

液相炭化致密叠层针刺 C/C材料的制备及性能

肖春 侯卫权 张晓虎 嵇阿琳 韩娟

(西安航天复合材料研究所,西安 710025)

文摘 为了研究 C/C材料快速致密的工艺,采用常压炭化和高压炭化联合致密的纯沥青液相炭化工艺,对叠层针刺 C/C材料进行致密化处理,使预制体密度由 0.48 g/cm^3 增至 1.92 g/cm^3 ,对该材料的力学及热学性能进行了测试,与整体毡 C/C材料性能进行了对比,并利用扫描电子显微镜观察了材料的显微结构。结果表明,该材料具有较好的力学与热学性能,微观结构界面结合良好。

关键词 液相炭化,叠层针刺 C/C材料,制备,性能

Preparation and Performance of C/C Material by Liquid Posture Carbonization

Xiao Chun Hou Weiquan Zhang Xiaohu Ji A lin Han Mei

(Xi'an Aerospace Composites Research Institute, Xi'an 710025)

Abstract The material of nappé prickly were prepared by constant pressure and high pressure carbonization. The density of this material was increased from 0.48 g/cm^3 to 1.92 g/cm^3 . The performances of this material were tested, and orientation of microstructure was studied under SEM. The results indicate that the material has fine performances and the interface is well combined and the compact technical route is feasible and reasonable.

Key words Pure-Pitch carbonization, C/C Material of nappé prickly, Prepare, Performance

1 前言

C/C材料具有优异的热物理和力学性能,但其生产周期较长,为缩短 C/C材料生产周期通常采用 T705石墨为增强体,而石墨材料的可靠性较低,因此研究 C/C材料快速致密对于推广其应用范围具有重要意义。降低 C/C材料的生产周期主要从两个方面入手,一是选择低成本高性能的预制体,二是采取短周期可批量生产的致密工艺^[1]。

目前 C/C材料预制体主要有三大类,分别是整体毡、编织及针刺预制体^[2]。整体毡预制件针刺成型技术是我国在 1976年研制的专利技术,与编织 C/C材料相比,其生产成本相对较低,该材料的最大特点是烧蚀率低、重现性好^[3]。如果采取低成本快速成型工艺措施,可明显降低制品的价格,提高年生产能力。叠层针刺 C/C材料兼备编织 C/C材料的高性能和整体毡 C/C材料低成本短周期的优点,是一种综合性能优异的喉衬备选材料。

C/C材料的致密化工艺主要有液相致密和气相致密两大类,在实际应用往往采取多种工艺联合使用

的混合致密工艺^[4]。常用的工艺组合有化学气相沉积和常压浸渍炭化、化学气相沉积和高压浸渍炭化,前者的致密化工艺生产周期较长,后者的致密化成本较高。为了缩短致密化周期,本研究采取成本较低的常压炭化工艺和致密化较快的高压炭化工艺,对叠层针刺 C/C材料进行致密化处理,对该材料的力学、热学性能进行了测试,利用扫描电子显微镜观察了材料的显微结构。

2 试验

2.1 原材料

日本东邦 HTA - 12K碳纤维,拉伸强度 4 GPa; 12K无纬布;碳纤维网胎用纤维,碳纤维拉伸强度 4 GPa;沥青为合丰高温煤沥青,软化点 118 。

2.2 试样制备

2.2.1 预制体制备

预制体采用无纬布 碳纤维网胎针刺结构,其密度为 0.48 g/cm^3 ,长纤维体积分数为 70%。

2.2.2 致密化工艺路线

本研究所采用的致密工艺路线见图 1。

收稿日期:2007 - 11 - 06

作者简介:肖春,1975年出生,硕士,主要从事 C/C复合材料的研究

宇航材料工艺 2008年 第1期

— 43 —

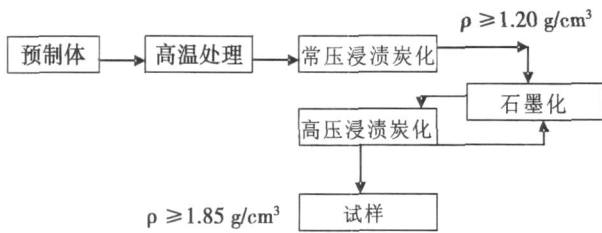


图 1 致密工艺路线

Fig 1 Compact technical route

2.3 性能测试

2.3.1 力学性能

力学性能测试设备为 NSTRON 万能材料试验机。压缩强度、弯曲强度、拉伸强度测试执行 Q/GB97—92 标准。

2.3.2 热学性能

比热容、热扩散率、热导率按 GJB1201.1—91 进行测定,采用 TC-3000H 热常数测试仪。线胀系数按 Q/GB52A—2003 测定,采用 RP 轴-1 型晶体管膨胀仪。

2.3.3 烧蚀性能

试样进行等离子烧蚀试验,气体压力 0.5 MPa,气体流量 4.40 g/s,喷嘴孔径 8 mm,烧蚀距离 10 mm。

2.4 微观结构分析

在 JEOL JSM-6460LV 型扫描电镜上观察断口形貌。

3 试验结果

按试验方案完成试样的制备,试样致密化过程见图 2。

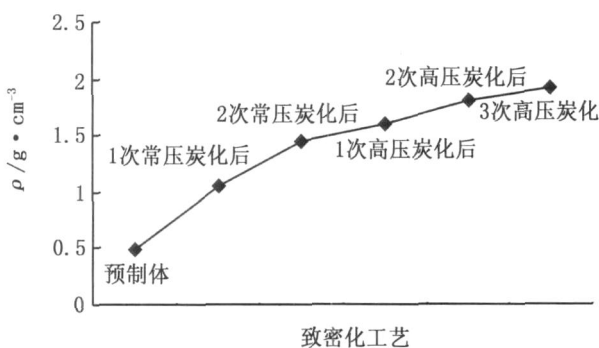


图 2 试样致密化过程

Fig 2 Process of material preparation

由图 2 可知,采用 2 次常压炭化和 3 次高压炭化将叠层针刺 C/C 预制体由 0.48 g/cm^3 增密至 1.92 g/cm^3 ,整个致密化周期为三个月,整体毡 C/C 材料的致密化周期往往需要 6~7 个月,因此本试验所采取的致密化工艺路线大幅度地缩短了 C/C 材料的生产周期。

4 讨论

4.1 力学性能

对叠层针刺 C/C 材料力学性能进行测试,并与整体毡 C/C 材料性能进行了对比,结果见表 1。

表 1 力学性能测试结果

Tab 1 Testing result of mechanical performance

C/C 材料	拉伸强度 /MPa	压缩强度 /MPa		弯曲强度 /MPa	
		径向	轴向	径向	轴向
纯沥青炭化致密	90	110	156	152	27
整体毡	42	79	111	55	33

测试结果表明,纯沥青炭化致密叠层针刺 C/C 材料与整体毡 C/C 材料相比,压缩强度、径向拉伸强度和径向弯曲强度值均较高,轴向弯曲强度略低。C/C 材料作为高温结构件,在使用过程中主要承受压缩应力,由测试结果可知,叠层针刺 C/C 材料的轴向、径向压缩强度均在 100 MPa 以上,其安全可靠性能较好。

4.2 热学性能

4.2.1 热导率

固体材料的导热主要是由晶格的振动来实现的,晶格的振动使得热量从温度较高处向温度较低处传递。晶格振动存在两种传导机制,即光子传导及声子传导,在 C/C 材料中,热传导主要为声子传导机制,根据 Debye 方程,热导率与声子的平均自由程成正比,温度升高时,由于热振动缩短了自由程,引起热导率减小^[5]。本试验所制备材料热导率测试结果见图 3。

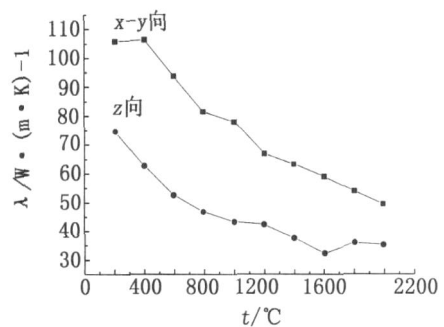


图 3 热导率曲线

Fig 3 Curves of heat conduction

从图 3 可看出,叠层针刺 C/C 材料的导热具有各向异性,材料径向热导率高于轴向,测试温度提高后,热导率下降。这是由于在叠层针刺 C/C 材料中径向纤维含量高,密度分布均匀,而轴向碳纤维的含量较低,并与针刺板上刺针分布密度有关,表明 C/C 材料的导热受碳纤维的导热影响较大,并随着纤维体

积分数和密度的增加而提高。

4.2.2 线胀系数

线膨胀系数是与材料抗热冲击能力密切相关的热物理性能之一。从微观角度讲线膨胀系数反映物质中原子间距离的变化,温度上升时平衡原子间距离发生变化,产生热膨胀或热收缩^[6]。本次试验所制备试样线胀系数测试结果见图 4。

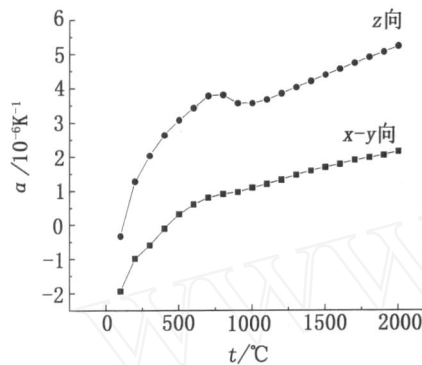


图 4 线膨胀系数曲线

Fig 4 Curves of linear expansion coefficient

C/C材料中纤维体积含量和基体分数对材料的线胀系数影响较大。叠层针刺 C/C材料预制体的径向为碳纤维网胎和碳布层面,碳纤维含量相对较高,轴向纤维是依靠刺针倒钩在碳纤维网胎和碳布铺层过程中引入的,纤维含量相对较低,因此基体的线胀系数主要影响材料轴向的线胀,而碳纤维的线胀系数主要决定了材料的径向线胀。从图 4线胀系数曲线中可看出,叠层针刺 C/C材料的线胀系数表现出明显的各向异性,由于碳纤维的线胀系数远低于基体的线胀系数,材料径向的线胀系数较小,而轴向的线胀系数较大。测试温度升高,材料的线胀系数增大。

4.2.3 热性能分析

为了解本材料热性能的优劣,与整体毡 C/C材料热性能进行了对比,结果见表 2。

表 2 热学性能对比(800)

Tab 2 Contrast of heat performance(800)

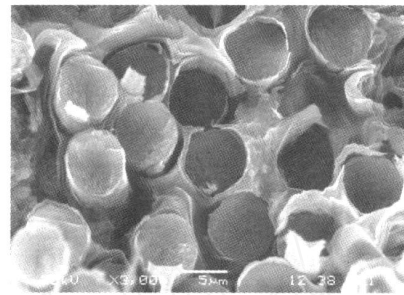
C/C材料	线胀系数 / $10^{-6} K^{-1}$		比热容 (径向) / $J \cdot (kg \cdot K)^{-1}$	热导率 / $W \cdot (m \cdot K)^{-1}$	
	径向	轴向		径向	轴向
纯沥青炭化致密	0.9	3.8	1637	82	47
整体毡	1.4	4.3	1673	84	40

由表 2对比数据可知,叠层针刺 C/C材料与整体毡 C/C材料相比,线胀系数略低,比热容和热导率相当,表明该材料的热学性能与整体毡 C/C材料较为接近,但该材料的致密化周期较整体毡 C/C材料得以大幅度降低,因此材料的工艺性能较好。

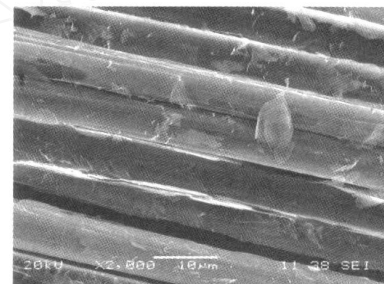
宇航材料工艺 2008年 第 1期

4.3 微观结构

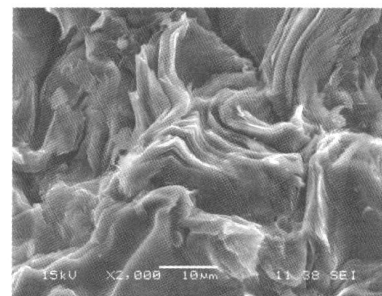
采用扫描电镜分析叠层针刺 C/C材料的微观结构见图 5。



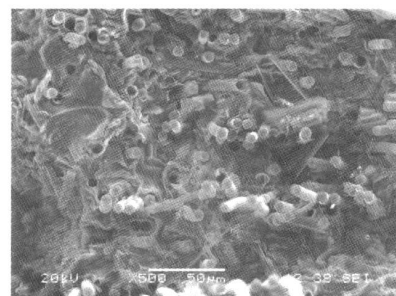
(a) 轴向碳纤维束



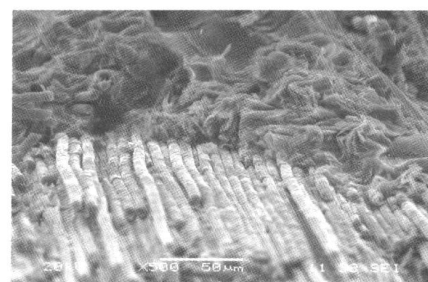
(b) 径向碳纤维束



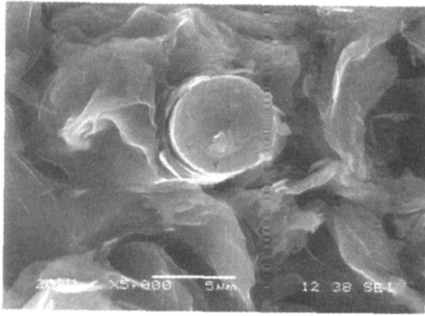
(c) 沥青碳基体



(d) 网胎内部结构



(e) 碳布与网胎界面

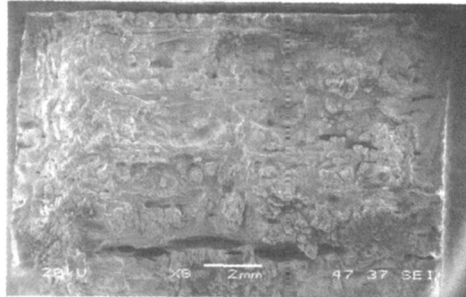


(f) 碳纤维与沥青碳界面

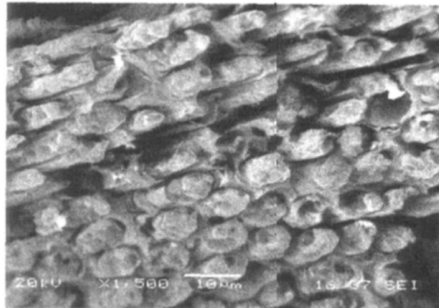
图 5 叠层针刺 C/C 材料的微观结构

Fig 5 SEM of material

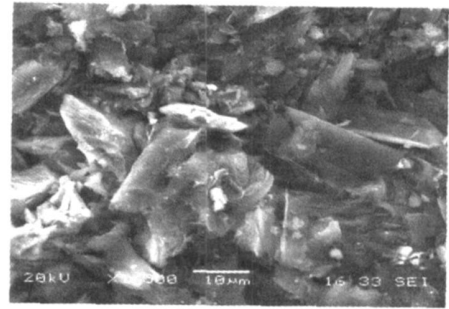
从图 5 可看出,碳纤维周围孔隙均被沥青碳填充,无热解碳形成的闭孔,碳纤维束和碳纤维棒被紧密粘合成为整体,碳纤维束和碳纤维棒中的碳纤维单丝被沥青碳紧密包覆。试样烧蚀后微观结构见图 6。



(a) 烧蚀后宏观形貌



(b) 碳布烧蚀后形貌



(c) 网胎烧蚀后形貌

图 6 叠层针刺 C/C 材料烧蚀后微观结构

Fig 6 SEM of material

图 6 表明,叠层针刺 C/C 材料碳布和碳网胎均没有基体碳被优先烧蚀的迹象,表明沥青碳与碳纤维的烧蚀匹配性较好。

5 结论

(1)以无纬布 碳纤维网胎针刺结构为预制体,采用常压炭化和高压炭化联合致密的纯沥青液相炭化致密工艺,在较短的时间里制备出一种性能较好的 C/C 材料,工艺路线合理可行。

(2)本试验制备 C/C 材料与整体毡 C/C 材料相比,压缩强度、径向拉伸强度和径向弯曲强度值均较高,轴向弯曲强度略低。两种材料热学性能接近。

参考文献

- 1 杨爱玉,王者辉. 国外 C/C 材料致密化工艺的最新进展. 宇航材料工艺, 1997; 27(4): 20~21
- 2 沈曾民. 新型炭材料. 北京: 化学工业出版社, 2002: 452~455
- 3 苏君明等, 整体毡 C/C 喉衬的研制与应用, 新型炭材料, 1997; 1(3)
- 4 马伯信. 炭/炭复合材料工艺基础. 2002: 371
- 5 解惠贞. 高密度炭/炭密封材料研究. 西安航天复合材料研究所硕士论文, 2003
- 6 苏哲安等. 3D 粗编 C/C 材料快速致密化研究. 见: 第 18 届炭石墨材料学术会论文集, 2000

(编辑 任涛)