、中间受剪切、而下表面受拉伸作用。因而弯曲性能不单独受纤维性能支配,基体特性、纤维—基体界面结合强度、破坏模式等对弯曲性能起更大的作用^[14,22]。

3.6.3 热导率

图 7 是 RCC 在厚度及面内的热导率,同时列出了 PCC 在厚度方向的热导率进行比较。可看出 RCC、PCC 在厚度方向的热导率 800℃ 以内非常接近,在 600~800℃,RCC 稍高于 PCC。从理论上讲,RCF 由于石墨化程度低,其热导率低于 PCF^[1,13]。但是本实验结果表明,两种材料的热导率相差不大。材料在厚度方面的热导率受碳纤维和基体共同支配,树脂碳难以石墨化,即使经过 2 500℃ 热处理,也不能石墨化,热导率仍很低^[13,18],因而两种 C/C 复合材料在厚度方向有较低的且非常接近的热导率。RCC 在面内的热导率大致是厚度方向的 2.5 倍,由于碳纤维的导热具有各向异性,其纤维轴向的热导率大于纤维径向,因而 C/C 复合材料在面内的热导率大于厚度方向的^[13,18]。两种 C/C 复合材料低的热导率与碳布的铺层结构及 C/C 复合材料在工艺过程中未进行石墨化处理有关。

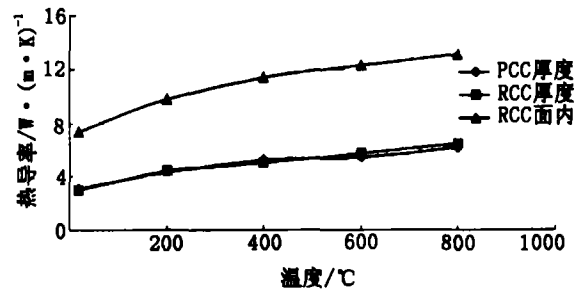


图 7 2D-C/C 复合材料热导率比较

Fig. 7 Comparison of thermal conductivity in 2D-C/C composites

3.6.4 线膨胀系数

图 8 是 PCC、RCC 从室温到 800℃ 在面内的线膨胀系数比较,可清晰地看出两种材料线膨胀系数的特点及随温度升高的变化趋势。PCC 在 800℃ 以内的线膨胀系数为负值,绝对数值很小,接近于零。RCC 线膨胀系数较大,随着温度的升高而持续增加。这种线膨胀系数的巨大差别是由碳纤维决定的^[4,13,18]。RCF 比 PCF 具有大得多的线膨胀系数,且始终是正膨胀。PCF 在 400℃ 以前线膨胀系数是负值,在 400℃ 以上由负值转变为正值,且随温度的升高而增大。由于 PCF 的这种特性,决定了其增强材料的面

内线膨胀系数在低温下会出现负值。而 RCC 是各向同性结构,因而其增强材料的线膨胀系数较大,且随温度的升高而增大。

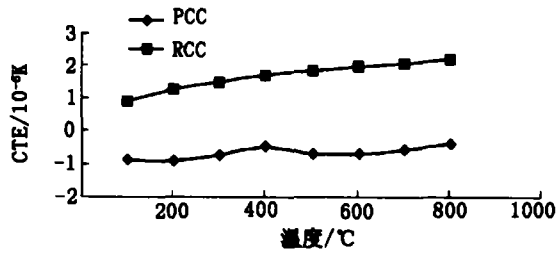


图8 PCC、RCC 线膨胀系数比较

Fig. 8 Comparison of CTE in 2D-C/C composites

4 结论

2 200°C 处理的黏胶丝基碳纤维是非石墨化结构,密度仅为 1.39 g/cm³,每束纤维约 2 000 根,纤维含碳量在 98.5% 以上。纤维拉伸强度低,拉伸模量低,约 50 GPa。

黏胶丝基碳纤维横断面呈腰子形,表面有 V 字形沟槽,碳布纬向纱弯曲。2D-C/C 层板材料的层剪强度达到 16.2 MPa,高于 PAN 基碳布 C/C 复合材料。

炭化过程研究表明,黏胶丝基碳纤维在升温初期与树脂的膨胀行为一致,其增强材料在 800°C 的自由热应变是 PAN 基增强材料的 1/8;并且其模量低,模拟的炭化过程中的热应力是 PAN 基增强材料的 1/60,因而在 2D-C/C 复合材料成型制备工艺方面优于 PAN 基碳纤维。

黏胶丝基 C/C 复合材料的拉伸强度为 46.6 MPa,而弯曲强度高达 95.5 MPa,拉伸模量与弯曲模量基本一致,是 10 GPa 左右。其拉伸强度是 PAN 基 C/C 复合材料的 1/3,而拉伸模量是其 1/7。

黏胶丝基 C/C 复合材料厚度方向 200°C 的热导率为 3.04 W/(m·K),800°C 为 6.48 W/(m·K),与 PAN 基 C/C 复合材料非常接近;而面内的热导率是厚度方向的 2.5 倍。黏胶丝基 C/C 复合材料具有正的线膨胀系数,在 800°C 为 2.184 × 10⁻⁶/K,而 PAN 基 C/C 复合材料线膨胀系数是负值,在 800°C 时为 -0.387 2 × 10⁻⁶/K。

参考文献

- 1 Savage G. Carbon-carbon composites, Chapman & Hall, 1993;37-70, 323-357
- 2 Kelly A, Zweben C. Carbon/carbon, cement and ceramic matrix composites: in Comprehensive composites materials. Elsevier, UK, 2000;4(13):1-38

- 3 郭正. 俄罗斯和乌克兰碳/碳复合材料研制情况和特点. 宇航材料工艺, 1992; 22(1): 35-42

- 4 Fitzer E, Monacha L M. Carbon reinforcements and carbon/carbon composites. Springer, 1998; 1-96

- 5 Schmidt D L, Davidson K E, Theibert L S. Unique application of carbon-carbon composite materials, SAMPE Journal, 1999; 35(3-5)

- 6 Fitzer E. The future of carbon-carbon composites. Carbon, 1987; 25(2):163

- 7 郭正编著. 宇航复合材料. 北京: 宇航出版社, 1999

- 8 Suhoza J P, Bickford R L. Evaluation of carbon-carbon for space engine nozzle. 414517-379, 1988

- 9 李成功, 傅恒志, 于翹等编著. 航空航天材料. 北京: 国防工业出版社, 2002; 1-27

- 10 罗永康. 碳/酚醛复合材料法向强化技术探索研究. 第九届全国复合材料会议论文集, 北京: 1996

- 11 李崇俊, 闫联生, 苏红等. 碳布铺层 2D 碳/碳复合材料研究. 材料工程, 1999; 197(10): 7-10

- 12 李崇俊, 马伯信, 霍肖旭. 碳/碳复合材料石墨化度的表征. 新型碳材料, 1999; 14(1): 19-25

- 13 Buch J D. Graphite crystals - A general model for diverse carbon forms (specifically C/C composites: in High performance metal and ceramic matrix composites, Upadhyya K. Edited, The Minerals, Metals & Materials Society, 1994; 261-278

- 14 Zaldivar R J, Rellick G S, Yang J M. Failure modes of a unidirectional ultra-high-modulus carbon fiber/carbon matrix composites. J. Am. Ceram. Soc., 1995; 78(5): 623-632

- 15 李崇俊. 炭布高温处理对 2D-C/C 分层缺陷的影响研究. 固体火箭技术, 2003; 26(3): 65-68

- 16 Ransone P O, Yamaki Y R, Maahs H G. Recent advances in carbon-carbon substrate technology at NASA Langley Research Center. N-93-12455

- 17 Carfield A R, Mathis J R, Starrett H S. Materials property definition and generation for carbon-carbon and carbon phenolic materials. AIAA-87-1825, 1987

- 18 大谷杉郎, 大谷朝男著, 吕健译. 碳纤维入门. 吉林炭素厂, 1988

- 19 李崇俊, 马伯信, 郑金煌. 酚醛及碳布/酚醛复合材料的热解行为. 炭素技术, 2001; 116(5): 14

- 20 Carfield A, Clinton R G. Improved ablative materials for the ASRM nozzle. 1992, AIAA-92-3057, 1987

- 21 李崇俊, 郑金煌, 金志浩等. 碳纤维表面状态及其对碳/碳复合材料性能影响的研究. 宇航材料工艺, 2000; 30(3): 25-29

- 22 Trouvat B, Bourrat X, Naslain R. Toughening mechanisms in C/C minicomposites with interface control. In: 23rd American Bien. Conf. on Carbon, PA, 1997; 536

(编辑 任涛)