

文章编号: 1004-0609(2003)06-1430-05

单向 C/C 复合材料的液相法制备及其显微结构^①

熊 翔, 黄伯云, 肖 鹏

(中南大学 粉末冶金国家重点实验室, 长沙 410083)

摘 要: 以沥青、沥青加焦炭粉和树脂加焦炭粉 3 种预浸料制备纤维预浸体, 模压成型制备坯体, 然后用沥青液相法制备了 3 种单向 C/C 复合材料试样, 对这些试样的密度、孔隙率和显微结构进行了测试和观察。在热压成型坯体内, 收缩微裂纹沿纤维轴向与外界相通, 可被再浸渍填充, 而孔洞则大多与外界隔绝, 不能被再浸渍填充。添加焦炭粉作填料有利于 C/C 复合材料中纤维体积分数的控制、减少封闭气孔的形成, 提高材料的密度。但焦炭粉末将扰乱基体层状结构组织, 甚至使其出现紊乱状态。

关键词: C/C 复合材料; 填充; 焦炭填充料; 显微结构

中图分类号: TB 332

文献标识码: A

制备炭/炭复合材料通常采用气相法和液相法, 即碳氢气体化学气相渗透法和树脂或沥青液态浸渍-炭化法。沥青具有高的残炭率, 是炭/炭复合材料较理想的基体炭前驱体, 但沥青炭化时热解气易造成严重的鼓泡, 而导致沥青排出坯体外, 或坯体膨胀甚至解体^[1-3]。目前一般采用模压法、气体压力法、氧化处理法和硫化处理法^[2-7] 等来克服热解气体鼓泡所带来的影响。用液相法制备炭/炭复合材料, 在对纤维预浸体进行模压成型时, 模压温度与压力对坯体的密度、结构均匀性和纤维/基体体积分数有着重要的影响^[1]而坯体的孔隙形貌、分布等结构因素又必然影响后续浸渍、补充增密过程, 特别对粘度较大的沥青类浸渍剂而言尤为如此^[6-9]。因此, 模压温度与压力对 C/C 复合材料的组织结构有极其重要的影响。以石墨粉、焦炭粉等作填充料加入基体中, 可抑制沥青中间相的膨胀溢出^[10-14], 改善显微结构对模压压力的敏感性, 有利于控制纤维体积分数和改善结构的均匀性。本实验主要研究了模压成型压力与温度, 以及预浸料的组成对单向 C/C 复合材料微观结构的影响。

1 实验

由美国 Amoco 公司生产的沥青基 4K P25 炭纤维预浸渍后单向湿缠绕在纺锤板上制得预浸材料, 然后通过热模压成型-炭化和再浸渍沥青-炭化,

制得单向 C/C 复合材料, 其制备过程如图 1 所示。焦炭粉末由 Aerocarb80 沥青经炭化-破碎方法制得, 平均粒径 8.54 μm , 沥青为 Aerocarb80 石油沥青。炭化温度为 1 000 $^{\circ}\text{C}$, 高温热处理温度为 2 200 $^{\circ}\text{C}$, 氩气保护。每个环节均取样测试密度、

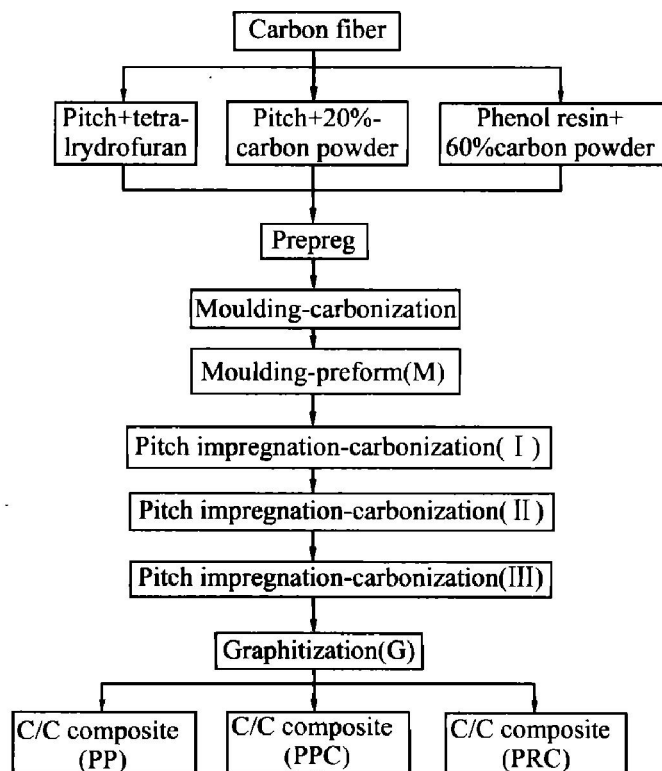


图 1 单向 C/C 复合材料的制备过程

Fig. 1 Fabricating process of unidirectional C/C composites

① 基金项目: 国家重点工业试验性项目(计高技(1998)1817)

收稿日期: 2003-03-07; 修订日期: 2003-06-05

作者简介: 熊 翔(1963-), 男, 教授, 博士。

通讯联系人: 熊 翔, 教授, 博士; 电话: 0731-8836079(0); E-mail: xiaopeng@mail.csu.edu.cn

孔隙率, 采用光学显微镜和扫描电子显微镜(SEM)观察微观结构; 体密度测量采用标准的水银排开法; 孔隙率通过异丙酮浸入进行测量。

2 结果与讨论

2.1 模压成型及致密化

模压成型是沥青基 C/C 复合材料制备工艺中的一个重要步骤。模压过程经历了 3 个阶段: 中间相形成、密实和固化。在中间相形成阶段低分子量物质挥发, 聚合反应进行, 形成高分子量的碳氢物质。这一阶段温度的选择是关键, 如果模压温度太高(如 450 °C), 沥青粘性增大将导致挥发物排出困难; 温度太低则没有中间相的形成, 所制得复合材料中含有大的孔洞, 且基体围绕纤维分布差。因此, 必须在这两个极端条件之间权衡考虑, 本研究选择温度 430 °C, 保温 4~5 h, 此时不施加压力。在密实阶段, 10 min 内温度从 430 °C 升高到 450 °C, 同时逐渐施加模压压力到一恒定值。由于纤维与基体的重排导致压力降低, 要求不断地增大压力直到稳定。将温度升到 480~500 °C 时, 进入固化阶段。随着热聚合的进行, 沥青开始失去热塑性特征, 压机上下板施加的机械约束将限制挥发气体膨胀的影响, 压力自动升高。

在初坯体热压成型过程中, 由于压力的挤压作用, 处于液态的基体炭前驱体将产生流动, 纤维随之移动而重新排列, 多余的前驱体被挤出体外。若成型压力过高, 大量的前驱体被挤出, 导致坯体内残留的前驱体量过低, 将影响炭化后纤维间的粘结及坯体的成型。若成型压力过低, 有过量的前驱体留存在坯体内, 又将导致基体相含量高, 而纤维含

量低^[1]。

图 2 所示为试样制备过程中的密度(ρ)和孔隙率(ε)的变化曲线。从图 2 可以看到, 初坯体的密度均较低($\leq 1.53 \text{ g/cm}^3$), 孔隙率较高, 后续多次浸渍-炭化有效地提高了坯体的致密度, 达到 1.7 g/cm^3 以上。但从增密效率来看, 因初坯体密度低、孔隙率高, 其后第一次浸渍-炭化效果最为显著, 尤其是 PRC 试样, 其初坯体密度虽最低仅 1.42 g/cm^3 , 但经第一次浸渍-炭化后, 其致密度就已接近前两者, 提高最快, 最终致密度开为最高。

2.2 C/C 复合材料的微观结构

从成型坯体的低倍 SEM 微观结构(见图 3)来看, 初坯体中除孔洞外还存在着许多微裂纹。显然, 这些微裂纹是由于基体相炭化时收缩形成的, 其形成位置受基体收缩力和纤维表面粘附力的影响。在 PP 试样中, 基体相少而薄, 收缩量及收缩力较小, 且沥青与这种沥青基纤维表面有良好的亲和性, 因而微裂纹多在基体内形成(见图 3(a)); 在 PPC 试样中, 基体相有所增加, 收缩量及收缩应力也相应加大, 但 20% 焦炭粉的添加影响了基体相的收缩量和收缩力, 形成的微裂纹数反而明显减少, 且微裂纹多在基体内形成(图 3(b))。在 PRC 试样中, 由于预浸料树脂与纤维表面亲和性差的原因, 微裂纹几乎全沿纤维、基体界面而形成(见图 3(c))。微裂纹沿着纤维轴向与外界相通, 可被后续的浸渍-炭化所形成的基体炭填充, 而孔洞则不能完全被填充(见图 4)。从金相分析结果可以看出(见图 5), PRC 初坯试样中孔洞最少, 其致密度低, 可以说完全是由于大量微裂纹的形成所致, 但微裂纹易于被填充, 因而其密度增长较快且可达到较高的

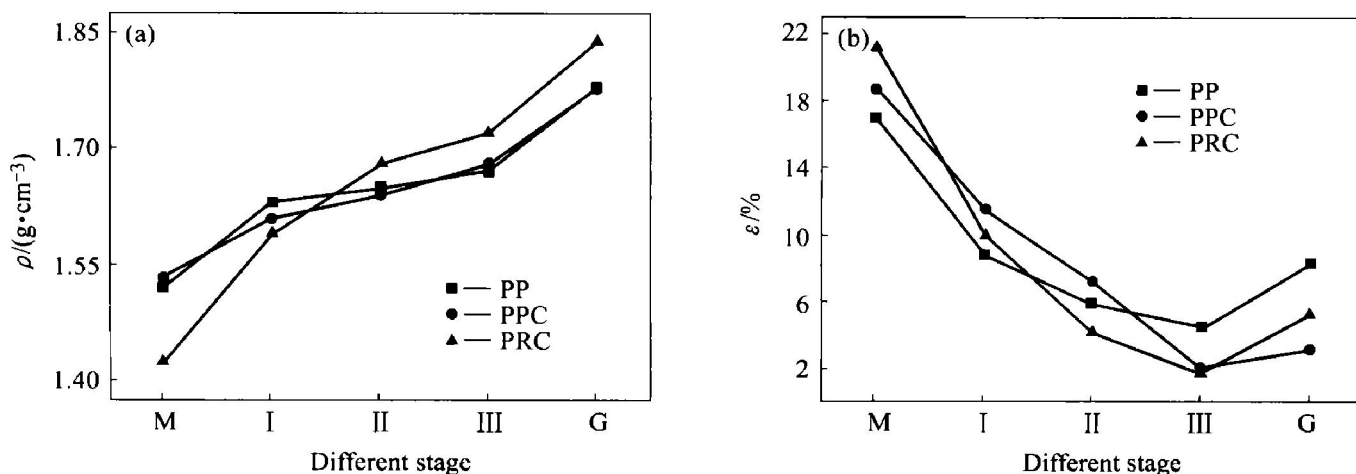


图 2 C/C 复合材料的密度和孔隙率

Fig. 2 Density(a) and porosity(b) of carbon/ carbon composites

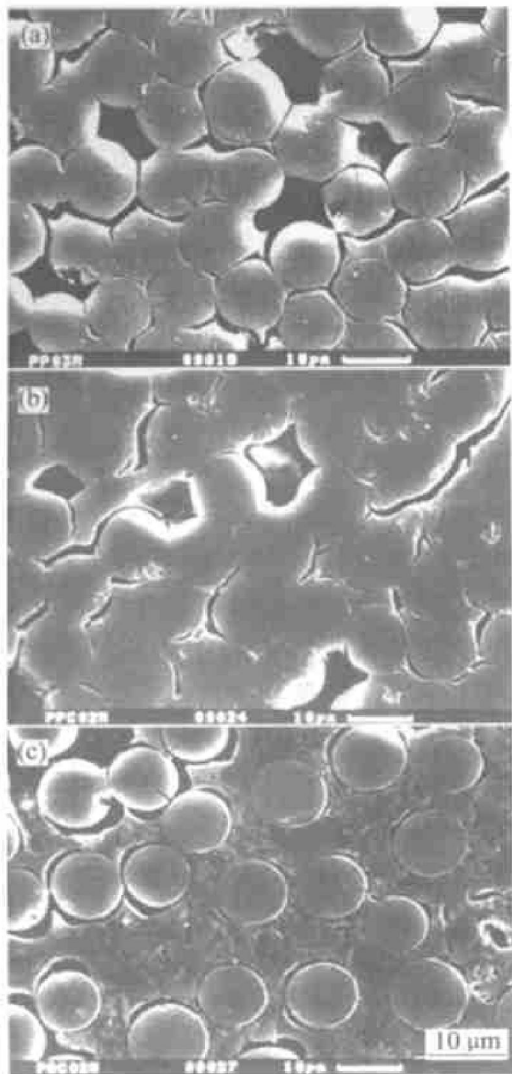


图 3 C/C 复合材料初坯的收缩裂纹 SEM 像
Fig. 3 SEM images of shrinking microcracks on mould preforms
(a) -PP; (b) -PPC; (c) -PRC



图 4 样品的残留孔洞
Fig. 4 Residue pores of specimens

最终致密度, 在完成 3 次再浸渍-炭化循环后, PRC 试样中的孔隙率仅为 7%, 在三者中最低。

高倍 SEM 观察发现, 初坯体中基体炭化时, 由于纤维表面对基体结构的诱导作用影响, 基体组

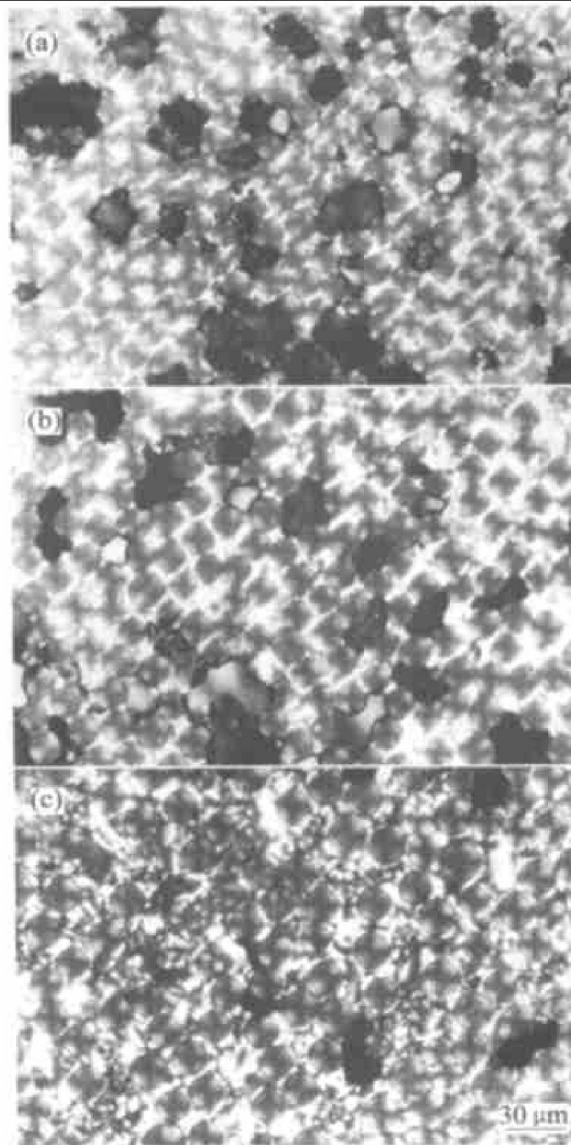


图 5 C/C 复合材料的金相显微结构
Fig. 5 Metallographic microstructures of carbon/carbon composites
(a) -PP; (b) -PPC; (c) -PRC

织沿纤维轴向形成了层状结构特征。它的层间结合力较弱, 因而炭化时在受到基体收缩应力和纤维表面粘着力作用时, 收缩微裂纹主要在基体组织层间或少量在基体/纤维界面上形成, 而在垂直基体层状结构的方向, 基体强度较大, 收缩微裂纹则只在基体/纤维界面上形成(见图 6(a)、6(b))。初坯体内微裂纹经再浸渍填充后, 炭化时体积收缩将在 2 次基体内产生更微细的裂纹, 显得较为疏松(见图 6(c))。经高温热处理后, 基体炭石墨化度提高, 一方面基体组织沿纤维轴向排列更为整齐, SEM 观察其层状特征更为鲜明; 另一方面基体会进一步收缩, 并导致基体结构内产生新的收缩微裂纹(见图 6(d)), 使孔隙率增大。

3 种 C/C 复合材料的金相显微结构(见

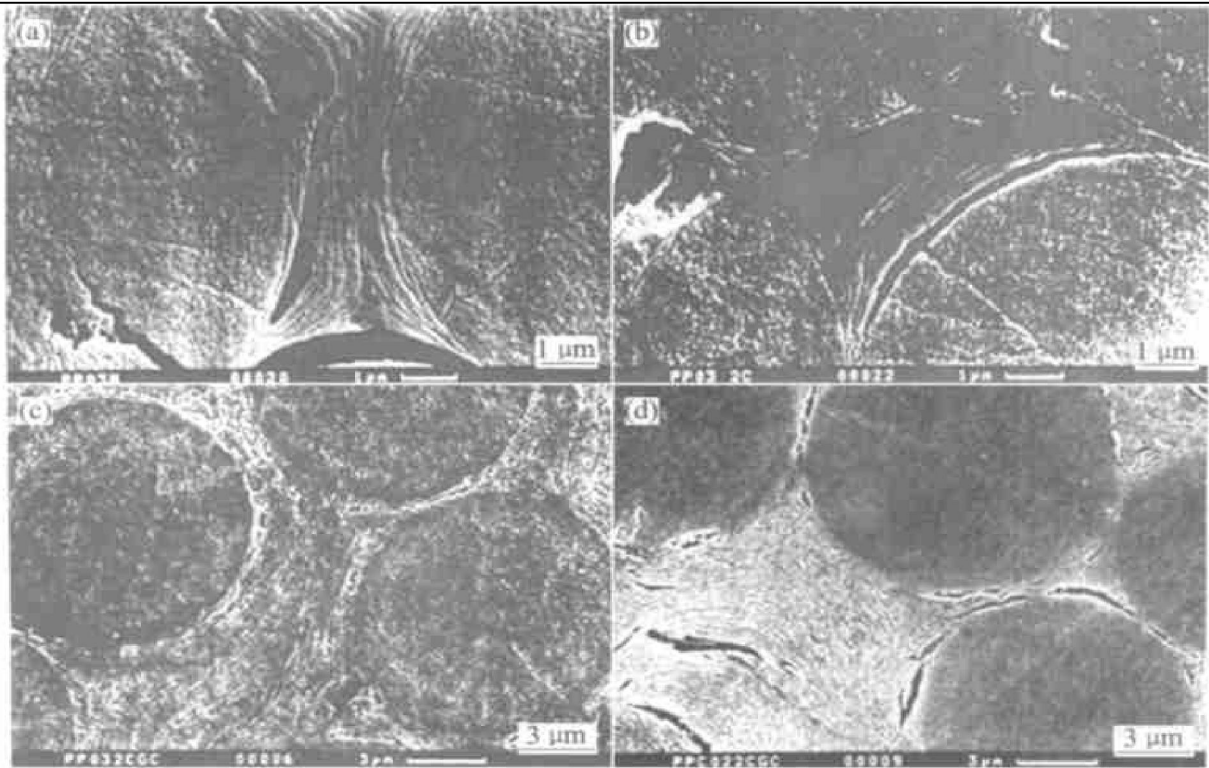


图 6 沥青炭基体收缩微裂纹 SEM 像
Fig. 6 SEM images of shrinking microcracks on pitch carbon matrix

图 5) 表明: 随着前驱体内焦炭添加量的增多, 纤维分隔距离加大, 基体相含量增多, 纤维含量降低。未添加焦炭粉填料的 PP 试样中纤维排列较紧密, 添加 20% 焦炭粉填料的 PPC 试样中次之, 添加 60% 焦炭粉填料的 PRC 试样中纤维间距最大、基体层最厚, 且基体中可观察到大量不规则形状的焦炭粉颗粒(见图 7)。在光学显微镜下采用步进计点法测量(见表 1), 这 3 种试样所对应的纤维体积分数分别为 66%、54%、43%。

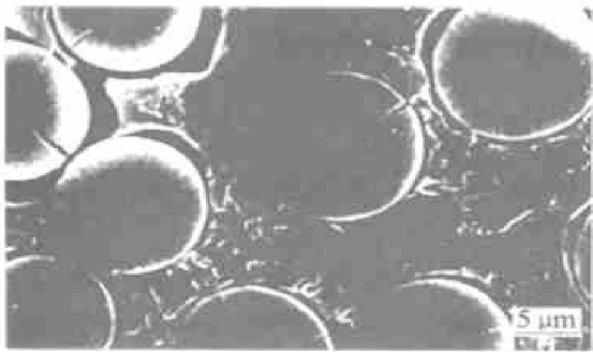


图 7 C/C 复合材料(PRC)的 SEM 显微结构
Fig. 7 SEM microstructure of PRC/CC composites

采用液相热压成型方法来制备 C/C 复合材料, 添加焦炭粉作填充料, 不仅改善了成型对压力的敏感度, 而且还有利于显微组织及纤维含量的控

制^[10-13]。但焦炭粉末颗粒与沥青炭的界面效应干扰了基体组织结构的形成, 甚至在颗粒周围基体层状组织出现紊乱状态(见图 8)。



图 8 焦炭颗粒对炭基体组织的影响
Fig. 8 Influence of coke particles on carbon matrix microstructure

表 1 3 种组元的体积分数(%)
Table 1 Volume fractions of three kinds of microstructural components(%)

Specimen	Fiber	Matrix	Porosity
PP	66	21	13
PPC	54	34	12
PRC	43	50	7

3 结论

1) 用液相法制备炭/炭复合材料, 热压成型坯体内收缩微裂纹大多沿纤维轴向与外界相通, 可被再浸渍—炭化填充, 而孔洞(气孔)一般与外界隔绝, 不能被再浸渍—炭化填充。

2) 添加焦炭粉作填料便于炭/炭复合材料中纤维体积分数的控制, 以及减少封闭气孔的形成, 有利于再浸渍—炭化致密化。但焦炭粉末将扰乱基体层状结构组织, 甚至出现紊乱状态。

REFERENCES

- [1] Fitzer E. The future of carbon-carbon composites[J]. Carbon, 1987, 25(2): 163 - 190.
- [2] Fitzer E, Huttner W, Manocha L M. Influence of process parameters on the mechanical properties of carbon composites with pitch as matrix precursor[J]. Carbon, 1980, 18(4): 291 - 295.
- [3] White J L, Sheaffer P M. Pitch-based processing of carbon-carbon composites[J]. Carbon, 1989, 27(5): 697 - 707.
- [4] Liedtke V, Huttering K J. Mesophase pitches as matrix precursor of carbon fibre reinforced carbon[J]. Carbon, 1996, 34(9): 1057 - 1086.
- [5] Matzinos P D, Patrick J W, Walker A. Coal-tar pitch as a matrix precursor for 2D C/C composites[J]. Carbon, 1996, 34(5): 639 - 644.
- [6] Matzinos P D, Patrick J W, Walker A. The efficiency and mechanism of densification of 2D C/C composites by coal-tar pitch impregnation[J]. Carbon, 2000, 38(8): 1123 - 1128.
- [7] Rellick G. Densification efficiency of carbon-carbon composites[J]. Carbon, 1990, 28(4): 589 - 594.
- [8] Granda M, Patrick J W, Walker A, et al. Densification of unidirectional C/C composites by melted pitch impregnation[J]. Carbon, 1998, 36(7): 943 - 952.
- [9] Dillon F, Thomas K M, Marsh H. The influence of matrix microstructure on the mechanical properties of CFRC composites[J]. Carbon, 1993, 31(8): 1337 - 1348.
- [10] Eiichi Yasuda, Yasuhiro Tanabe, Lalit M, et al. Matrix modification by graphite powder additives in carbon fibre/carbon composite with thermosetting resin precursor as a matrix[J]. Carbon, 1988, 26(2): 225 - 227.
- [11] Kanno K, Fernandez J J, Fortin F, et al. Modifications to carbonization of mesophase pitch by addition of carbon blacks[J]. Carbon, 1997, 35(10-11): 1627 - 1637.
- [12] Christ K, Huttering K J. Carbon-fibre-reinforced carbon composites fabricated with mesophase pitch[J]. Carbon, 1993, 31(5): 731 - 750.
- [13] Kowbel W, Chellapa V, Withers J C. Properties of C/C composites produced in one low cost manufacturing step[J]. Carbon, 1996, 34(6): 819 - 821.
- [14] Blanco C, Santamaria R, Bermejo J, et al. Pitch-based carbon composites with granular reinforcements for frictional applications[J]. Carbon, 2000, 38(7): 1043 - 1051.

Microstructures of unidirectional fibre-reinforced C/C composites fabricated by liquid method

XIONG Xiang, HUANG Baiyun, XIAO Peng

(State Key Lab for Powder Metallurgy, Central South University, Changsha 410083, China)

Abstract: Three kinds of unidirectional fibre-reinforced C/C composites were fabricated by the liquid method using pitch, pitch plus coke and resin plus coke during the prepreg. Their densities, porosities and microstructures were tested and observed. In primary green composites, shrinkage cracks are formed mostly along the fibre axial and connected to the outside. They can be easily reimpregnated. However, pores are usually isolated from the outside and cannot be reimpregnated. The coke fillers can modify the microstructures. The use of filler particles facilitates the control of the fibre volume fraction and the reduction of the pores formed during moulding. The composites with coke fillers can be reimpregnated to get higher densities. On the other hand, coke particles interfere with the layer microstructure of the carbon base.

Key words: C/C composites; impregnation; coke fillers; microstructures

(编辑 龙怀中)