

液相浸渍法制备针刺 C/C 复合材料

夏鸿雁 侯卫权 张晓虎 吴书峰

(西安航天复合材料研究所, 西安 710025)

文 摘 以 T300 无纬布与 PAN 碳纤维网胎叠层针刺预制体, 高温煤沥青为浸渍剂, 采用和高压浸渍炭化相结合的液相浸渍方式制备 C/C 复合材料。通过对材料力学、热物理性能测试及扫描电镜下显微结构的观察分析。可以得出, 引入 z 向网胎纤维, 使材料的 z 向剪切及压缩、 $x - y$ 向拉伸及弯曲强度较整体毡 C/C 材料提高。同时, 材料的线胀系数表现为各向异性, 而热导率各向异性程度低于整体毡 C/C 材料, 材料的制备周期缩短。

关键词 叠层针刺预制体, 液相浸渍, C/C 复合材料, 力学性能, 热物理性能

Needle-Punching C/C Composite Prepared by Liquid Impregnation

Xia Hongyan Hou Weiquan Zhang Xiaohu Wu Shufeng

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

Abstract After T-300 carbon fiber cloths and PAN carbon fiber web were needled, C/C composite was prepared by normal and high pressure impregnating carbonization with high temperature coal pitch. Mechanical and thermal physical properties were measured and structure was analyzed with metallographs. The results showed that needle-punching of web fiber along z direction evidently enhanced shear and compression strength in z direction, tensile and bend strength in $x - y$ direction compared with integrated felt. Besides, thermal diffusion coefficients of C/C composite along different direction are different and heat conduction coefficients are less different than those of integrated felt.

Key words Needle-punching precursor, Liquid impregnation, C/C composite, Mechanical property, Thermal physical property

1 前言

C/C 复合材料具有耐高温、烧蚀及摩擦磨损等性能, 被广泛用于航空及航天等领域。到目前为止, C/C 复合材料的基体碳形成方法主要有化学气相沉积 (CVD) 和液相浸渍法^[1]。CVD 法周期长, 成本高, 原料气的利用率低, 基体碳的微观结构不稳定, 难于控制。对于沥青液相浸渍炭化, 沥青在炭化过程中收缩率较树脂碳小, 易石墨化, 同时沥青价格低廉、来源丰富, 具有周期短的特点。由于浸渍剂及浸渍工艺的可控性, 使之在缩短生产周期和人为控制基体碳结构等方面具有很大的主动性^[2]。

叠层针刺 C/C 复合材料是以碳布与碳纤维网胎交替叠层, 采用针刺技术在垂直布面方向引入增强纤维, 制备准三维预制增强体。它具有较高的层间剪切强度和优异的抗机械剥蚀性能, 既克服了 2D C/C 材

料易分层的缺陷, 又克服了整体毡 C/C 材料纤维含量低、力学性能差的弱点^[3]。本试验通过液相浸渍法制备叠层针刺碳布 C/C 复合材料, 并研究该材料性能与微观结构。

2 试验

2.1 原材料

碳布: T300 的 12K 无纬碳布, 拉伸强度 3.5 GPa; 碳纤维网胎: T700 的 12K 碳纤维, 拉伸强度 4.5 GPa; 煤沥青: 山西合丰高温煤沥青。

2.2 试样制备

2.2.1 预制体

采用无纬布与 PAN 碳纤维网胎以 7:3 的比例叠层针刺方式成型; 织物尺寸 300 mm × 200 mm, 密度 0.5 g/cm³, 碳质量分数 93%。

2.2.2 增密方式

收稿日期: 2008-01-02; 修回日期: 2008-01-29

作者简介: 夏鸿雁, 1981 年出生, 硕士, 主要从事 C/C 复合材料的研究工作
宇航材料工艺 2008 年 第 3 期

采用常压浸渍炭化 (PC) + 高压浸渍炭化 (HPC) 相结合的致密工艺。以煤沥青为浸渍剂, 首先在 1.0 ~ 1.5 MPa 压力下浸渍, 并进行 PC。当密度大于 1.0 g/cm³ 时, 进行 HPC, 并经过高温石墨化处理制备出密度为 1.92 g/cm³ 的 C/C 复合材料。

2.2.3 测试及表征

密度测试采用体积法; 力学性能测试按照 Q/Gb97—92《力学性能试验通用规范》执行; 热学性能测试按照 GJB1201.1—91《固体材料高温热扩散率试验方法》和 Q/Gb52A—200《刚性固体材料平均线胀系数测定方法》执行; 微观结构采用 JSM-6460LV 型扫描电镜进行表征。

3 结果与讨论

3.1 制备工艺

HPC 适用于以沥青为碳前驱体的液相致密, 对具有微细孔隙的碳纤维预制体或 C/C 坯体的深度渗透表现出显著的增密效率, 且可以获得高性能和良好微观结构的复合材料^[4]。据日本稻垣道夫报道^[5], 当沥青处于封闭系统, 在 700 °C 下施加 10 ~ 30 MPa 压力, 可以得到 90% 以上残碳值, 处于封闭系统中沥青残碳值大于无封闭系统和不施压状态。由表 1 可看出, HPC 增密效率较高, 第 2 次高压炭化后制品密度达到了 1.60 g/cm³。当制品密度达到一定值后, 为了增加致密后坯体内的微裂纹或使坯体内的封闭孔隙打开以利于进一步浸渍和渗透, 同时促使无定形碳结构向石墨相转变, 在进行两次 HPC 后再进行一次 2500 °C 石墨化处理, 结果表明石墨化处理制品增密量较石墨化前大, 增加了 0.22 g/cm³。经过一次 PC、四次 HPC 和两次石墨化处理, 制品最终密度为 1.92 g/cm³。

表 1 叠层针刺 C/C 复合材料的密度

Tab 1 Densities of needle-punching C/C composites

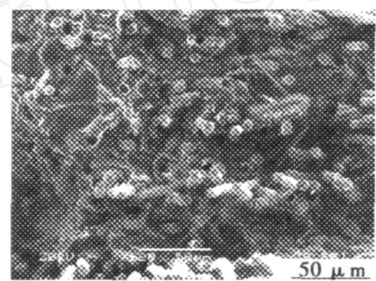
处理工艺	制品密度 / g·cm ⁻³	密度增量 / g·cm ⁻³
预制体	0.50	/
高温预处理后	0.48	-0.02
PC	1.04	0.56
第 1 次 HPC	1.43	0.39
第 2 次 HPC	1.60	0.17
石墨化	1.58	-0.02
第 3 次 HPC	1.80	0.22
石墨化	1.78	-0.02
第 4 次 HPC	1.92	0.14

对于全程沥青液相浸渍炭化过程, 制品的增密效率远大于 (CVD + HPC) 的, 整个致密化过程大约需

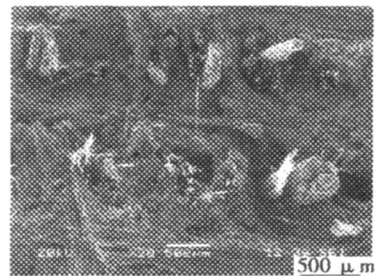
要两个月, 而采用 (CVD + HPC) 制备的 C/C 复合材料的致密化周期大多需要 6 ~ 7 个月。因此, 全程液相浸渍法大大缩短了生产周期, 降低了成本。

3.2 力学性能

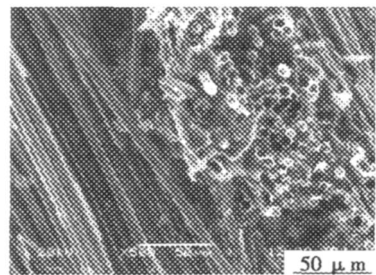
针刺成型技术是针对 2D C/C 材料层间剪切强度低的弱点及针刺整体碳毡纤维含量低而提出的新构想, 即利用倒钩针将网胎中的纤维引入 z 向^[3]。由图 1 可知, 网胎纤维沿 z 向的针刺导入明显增强了材料的整体结构, 导入的 z 向纤维以纤维簇的形式存在, 同时沥青碳与纤维界面结合紧密, 而沥青碳多层状结构存在。当材料发生层剪破坏时, 部分纤维被拔出, 材料的破坏方式为假塑性破坏模式, 对提高层间剪切强度起到增强效果。



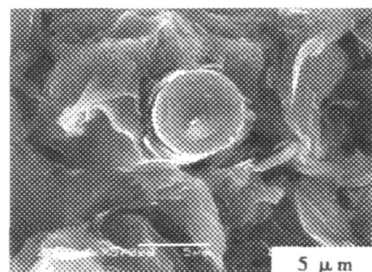
(a) z 向单丝拔出形貌



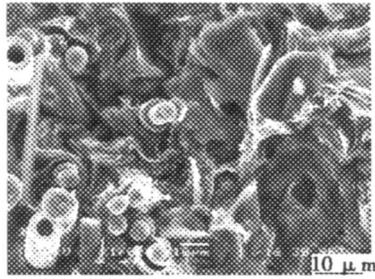
(b) z 向纤维束拔出形貌



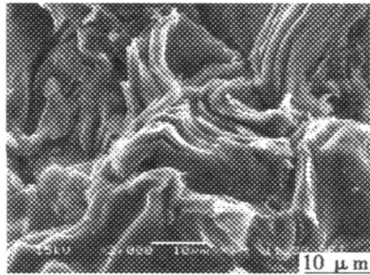
(c) x - y 向纤维束



(d) 纤维与碳基体界面



(e) 纤维与碳基体界面



(f) 沥青碳

图 1 C/C材料断面形貌

Fig 1 Fracture surface morphologies of C/C composite

表 2 结果表明,叠层针刺碳布 C/C 材料的 z 向短梁水平剪切强度为 18.7 MPa,是整体毡 C/C 材料的 1.95 倍,层剪强度有了显著提高。针刺 C/C 材料的 $x-y$ 、 z 向压缩强度分别是 109 和 156 MPa,均大于整体毡 C/C 材料的 92.3 和 110 MPa。这是因为碳布、纤维/基体界面及基体共同决定着材料的压缩强度。在试样的 z 向,压缩强度与材料的抗剪能力呈正相关关系,针刺 C/C 材料 z 向压缩强度要比整体毡 C/C 材料高很多。

表 2 叠层针刺 C/C 复合材料力学性能

Tab 2 Mechanical properties of needle-punching C/C composites MPa

材料	层间剪切强度	压缩强度		拉伸强度		弯曲强度	
		$x-y$ 向	z 向	$x-y$ 向	z 向	$x-y$ 向	z 向
整体毡 C/C	9.6	92.3	110	48.5	9.3	55.4	30.7
叠层针刺 C/C	18.7	109	156	90.2	7.4	152	26.5

叠层针刺 C/C 材料 $x-y$ 向拉伸和弯曲强度主要取决于碳布的拉伸、弯曲强度,拉伸强度为 90.2 MPa,是整体毡 C/C 材料的 1.86 倍,弯曲强度为 152 MPa,接近整体毡 C/C 材料的 3 倍。

3.3 热学性能

3.3.1 线胀系数^[6]

由表 3 可看出,叠层针刺 C/C 的 800 线胀系数小于整体毡 C/C 的,800 时 $x-y$ 向线胀系数为 $0.97 \times 10^{-6} / K$, z 向为 $4.36 \times 10^{-6} / K$,表现为各向异性。据文献 [7] 报道,PAN 基碳纤维高温下轴向的线胀系数约为 $(1.0 \sim 1.8) \times 10^{-6} / K$,而径向高达 $(7 \sim 13) \times 10^{-6} / K$,沥青 HPC 后在室温 ~ 1000 线胀系

数逐渐上升,数值变化为 $(6.0 \sim 6.7) \times 10^{-6} / K$ ^[8]。针刺 C/C 材料由于 $x-y$ 方向引入了碳布,轴向纤维取向高,从而导致针刺 C/C 材料线胀系数存在明显的各向异性。

表 3 叠层针刺 C/C 复合材料热学性能

Tab 3 Thermal properties of needle-punching C/C composites

材料	800 线胀系数 / $10^{-6} K^{-1}$		室温热导率 / $W \cdot (m \cdot K)^{-1}$	
	$x-y$ 向	z 向	$x-y$ 向	z 向
整体毡 C/C	3.43	6.72	107	65.5
叠层针刺 C/C	0.97	4.36	65.9	53.8

基体碳的类型、碳基体与纤维界面结构以及孔隙对线胀系数也起重要作用。沥青碳属于易石墨化的炭基体,沥青碳基 C/C 材料的线胀系数小于树脂碳基 C/C 材料的。而经过 HPC 以及高温石墨化处理后的沥青碳更易环绕纤维轴向长成石墨片层结构 [图 2(d)、(e)],已知石墨晶体层片内以共价键相结合,而层片之间以弱的范德华键结合,所以石墨晶体线胀系数呈现各向异性,垂直于层片面的线胀系数大于平行于层片面的^[9]。由此可见,针刺 C/C 材料线胀系数各向异性与基体碳、纤维界面结构密切相关。此外,孔隙越多,热膨胀产生的热应力被吸收掉的就越多,导致线胀系数降低。

3.3.2 热导率

对于 C/C 复合材料,声子机制对热导率的贡献占主要作用^[4]。由表 3 可以看出,由于 $x-y$ 向引入了碳布,热导率大于 z 向,而 z 向网胎纤维的引入,使得 2D 碳布/碳纤维网胎叠层针刺制品的热导率各向异性程度低于整体毡 C/C 材料,整体毡 C/C 材料热导率要大于针刺 C/C 材料。这是因为煤沥青经过高压炭化趋向于层状结构 [图 2(f)]^[10],经过 2500 高温石墨化处理,沥青碳更趋向于石墨结构,石墨化度高,使材料具有较高的热导率。据邹林华报道^[11],碳纤维取向优势大,则导热性大。

4 结论

以 T300 无纬布与 PAN 碳纤维网胎叠层针刺预制体,即网胎纤维沿 z 向的针刺导入,明显增强了材料的整体结构,导入的 z 向纤维以纤维簇的形式存在。材料的 z 向层剪及压缩、 $x-y$ 向拉伸及弯曲强度较整体毡提高,分别为 18.7、156、90.2、152 MPa。同时,材料的线胀系数表现为各向异性,热导率各向异性程度低于整体毡 C/C 材料。 $x-y$ 、 z 向 800 线胀系数分别是 0.97×10^{-6} 和 $4.36 \times 10^{-6} / K$, $x-y$ 、 z 向室温热导率分别是 65.90 和 53.78 $W / (m \cdot K)$ 。

采用 (PIC 和 HPC) 制备的 C/C 复合材料,其制备周期大幅度缩短。

(下转第 48 页)

基体树脂使用。

4 结论

利用对羟基苯甲醛、甲醛和苯胺合成了含醛基的苯并恶嗪树脂,通过研究得出如下结论:

(1)用红外光谱和核磁氢谱对其结构进行表征,证实了该树脂结构中存在恶嗪环;

(2)含醛基苯并恶嗪树脂 90 的黏度在 1 h 内低于 $0.5 \text{ Pa}\cdot\text{s}$, 15 ~ 150 min 内黏度增长率为: $2.9 \text{ mPa}\cdot\text{s}/\text{min}$,具有良好的加工性能;

(3)计算出该树脂凝胶化反应活化能为 $35.409 \text{ kJ}/\text{mol}$,通过 DSC 测试,发现含醛基的苯并恶嗪树脂热固化温度较低,有利于成型工艺;

(4) TGA 测试结果表明,该树脂在 N_2 保护下 T_d^5 为 288, T_d^{10} 为 397,最终的碳化率为 65.63%,并计算其耐热指数为 221.09。

综上所述,醛基的引入可以有效地提高苯并恶嗪树脂的耐热性能和热稳定性能。

参考文献

1 Ning X, Ishida Hatsuo. Phenolic materials via ring-opening polymerization: synthesis and characterization of bisphenol-A based benzoxazines and their polymers. *Journal of Polymer Science: part B*, 1994; 32: 1 121 ~ 1 129

2 Ishida Hatsuo, Houghlas I Allen. Physical and mechanical

characterization of near-zero shrinkage. *Polymer Science: part B*, 1996; 34: 1 019 ~ 1 030

3 Ishida Hatsuo, Hong Yee Low. A study on the volumetric expansion of the benzoxazines-based phenolic resin. *Macromolecular*, 1997; 30: 1 099 ~ 1 106

4 Ishida H, Allen D J. Physical and mechanical characterization of near-zero shrinkage polybenzoxazine. *Polymer Science: Part B*, 1996; 34: 1 019

5 Hatsuo Ishida, Sharon Ohba. Synthesis and characterization of maleimide and norbornene functionalized benzoxazines. *Polymer*, 2005; 46: 5 588 ~ 5 595

6 顾宜,田巧等.耐热性苯并恶嗪树脂复合物及其制备方法和用途. CN 1884376A

7 张炳伟,徐日伟,丁雪佳.一种新型苯并恶嗪的合成与表征及其热性能的研究. *热固性树脂*, 2004; 19(2): 1 ~ 4

8 Kim H J, Brunovska Z, Ishida H. Synthesis and thermal characterization of polybenzoxazines based on acetylene-functional monomers. *Polymer*, 1999; 40: 6 565 ~ 6 573

9 顾宜,钟赤峰,谢美丽.用于 RTM 成型工艺的苯并恶嗪树脂及其复合材料. *复合材料学报*, 2000; 17(4): 32 ~ 37

10 陈红,徐日伟,余鼎声.苯恶嗪的合成及其固化性能的研究. *热固性树脂*, 2002; 17(3): 1 ~ 3

(编辑 吴坚)

(上接第 39 页)

参考文献

1 李贺军.航空耐高温 C/C 复合材料发展现状和存在问题的研究.见:中国航空学会航空百年学术论坛复合材料分论坛暨第六届山东复合材料学术年会论文集, 2003: 155 ~ 159

2 巩前明,黄启忠,黄伯云.炭化压力对沥青成焦形貌及航空刹车用 C/C 复合材料浸渍增密效果的影响. *新型炭材料*, 2002; 17(2): 23 ~ 27

3 苏君明,崔红.新型针刺碳布 C/C 复合材料的结构与性能. *新型炭材料*, 2000; 15(2): 11 ~ 14

4 马伯信. C/C 复合材料工艺基础. 2002: 103 ~ 105

5 Michio Inagaki, Kang Feiyu. *Carbon Materials Science and Engineering-From Fundamentals to Applications*, 2006: 97

6 Manocha L M. Thermophysical properties of densified pitch based carbon/carbon materials - Bidirectional compos-

ites. *Carbon*, 2005: 1 ~ 2

7 苏红,姚冬梅,闫联生.一种新型滑撬用针刺 C/C 复合材料制备与性能研究. *固体火箭技术*, 2006; 29(6): 465

8 黄剑.沥青碳的微观结构及其对性能影响的研究. *航天动力技术研究院硕士论文*, 2007: 96 ~ 97

9 赵建国,李克智,李贺军等. C/C 复合材料热膨胀性能的研究. *材料热处理学报*, 2006; 27(6): 1 ~ 3

10 孙乐民,李贺军.沥青基 C/C 复合材料压力浸渍—炭化机理分析. *西北工业大学学报*, 2001; 19(1): 88 ~ 92

11 邹林华,黄伯云. C/C 复合材料的热导率. *中国有色金属学报*, 1997; 7(4): 133 ~ 134

(编辑 吴坚)