

炭化压力对编织 C/C 复合材料致密过程及结构的影响

符朝旭, 文海花, 杨彩云, 罗来正, 李景育

(中国兵器工业第五九研究所, 重庆 400039)

摘要: **目的** 研究不同炭化压力环境对 C/C 复合材料致密过程及结构的影响。**方法** 通过浸渍/高压炭化工艺在不同炭化压力下制备高温煤沥青炭块及沥青基 C/C 复合材料, 并研究不同炭化压力环境下对其密度和孔隙的影响。**结果** 制备沥青炭的炭化压力由 20 MPa 增大至 60 MPa 时, 沥青炭体积密度由 1.08 g/cm^3 增加至 1.39 g/cm^3 , 质量比表面积由 14.74 增加至 16.51, 开孔率由 26.73 减少至 7.94, 孔隙填充效果明显改善, 浸渍-炭化的增密效率得到提升。**结论** 在编织 C/C 材料的致密过程中, 压力越大, 其孔隙越小, 分布越均匀, 故产品致密效果越好。

关键词: 沥青炭; C/C 复合材料; 炭化; 开孔率

DOI: 10.7643/issn.1672-9242.2019.05.000

中图分类号: TJ04

文献标识码: A

文章编号: 1672-9242(2019)05-0096-05

Influences of Carbonization Pressures on Densification Process and Structure Characteristic of Woven C/C Composites

FU Zhao-xu, WEN Hai-hua, YANG Cai-yun, LUO Lai-zheng, LI Jing-yu
(Southwest Technology and Engineering Research Institute, Chongqing 400039, China)

ABSTRACT: **Objective** To study the influences of different carbonization pressures on densification process and structure characteristic of C/C composites. **Methods** High temperature pitch derived carbon bulk and pitch matrix C/C composite were prepared by PIC process at different pressures. Influences of different carbonization pressures on bulk density and porosity were determined. **Results** When the carbonization pressure for preparing pitch carbon was increased from 20 MPa to 60 MPa, the bulk density of the pitch carbon was increased from 1.08 g/cm^3 to 1.39 g/cm^3 ; the mass specific surface area was increased from 14.74 to 16.51; the opening ratio was decreased from 26.73 to 7.94. The results showed that the effect of pore filling and the densification efficiency of impregnation-carbonization were improved. **Conclusion** During the densification process of woven C/C materials, the greater the pressure, the smaller the pore, and the more uniform the distribution, so the effect of densification is better.

KEY WORDS: pitch derived carbon; C/C composites; carbonization; porosity

编织 C/C 复合材料因其优良的抗冲击损伤性能、力学性能和耐烧蚀性能被广泛应用于航空、航天领域^[1-4], 编织 C/C 复合材料结构件和功能件的应用极

大地提升了航空、航天装备的各项性能。该材料能够克服传统复合材料由于层间没有纤维通过而容易分层的不足, 并且通过调整不同维度方向纤维用量和排

列方式，实现结构设计灵活、异型件一次编织成形、结构不分层、整体性高等特性^[5]，满足航空、航天装备的特殊要求。

编织 C/C 复合材料中以沥青为致密前躯体的高压炭化工艺是制备编织 C/C 复合材料的重要工艺方法之一，其中炭化压力是高压炭化工艺的关键工艺参数，对沥青炭的结构及复合材料的制备过程有着直接的影响。巩前明等^[6]研究了炭化压力对沥青炭形貌的影响，研究表明：低压下的焦炭孔大小不均，随机分布，且有大的裂缝；而高压炭化所得焦炭不仅孔变小，

且分布均匀。在工程应用中，由于碳纤维增强体的存在，其高压炭化过程更为复杂。为了摸清炭化压力对编织 C/C 复合材料致密过程及结构的影响，文中针对高压应用环境下炭化压力对材料制备过程及结构的影响进行了研究，将为编织 C/C 复合材料工程应用提供重要的参考价值。

1 实验

试验原材料选用高温煤沥青，其性能参数见表 1。

表 1 高温煤沥青的性能参数

材料	元素分析			软化点 /℃	族组分			灰分	残炭率/%
	C	H	N		QI	TI-QS	TS		
高温煤沥青	93.21	4.46	0.92	102	11.18	19.00	69.82	0.10	58.89

注：QI 为 α 树脂，TI-QS 为 β 树脂，TS 为 γ 树脂

对沥青进行炭化和石墨化处理，制备沥青炭。以氮气作保护气体，设定统一的加热速率、炭化温度和石墨化处理温度(2500 ℃)，分别设定炭化压力为 20、30、40、60 MPa。以高温煤沥青为浸渍剂，编织预制体为增强体，采用沥青浸渍/常压炭化和沥青浸渍/高压炭化/石墨化相结合的工艺制备 C/C 复合材料，最终材料密度为 1.89 g/cm³。

参照 YB/T 908—1997《炭素材料显气孔率的测定》，用排水法测试材料的表观密度和开孔率。采用压汞测孔方法表征材料的孔隙分布。运用 JEOL JSM-6460LV 扫描电子显微镜和 AXIO SKOP-40A POL 型偏光显微镜观察材料微观结构。

2 结果与分析

2.1 炭化压力对沥青炭致密的影响

按照勒夏特列原理，如果在一个平衡体系内改变其中一个条件，使其离开平衡状态，则该体系必然会发生削弱这种变化趋势的相应变化，或给这种影响以一种抵抗力。因此，当体系在外加压力下进行化学反应时，若随着反应的进行，体系的体积减少，则增大压力会加快反应的速度。在不同炭化压力下，得到的沥青炭试样分别由里到外取 5 个试样(1[#]—5[#])，采用排水法测试了试样的表观密度和开孔率，如图 1 和图 2 所示。由图 1 可见，随着炭化压力增大，沥青炭的表观密度增大。炭化压力为 20 MPa 压力时，表观密度均值为 1.08 g/cm³；炭化压力增至 60 MPa 时，表观密度均值增至 1.39 g/cm³。由图 2 可见，沥青炭的开孔率随炭化压力增大而减小，炭化压力为 20 MPa 压力时，开孔率均值为 26.73；炭化压力增大至 60 MPa 压力时，开孔率均值减至 7.94。

炭化初期，在沥青侵入材料内部的炭化过程中，

当温度高于 400 ℃ 以上时，沥青形成中间相小球，并生小球体的长大、融并和产生各向异性晶体，沥青黏度进一步增大。炭化过程中释放的沥青小分子在产品内部形成气泡，由于沥青表面张力很高，气泡不容易破裂，因而气泡可以长得很大，形成大的孔洞。在压力作用下，沥青气泡稍有长大，气泡内部的压力就与

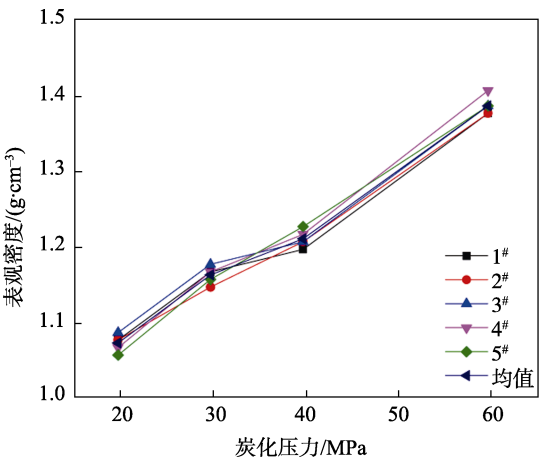


图 1 沥青炭表观密度

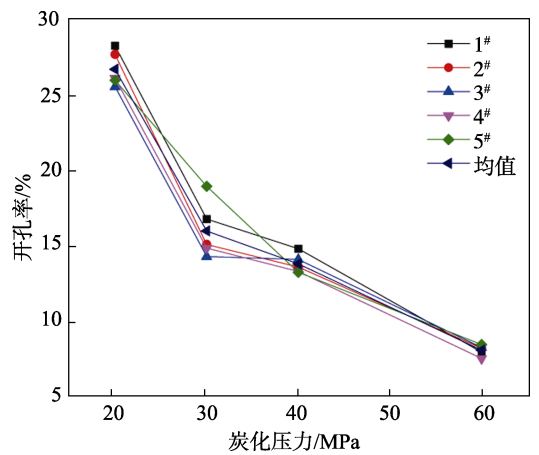


图 2 沥青炭开孔率

外部压力平衡,气泡的长大随即终止,因而沥青从材料中的流淌较少,沥青的体积密度较高^[7]。随着压力的增大,基体炭的体积密度明显增加,孔隙填充效果明显改善,尤其是大孔效果最为明显。较高的炭化压力能够抑制沥青的这种流淌,也可以抑制沥青混合物中低分子量芳香族化合物和直链小分子脂肪烃的挥发。同时加压也有利于聚合反应的进行,从而提高浸渍-炭化的增密效率^[8]。

2.2 炭化压力对沥青炭微观形貌的影响

合丰高温煤沥青在 20、30、40、60 MPa 炭化压力下形成的沥青炭 SEM 微观形貌如图 3 所示。

由图 3 可见,较低压力下,沥青炭结构疏松,孔隙大小不均,但大孔较多,随机分布。随着压力提高,孔隙变小,分布趋于均匀,孔隙小而均匀(见图 3d)。

由前面分析得知,沥青炭的表观密度与开孔率随炭化压力的变化与 SEM 观察结果一致。不同炭化压力下,沥青炭表观密度相差较大,这与沥青炭中孔隙大小、含量、分布等因素有关。为了更好地观察沥青炭的微观形貌特征,将沥青炭试样(B-20、B-30、B-40、B-60)进行镶嵌、磨平、抛光和超声清洗,然后在光学显微镜下观察。图 4 是分别放大 12.5 倍(面积相同的观察区域)和 50 倍条件下各试样的照片。从光学形貌照片可看到与 SEM 照片相同的规律,即随着炭化压力增大,孔隙变得小而均匀,分布也密集而均匀。

2.3 炭化压力对 C/C 复合材料孔隙的影响

压汞测孔方法是近年来材料科学研究中常用的孔特征测试评定方法,汞不会浸润被它压入的大多数材料(汞和固体之间的润湿角 θ 大于 90°)。因此,只有在外力作用下,汞才能压入多孔固体中微小的孔内。通常,外界所施加的压力与毛细孔中汞的表面张力相等。毛细孔半径与外界施加的压力之间有以下关系:

$$r = \frac{-2\sigma \cos \theta}{p} \quad (1)$$

式中: r 为毛细孔半径; p 为施加给汞的压力; θ 为汞对固体的润湿角; σ 为汞的表面张力。

由式(1)可知,只要知道测孔压力就可以计算出在此压力下汞所进入孔隙的最小半径,式中 $2\sigma \cos \theta$ 一般近似地取为 $-750 \text{ MPa} \cdot \mu\text{m}$, 则:

$$r = \frac{750}{p} \quad (2)$$

多孔体开孔比表面积可用压汞法测得。视毛细孔道为圆柱形,用 $(p+dp)$ 使汞充满半径为 $(r \sim dr)$ 的所有开孔体积, $(V-dV)$ 为半径小于 $(r \sim dr)$ 的所有开孔体积, σ 为汞的表面张力, α 为汞与多孔材料的浸润角,则质量为 m 的试样的质量比表面积为:

$$S_w = \frac{1}{\sigma m \cos \alpha} \int_0^{V_{\max}} p dV \quad (3)$$

对同一种材料来说,其中 $\sigma \cdot \cos \alpha$ 为定值,设其

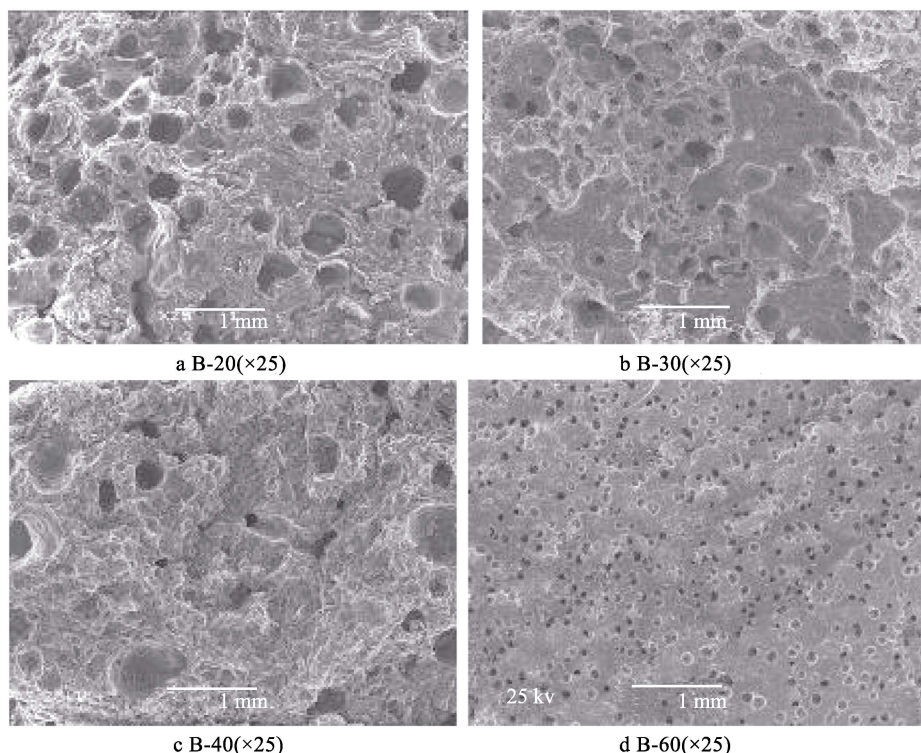


图 3 合丰高温煤沥青在不同炭化压力下所得沥青炭的 SEM 照片(低倍)

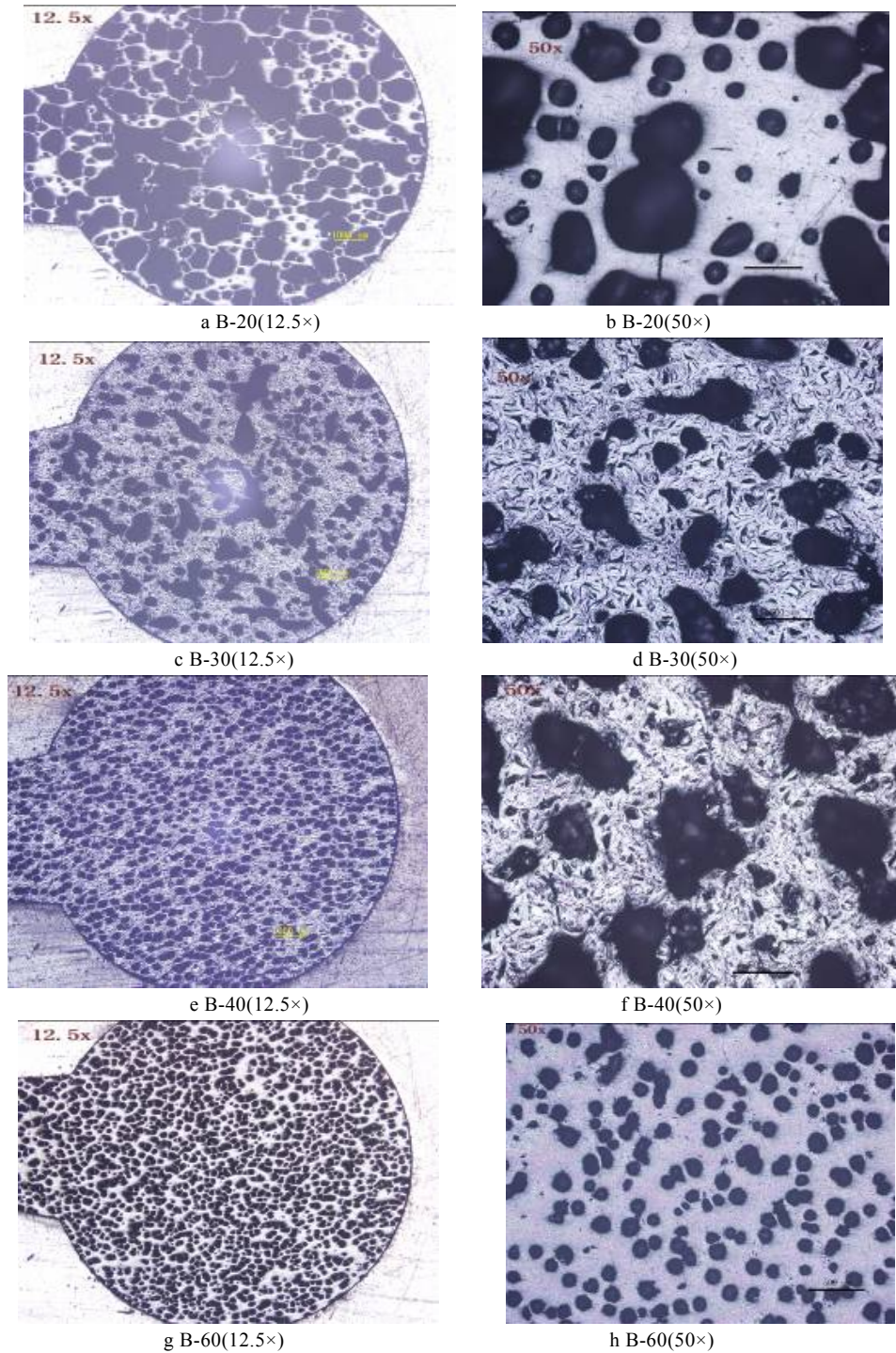


图 4 不同炭化压力下沥青炭的光学形貌照片

为 δ ，其则式 (3) 可变为：

$$S_w = \frac{1}{m} \int_0^{V_{\max}} p dV \cdot \delta \quad (4)$$

式 (3)、(4) 中， p 为将汞压入半径为 r 的孔隙所需要的压力， V 为半径小于 r 的所有开孔的体积^[6]， $\int_0^{V_{\max}} p dV$ 可直接从实验所得的压力-体积曲线取积分求得。

试验选取密度为 1.89 g/cm^3 的编织 C/C 材料产

品，切分成 3 块尺寸为 $50 \text{ mm} \times 40 \text{ mm} \times 40 \text{ mm}$ 的试验件，分别进行一周期高压炭化，并对其进行压汞测试，分析其孔隙分布情况， p - V 曲线如图 5 所示，将 dV/dr 和 dr 分别取对数后绘制的曲线如图 6 所示。

对图 5 中的 1[#]—3[#] 的 p - V 曲线求积分得到 $\int_0^{V_{\max}} p dV$ ，对图 6 中的 3 条曲线求斜率得到 δ 值。其值和 3 个试样在 HPIC 过程中的炭化终压、增密量以及通过式 (4) 计算出的质量比表面积见表 2。

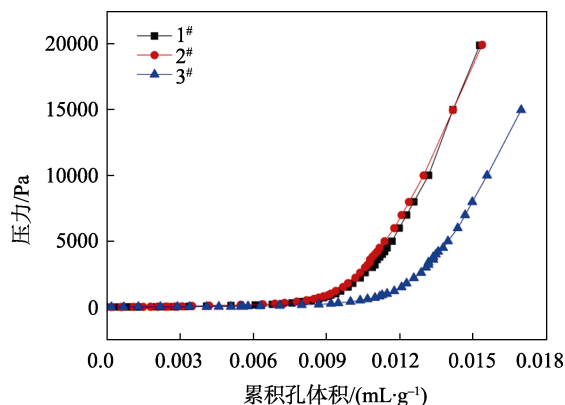


图5 编织 C/C 材料压汞法测得压力容积曲线

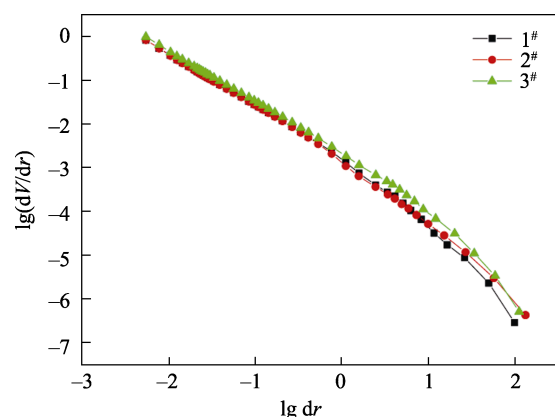


图6 编织 C/C 材料压汞法测得孔对数坐标轴曲线

表2 编织 C/C 材料试验件 HPIC 过程和压汞测孔结果

项目	1 [#]	2 [#]	3 [#]
炭化终压/MPa	20	40	60
增密/(g·cm ⁻³)	0.01	0.02	0.02
δ 值	0.7399	0.8383	0.8532
质量比表面积	14.74	16.28	16.51

从表2可以看出,虽然经过高压炭化后,试验件的增密度变化不大,但随着高压炭化终压的增加,试验件质量比表面积增大。C/C 复合材料是多孔材料, C/C 材料内部孔隙状态是一定量级不同直径的孔洞按照一定比例分布,其质量比表面积越大,则小孔径孔洞分布越多,孔隙表面越复杂,非均质性越强^[9-10]。因此,对于编织 C/C 材料来说,在上述实验范围内,

即产品在高压炭化生产过程中工艺要求下,压力越大,其小孔越多,分布越均匀,产品致密效果越好。

4 结论

随着炭化压力的增大,沥青炭体积密度明显增加,孔隙填充效果明显改善,尤其是大孔效果最为明显。较高的炭化压力也可以抑制沥青混合物中低分子量芳香族化合物和直链小分子脂肪烃的挥发,同时加压也有利于聚合反应的进行,从而提高浸渍-炭化的增密效率。对于编织 C/C 复合材料,压力越大,沥青浸渍效果越好,其孔隙越小,且分布更均匀,故产品致密效果越好。

参考文献:

- [1] 李书良,顾靖伟,李国才. 编织参数对轴编 C/C 复合材料热膨胀系数的影响[J]. 固体火箭技术, 2012, 35(5): 670-674.
- [2] 熊需海,张朝鹏,任荣,等. 高温真空老化对 X2101 双马树脂基复合材料结构及力学性能的影响[J]. 装备环境工程, 2018, 1(2): 14-18.
- [3] 王伯臣,刘永娜,李伟,等. 湿热环境对 PMMA 混杂纳米复合材料性能的影响[J]. 装备环境工程, 2018, 15(2): 36-40.
- [4] 惠旭龙,刘小川,白春玉,等. 碳纤维增强复合材料的中低应变率力学性能试验研究[J]. 装备环境工程, 2018, 15(9): 81-84.
- [5] 曹翠微,李照谦,李贺军. 轴棒法编织 C/C 复合材料的热物理及烧蚀性能[J]. 固体火箭技术, 2011, 34(1): 113-118.
- [6] 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[J]. 新型炭材料, 2002, 17(2): 23-28.
- [7] 王俊山,许正辉,石晓斌. 影响炭/炭复合材料常压炭化致密效果因素研究[J]. 宇航材料工艺, 2001(6): 40-43.
- [8] 刘皓,李克智,李贺军,等. 中间相沥青炭/炭复合材料的组织与性能[J]. 材料工程, 2006(5): 21-24.
- [9] 刘培生. 多孔材料的比表面积和孔隙形貌的测定方法[J]. 稀有金属材料与工程, 2006, 35(2): 25-29.
- [10] 张恺,沈金松,樊震. 应用分形理论研究鄂尔多斯 MHM 油田低孔渗储层孔隙结构[J]. 石油与天然气地质, 2007, 28(1): 111-115.