

沥青浸渍炭化 C/C 复合材料密度及孔隙分布

周绍建^{1,2} 黄剑^{1,2} 吴书锋^{1,2} 嵇阿琳^{1,2} 张智^{1,2}

(1 西安航天复合材料研究所,西安 710025)

(2 高性能碳纤维制造及应用国家地方联合工程研究中心,西安 710089)

文 摘 以径棒法编织成型预制体,采用沥青浸渍炭化工艺制备了 C/C 复合材料(1.50 g/cm^3),采用 CT 检测了试件的密度分布特征,并采用光学显微镜和压汞法分析了试件的孔隙分布特征。结果表明,在沥青浸渍炭化的工艺条件下,试件外端密度最高,由外端到中心沿径向密度递减;以坯体中心为参照点,同一圆周方向密度均匀分布;坯体开孔率沿径向由外端到中心递增;坯体大孔和中孔孔容积比率沿径向从外端到中心递增,而微孔孔容积比率则从外端到中心递减。

关键词 C/C 复合材料,压汞法,密度,孔隙

中图分类号:TB3

DOI:10.3969/j.issn.1007-2330.2014.06.010

Distribution of Density and Pores of C/C Composite Prepared by Pitch Impregnation and Carbonization

ZHOU Shaojian^{1,2} HUANG Jian^{1,2} WU Shufeng^{1,2} JI Alin^{1,2} ZHANG Zhi^{1,2}

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

(2 National and Local Union Engineering Research Center of High Performance Carbon Fiber Manufacture and Application, Xi'an 710089)

Abstract By taking preform woven with radial carbon rods as reinforcement phase, C/C composite was prepared by impregnation and carbonization process using coal tar pitch as matrix precursor, and its bulk density is 1.50 g/cm^3 . The distribution of density was tested by CT, and the distribution of pores were analyzed by means of optical microscope and mercury intrusion method. The results showed that the density of outer fringe of body is the highest, and the density decreased from outboard to center along radial of the body under the technological conditions of pitch impregnation and carbonization. The density distributed evenly along the direction of identical circle taking body center as reference point. The porosity of the body increased from outboard to center along radial of the body. The pore volume ratio of macropores and mesopores increased from outboard to center along radial of the body, on the contrary, the pore volume ratio of micropores decreased from outboard to center along radial of the body.

Key words C/C composite, Mercury intrusion method, Density, Pore

0 引言

C/C 复合材料的孔隙结构对其性能影响很大,分为开口及闭口气孔。致密过程实际上是渗透进入坯体孔洞或孔隙的气相或液相有机化合物自身炭化进行孔洞空腔的填充过程。煤沥青是液相致密法制备 C/C 复合材料常用的浸渍剂,沥青浸渍炭化法对孔隙的填充很有效^[1-3]。对于沥青液相致密,常压炭化很

难将坯体致密到较高的密度,因此常采用常压和高压炭化相结合的致密工艺,通过常压炭化,将坯体致密到一定密度,再通过高压炭化致密到最终密度。

本文采用径棒法编织成型预制体,采用沥青浸渍、常压炭化工艺制备了低密度 C/C 复合材料,分析了其密度和孔隙分布特征。

1 实验

收稿日期:2014-07-01

基金项目:国防基础科研项目(C0320110006)

作者简介:周绍建,1971 年出生,高级工程师,主要从事 C/C 复合材料工艺研究。E-mail:hsea2005@163.com

1.1 材料

径棒法编织结构预制体是在径向预设碳纤维刚性棒,连续碳纤维在环向、轴向及斜向交替编织而成。预制体成型后,采用沥青真空/压力浸渍、常压炭化工艺进行致密。经过沥青浸渍炭化工艺循环,坯体最终密度达到 1.50 g/cm^3 。沿坯体径向(图1)等距离切取孔隙及密度分析试样,试样尺寸为 $10 \text{ mm} \times 10 \text{ mm}$ 。

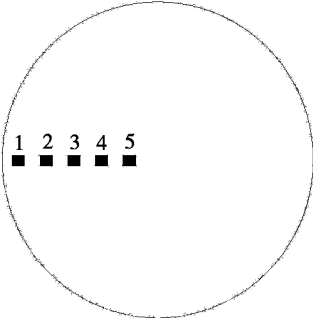
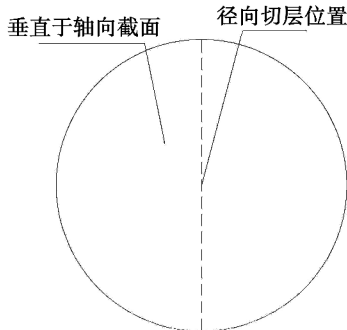


图1 分析取样示意图

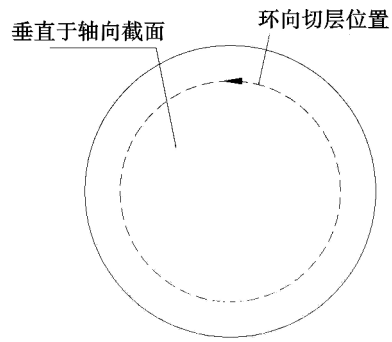
Fig.1 Schematic diagram of analytical sampling

1.2 实验方法

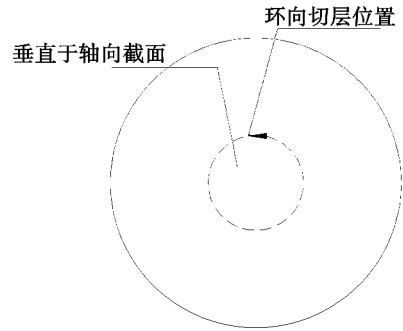
采用 2 Me VCT 机检测了材料内部密度分布,图2是沿坯体径向和环向的切层位置示意图。利用光学显微镜(Axioskop 40 Po)观察试样截面孔隙特征。通常用压汞法测试孔径分布及大孔的比表面积,而中孔、微孔用氮吸附法较好^[4]。本文采用压汞法测试试件的孔隙特性,仪器采用 AutoPore II 922 水银孔隙仪。



(a) 径向切层位置



(b) 环向切层位置(坯体外侧)



(c) 环向切层位置(坯体内侧)

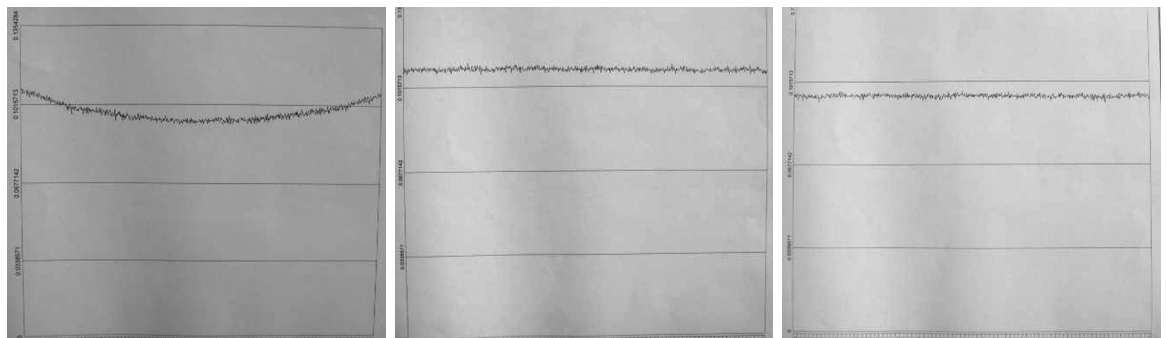
图2 CT切层示意图

Fig.2 Schematic diagram of CT slicing

2 结果与分析

2.1 密度分布

图3是采用CT分析技术做出的沿切层方向的密度分布曲线。由图3(a)可见,经过沥青常压炭化工艺液相致密后,制品的密度提高,密度呈现规律性的分布,坯体外侧密度最高,沿径向由外端到中心密度递减。试件的体积密度为 1.50 g/cm^3 ,采用压汞法测出的坯体位置1~位置5(图1)处试样体积密度值分别为 1.58 、 1.53 、 1.51 、 1.48 、 1.46 g/cm^3 ,密度最高值与最低值相差 0.12 g/cm^3 ,坯体沿径向越靠近中心位置,密度越低。试件的CT密度检测与试样密度实测结果相互印证。图3(b)和图3(c)是沿坯体内侧和外侧圆周方向切层的密度分布曲线,由图可见密度波动很小,可以认为以坯体中心为参照点,同一圆周方向密度均匀分布。



(a) 沿切层径向

(b) 沿切层环向(外侧圆周方向)

(c) 沿切层环向(内侧圆周方向)

图3 坯体切层的密度分布曲线

Fig.3 Density distribution curve of body slicing

试件的密度分析表明,径棒法编织结构预制体采用沥青真空/压力浸渍、常压炭化工艺进行致密,沿坯体径向会形成一定的密度梯度。

2.2 孔隙光学图像

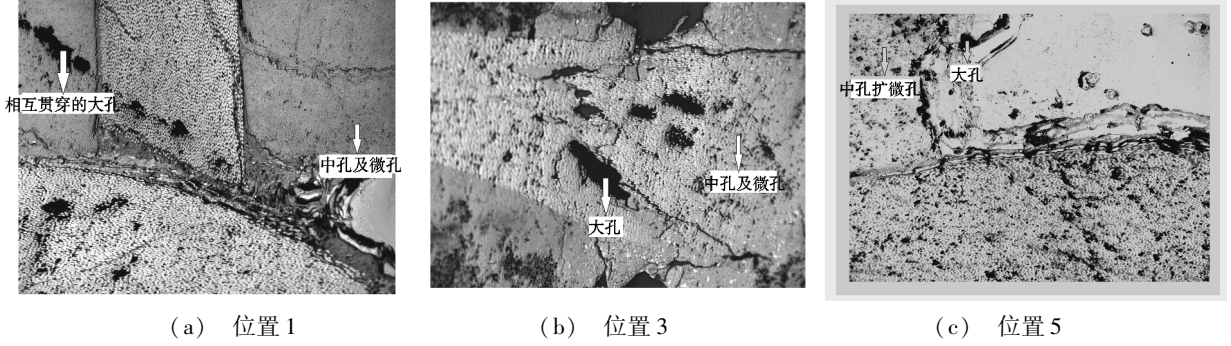


图4 试样孔隙光学形貌 100×
Fig.4 Optical pattern of specimen pore

由图4可见,位置1、位置3、位置5处孔隙的大小和分布都不均匀。位置5处呈现的孔隙分布最密集,其次是位置3,位置1处除部分相互贯穿的孔隙外,孔隙整体分布最为稀疏。孔隙越密集说明沥青炭填充孔隙的程度越差,因此从图4所示的孔隙分布密集程度可以看出坯体不同位置沥青炭的填充程度,位置1处沥青炭填充最为密实,其次是位置3,位置5处填充最为稀疏。

2.3 压汞曲线

由于C/C复合材料中孔隙的孔径分布范围较广,为便于分析,将孔径划为3个区间,依次为<1 μm的微孔、1~60 μm的中孔、>60 μm的大孔^[5]。

由图5可见,位置1~位置5试样的压汞曲线形状相似,压力<0.2 MPa,曲线较陡峭,压力>0.2 MPa,曲线较平缓^[6]。压汞试验中,较低压力时汞填充的主要是大孔和中孔,较高压力时汞随着压力的增大逐渐进入中孔和微孔,图5的压汞曲线表明试件中既有大孔,也有中孔和微孔。

根据图5的压汞曲线数据,1#~5#试样的累积孔容积分别为0.0249、0.0267、0.0342、0.0401、0.0735 mL/g,以上数据表明,累积孔容积由坯体中心沿径向向坯体外端递减,该孔容积的递减规律也表明了位置5处的孔隙最丰富。图6是对图5中压力较低阶段(0~0.2 MPa)压汞曲线的放大,根据图6的压汞曲线数据,1#~5#试样的累积孔容积分别为0.0119、0.0125、0.0132、0.0212、0.0491 mL/g,1#、2#、3#试样的累积孔容积差异不大,且明显低于4#和5#试样的累积孔容积。由于较低压力时,汞主要填充的是大孔和中孔,因此可以判断位置1、位置2、位置3处的大孔和中孔不如位置4和位置5处丰富。由于孔隙容积越大,沥青炭的填充程度越差,试样的密度也就越低,因此以上孔容积数据分布规律与图3所示的密度

由图4可见,位置1、位置3和位置5处均存在未被填充的孔隙,孔隙的形状不规则,部分孔隙相互贯穿,这是由于坯体中仍然存在大量未被沥青炭填充的孔隙。

分布曲线相互印证,即坯体中心沿径向向外侧密度递增。

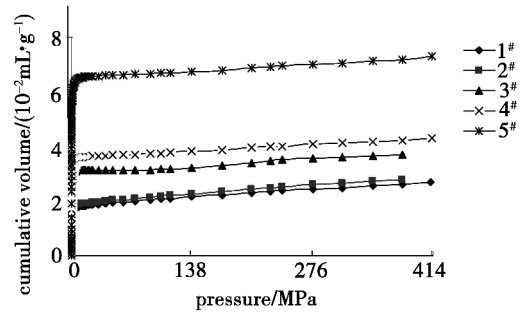


图5 不同位置试样的压汞曲线

Fig.5 Mercury intrusion curve of the samples of different position

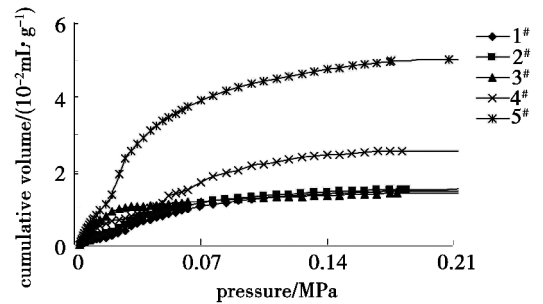


图6 较低压力下不同位置试样的压汞曲线

Fig.6 Mercury intrusion curve of the samples of different position under lower pressure

图7是各试样累积孔容积分率随孔径的变化曲线,纵坐标代表特定孔径区间的孔体积占总孔体积的体积分数。由图7可以得到压汞法测出的试样孔径范围为0.001~425 μm,对于1#~5#试样,>60 μm的大孔的体积分数依次为18.9%、23.4%、27.2%、33.3%、38.8%;1~60 μm的中孔的体积分数依次为22.3%、21.1%、39.4%、38.6%、36.9%;<1 μm的微孔的体积分数依次为58.8%、55.5%、33.4%、28.1%、24.3%,可见,1#~5#试样的大孔体积分数依

次递增,而微孔体积分数依次递减。根据以上数据可以判断,坯体沿径向向不同部位,孔隙分布差异较大,近外侧位置的大孔和中孔的体积分数低于近内侧位置,但近外侧位置的微孔体积分数大于近内侧位置。

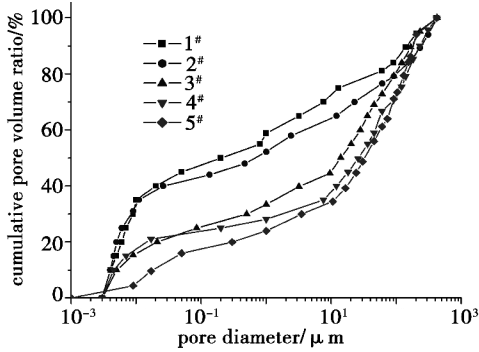


图7 累积孔容积率随孔径的变化

Fig. 7 Variation of cumulative pore volume ratio with pore diameter

2.4 开孔率和比表面积变化

从图8可见,从试件外侧向中心的开孔率依次增大,这说明越靠近坯体中心,未被填充的开孔就越多。从图9可见,比表面积呈现出与开孔率不同的变化趋势。位置1和位置2的比表面积要明显高于位置3、位置4和位置5,而位置3、位置4和位置5的比表面积差异不大。

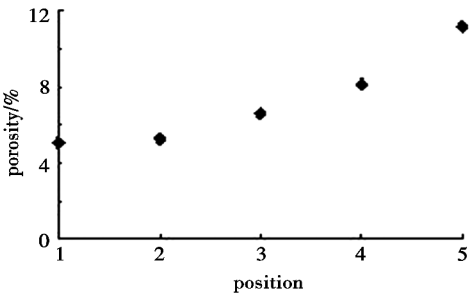


图8 坯体不同位置的开孔率

Fig. 8 Open porosity of different position of the body

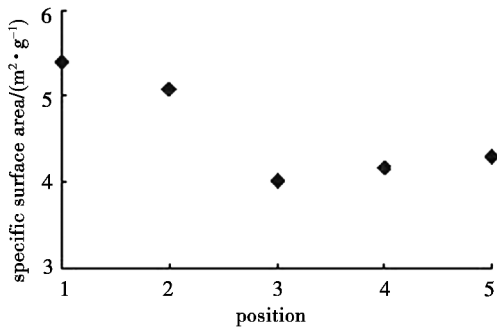


图9 坯体不同位置的比表面积

Fig. 9 Specific area of different position of the body

比表面积在一定程度上反映了坯体内部孔隙的发达程度,比表面积越高,坯体内部孔隙越发达。在试样的各种孔隙中,孔半径小于 $0.02 \mu\text{m}$ 的微孔对试样总的比表面积贡献大^[7]。因此从图8可以推测,

试件近外侧位置尽管密度高,总的开孔率小,但微孔比近内侧位置丰富,以上比表面积的分析与图7的微孔体积分数分布相印证。炭化工艺过程中,坯体内部挥发份排出容易在坯体靠近外侧位置形成更多的微小气孔,从而导致坯体近外侧位置的微孔比近内侧位置更丰富。

2.5 机理讨论

坯体密度之所以呈现沿径向由外侧向内侧递减的趋势,这和液相致密C/C复合材料坯体的机理有关。碳纤维编织的预制体可以看成是一种具有毛细管结构的固体,液相浸渍致密,则为通过浸渍渗透进入预制体孔洞或孔隙的液相有机化合物自身炭化进行孔洞空腔的填充过程。在液相致密工艺中,液体前驱体向预制体的渗透可以看作是液体向具有毛细管结构固体的浸渗。H. Tillmanns^[8]提出以过滤过程来分析和描述浸渍过程,即沥青透过被浸渍坯体(过滤介质)孔隙而进入坯体内部,并且逐渐填满坯体,也就是说浸渍是一个特殊的过滤,在此过程中当沥青(即过滤液)填满过滤介质时,此“过滤”,过程也就结束。但从整体上讲浸渍过程与传统过滤过程不同之处是:浸渍是以填充坯体为目的,而过滤是以通过坯体为目的。浸渍坯体可以看作是由毛细管组成的过滤介质。沥青熔体进入坯体可视为牛顿流体在毛细管中的流动,浸渍过程以浸渍剂进入坯体为开始,以浸渍剂填满坯体为终结。沥青由层间裂缝进入束间裂纹,在表面张力作用下进入纤维束内更小的裂纹网,在接下来的炭化阶段,沥青热解反应在裂纹中产生炭,但裂解副产品气体阻止沥青达到更深的孔隙,因此浸渍效率下降。随着浸渍次数的增加,从通道里不断排出沥青,较大孔隙优先被炭填充,而且随着薄片状孔隙的体积占有所有孔隙的体积比例的增加,增密效率在剧烈下降之前达到一个最大值,随着更小的孔隙被填充,能从通道(孔隙)中排出沥青的热解气体的体积下降,更少的沥青被排出,通道开始慢慢被炭填充^[9-10]。

在坯体较厚时,越进入坯体内部,沥青浸渍剂沿毛细管流动的阻力越大,而且炭化过程产生的小分子气体更难溢出,从而在坯体越靠近内部的位置越容易形成闭孔,因此对于液相致密,坯体越靠近外侧,浸渍剂越容易填充成炭,因此密度越高;坯体越靠近内部,填充成炭越困难,因此密度相对较低。另外对于沥青常压炭化工艺,在若干次循环后,由于孔径变细、孔隙越来越曲折,沥青渗透进入坯体深处的孔隙越艰难,因此导致坯体靠近外侧的位置,沥青炭优先填充孔隙。

(下转第60页)