

致密化工艺对针刺无纬布 C/C 复合材料性能的影响

郑蕊^{1,2} 李艳^{1,2} 嵇阿琳^{1,2} 张国辉^{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 比较了两种不同工艺制备的针刺无纬布 C/C 复合材料。研究表明,在沥青浸渍/碳化之前对针刺预制体进行 CVI 预增密处理后,其 C/C 复合材料轴向拉伸强度提高了 234%,层剪强度提高了 126%;热扩散率明显升高,轴向线胀系数下降,表现出良好的综合性能。

关键词 致密化,针刺无纬布,C/C 复合材料,性能

中图分类号:TB3

DOI:10.3969/j.issn.1007-2330.2015.02.012

Effect of Densification Methods on Properties of Needled Felt With Non-Woven Cloth Reinforced C/C Composites

ZHENG Rui^{1,2} LI Yan^{1,2} JI Alin^{1,2} ZHANG Guohui^{1,2}

(1 Xi'an Aerospace Composite 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 In this paper, two processes for preparing needled felt with non-woven cloth reinforced C/C composites are compared. Needled preforms are treated firstly with a CVI pre-densified process, and then the preforms are densified by pitch impregnation/carbonization. The results show that the tensile strength in axial direction is increased by 234%, the interlaminar shear strength is increased by 126%. In addition, the thermal diffusivity is obviously increased, while the axial coefficient of thermal expansion (CTE) is decreased. It is concluded that the material has good comprehensive properties.

Key words Densification, Needled felt with non-woven cloth, C/C composites, Property

0 引言

C/C 复合材料因其优越的热力学性能已广泛用作固体火箭发动机喷管喉衬材料,但石墨喉衬材料由于没有碳纤维增强,强度较低、抗热震性能差、可靠性较低;而多维编织和整体毡 C/C 喉衬,存在生产工艺复杂、周期长、生产成本高等不足。针刺无纬布预制体由于其内部有交替垂直铺层的直拉碳纤维,可大大提高材料 $x-y$ 向的力学性能,而通过铺层之间的碳纤维网胎的 z 向针刺,提高了材料的层间强度^[1-2]。针刺无纬布 C/C 复合材料的成型工艺一般是通过浸渍碳前驱体/碳化增密或 CVI 增密。本文对针刺无纬布 C/C 复合材料的两种制备工艺进行了试验研究。

1 实验

1.1 针刺无纬布预制体

所用的碳纤维预制体采用无纬布和碳纤维网胎交替叠层,用接力式针刺方法将网胎中的纤维通过倒钩的钩针引入布面的垂直方向,形成准三维结构(图 1)。

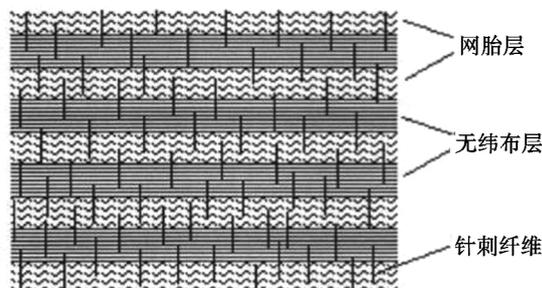


图 1 针刺无纬布预制体

Fig. 1 Preform reinforced by needled felt with non-woven cloth

收稿日期:2015-03-03

作者简介:郑蕊,1986 年出生,工程师,主要从事 C/C 复合材料研究。E-mail:315646529@qq.com

1.2 C/C 复合材料制备工艺

使用相同的碳纤维预制体,试样 A 用沥青浸渍/碳化工艺致密,试样 B 在第一次沥青浸渍之前经过 CVI 预增密处理,然后用沥青浸渍/碳化工艺进行后续致密,两者最终密度均 $>1.90 \text{ g/cm}^3$ 。

1.3 性能测试与表征

采用体积法测试针刺无纺布 C/C 复合材料的密度。在 DSS-1T 岛津电子万能材料试样机上,测试试样的轴向拉伸及层剪强度。拉伸试样规格见图 2,层剪强度测试按 Q/Gb106—1994 执行。

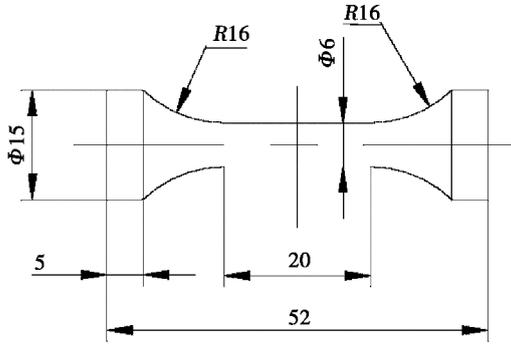
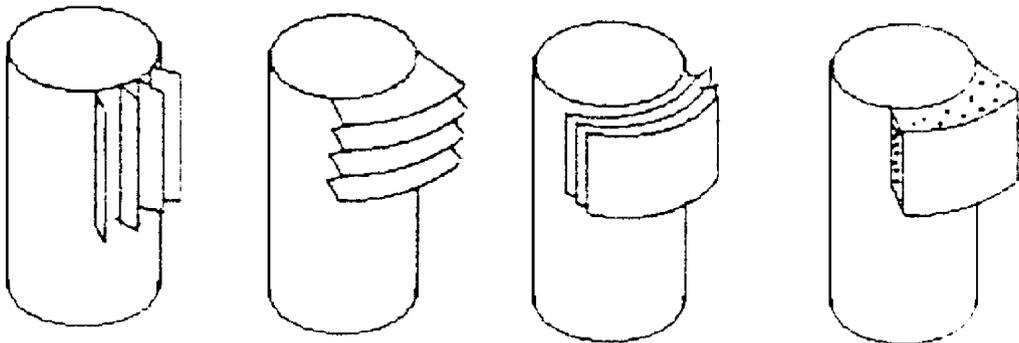


图 2 轴向拉伸试样

Fig. 2 Axial tensile test sample

在 JSM-6460LV 型扫描电镜上观察了 C/C 复合材料的拉伸断口形貌。

采用 TC-3000 热常数测定仪对材料的热扩散率进行测定,试样尺寸为 $\Phi 12.7 \text{ mm} \times 3 \text{ mm}$ 。采用



(a) 平行板结构

(b) 垂直板结构

(c) 壳型板结构

(d) 各向同性结构

图 3 C/C 复合材料中几种可能的界面结构

Fig. 3 Several possible interface structures of C/C composites

2.2 材料的微观结构

图 4 为两种试样的拉伸断口形貌。可以看出,试样 A 中的纤维直接与沥青碳相接触,纤维断口平齐。试样 B 中的碳纤维被一薄层热解碳所包裹,纤维拔出较长。对于纯沥青浸渍增密的材料,虽然沥青碳之间也存在裂纹,但是 F-M 结合紧密,当沥青碳基体裂纹延伸至增强纤维时,不会产生界面脱粘,基体与纤维同时脆断,然后裂纹继续扩展到另一根纤维,依次循环。对于试样 A 而言,是以脆性方式断裂,表面平整。对于试样 B,由于在浸渍沥青之前预先沉积一薄

DIL402 热膨胀仪对材料的线胀系数进行测定,试样尺寸为 $\Phi 6 \text{ mm} \times 25 \text{ mm}$ 。

2 结果及讨论

2.1 力学性能分析

将两种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(表 1)。

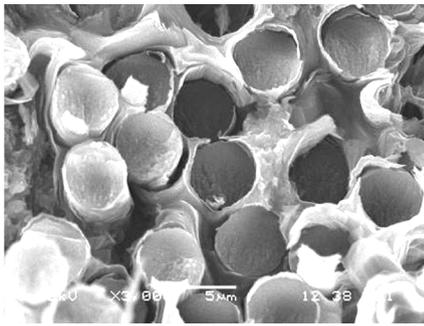
表 1 不同试样的力学性能

Tab. 1 Mechanical performance of different specimens

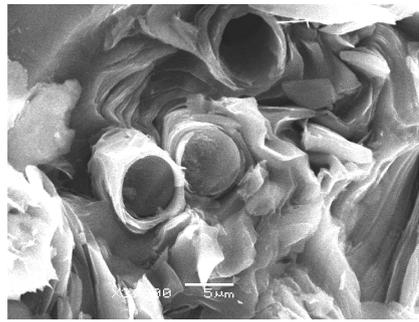
试样	密度/ $\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$	z 向拉伸强度/MPa	x-y 向层剪强度/MPa
A	1.92	7.4	18.7
B	1.96	24.7	42.3

从表 1 可以看出,B 试样材料的轴向拉伸强度和层剪强度明显提高,拉伸强度提高了 234%,剪切强度提高了 126%。性能提高的原因在于:在 CVI 过程中,形成的光滑层和/或粗糙层热解碳一般平行于纤维单丝表面排布,而纯沥青碳试样虽然其石墨微晶的基面也有一定的取向,但石墨基面是横向或随机取向的,显然,热解碳的引入使基面取向沿纤维方向排布的基体碳含量增加,因而有利于复合材料拉伸强度的提高;热解碳基体的界面常见形式为各向异性的垂直板结构和壳形板结构,偶尔也会出现各向同性结构,而沥青碳为基体的界面结构以壳形板为主,如果在浸渍沥青之前预先沉积一薄层热解碳,其界面结构将由壳形板结构转化为垂直板结构(图 3)^[3]。

层热解碳,而热解碳界面相对 C/C 材料的性能的影响归因于其对界面结合强度和脱粘面上滑移阻力的影响。无界面相的材料,由于界面结合强度较强,不能产生界面脱粘,纤维的增强增韧作用不能发挥。当有界面相存在时,由于热解碳界面相断裂能很低($<1 \text{ J/m}^2$),满足脱粘条件,当裂纹扩展至热解碳时,沿脱粘面扩展,碰到有增强纤维束时,转移方向,至增强纤维束中最薄弱环节发生断裂,使复合材料表现为非脆性断裂,断裂表面有大量纤维拔出,纤维起到增韧作用,因此拉伸强度较高。



(a) 试样 A



(b) 试样 B

图4 试样 A、B 的断面形貌

3 000×

Fig.4 Fracture morphology of sample A and B

2.3 热学性能

C/C 复合材料热传导性能将决定其与外界的热能交换和自身温度变化;其热膨胀性能决定了其结构尺寸稳定性,直接响应力分布状态和抗热震性能^[4]。两种材料的热学性能对比结果见图 5、图 6。

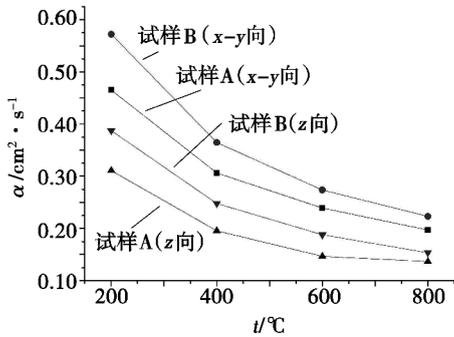


图5 针刺 C/C 复合材料 x-y 及 z 向的热扩散率随温度变化曲线

Fig.5 C/C composites effect of temperature on thermal diffusivity of needled in x-y and z directions

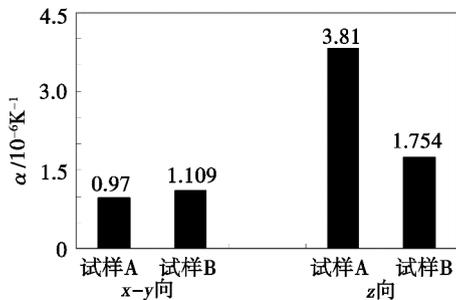


图6 针刺 C/C 复合材料 x-y 及 z 向线胀系数(800°C)

Fig.6 CET of needled C/C composites in x-y and z directions

从图 5 中可以看出,两种材料的热扩散率随温度的变化趋势一致,热扩散率随测试温度的升高而减小,且 x-y 向均大于 z 向。另外,试样 B 的 x-y、z 向热扩散率均高于试样 A。原因在于,CVI 方法是一种气相扩散过程,气体的扩散速率远远高于液相,可填充纤维束内单丝之间的孔隙,从而产生更好的导热途径,从而提高整个试样的热扩散率;试样 B 的密度较高,晶粒间保持较好的联通状态,晶格缺陷少,声子的

平均自由程大,声子、电子在热传导运动中的道路畅通,所以热扩散率高^[5]。在 x-y 向,热膨胀性能主要取决于碳纤维的膨胀系数,而基体碳的贡献很小^[6],从图 6 中可以看出,两种材料 x-y 向线胀系数相当。在 z 向,由于基体的类型和含量以及孔隙对热膨胀起主要作用^[7],因此两者的线胀系数差别较大,在试样 B 内部存在一定量的热解碳,其中热解碳具有较低的线胀系数,对材料的热学性能有较大贡献,因此试样 B 的轴向线胀系数比试样 A 降低了 54%。

3 结论

(1)在沥青浸渍/碳化之前对针刺预制体进行 CVI 预增密处理,用该方法制备的 C/C 复合材料比未经预增密处理的试样,轴向拉伸强度提高了 234%,层剪强度提高了 126%;同时使材料具有较高的热扩散率和较低的轴向线胀系数,表现出良好的综合性能。

(2)相比纯沥青碳基材料,经过 CVI 预处理的 C/C 复合材料,表现为非脆性断裂,断裂表面有大量纤维拔出,纤维起到增韧作用。

参考文献

[1] Berber S, Kwon Y K, Tom nek D. Unusually high thermal conductivity of carbon nanotubes [J]. Physical Review Letters, 2000, 84(20):4613-4616
 [2] 贺福. 碳纤维及其应用技术[M]. 北京:化学工业出版社,2004:133
 [3] 刘立洵,刘文训,黄玉东,等. 碳/碳复合材料中的界面现象[J]. 炭素,1999(4):37-40
 [4] 曾竞成,罗青,等. 复合材料理化性能[M]. 长沙:国防科技大学出版社,1998:17-62
 [5] 张福勤,黄伯云,黄启忠,等. 碳布叠层/热解碳复合材料导热系数与石墨化度的关系[J]. 功能材料,2003,4(34):464-465
 [6] 苏哲安. 3D 粗编 C/C 复合材料快速致密化研究[C]. 第十八届碳石墨材料学术会论文集,2000
 [7] 孟凡才. 飞机刹车盘粘胶修复技术研究[C]. 第十八届碳石墨材料学术会论文集,2000

(编辑 吴坚)