

# 坯体结构对炭/炭复合材料增密速率的影响

## Effects of Preform Structure on CVD Rate of Carbon/Carbon Composites

陈腾飞, 黄伯云, 刘根山, 于 澍

(中南大学粉末冶金国家重点实验室, 长沙 410083)

CHEN Teng-fei, HUANG Bo-yun, LIU Gen-shan, YU Shu

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

**摘要:** 通过改变无纬布碳纤维类型、单元厚度, 制备了不同的坯体, 进行 CVD 增密, 以研究坯体结构对增密速度的影响。结果表明: 无纬布纤维为进口碳纤维 B, C 的针刺毡坯体 CVD 增密速率较快, 产品最终密度较高; 减小单元厚度 (即增加每厘米所铺无纬布和网胎的数量), 相当于增加整个坯体的针刺密度, 有利于提高 CVD 增密速度; 压差式 CVD 增密的产品存在径向密度梯度, 有必要进一步改进坯体结构, 以弥补增密工艺的不足。

**关键词:** 针刺毡; 坯体结构; 压差式 CVD; 炭/炭复合材料

中图分类号: TB332 文献标识码: A 文章编号: 1001-4381 (2002) 08-0003-03

**Abstract:** The influence of needle-punched felt structure on the rate of CVD is investigated by densifying various preforms with different types of carbon fiber or thickness of unit (i.e. non-woven cloth and chopped fiber web). The results show that the needle-punched felts with non-woven cloth fiber of imported carbon fiber B, C can be densified much faster than that of carbon fiber A and the ultimate density of the former is higher than that of the later; To lessen unit thickness, i.e. increasing the number of non-woven cloth and chopped fiber web, can improve the rate of CVD; There is diametrical density gradient in the products densified by pressure gradient CVD and it is necessary to improve the structure of carbon fiber preform to overcome the disadvantage of CVD process.

**Key words:** needle-punched felt; preform structure; pressure gradient CVD; C/C composite

炭/炭复合材料 (即碳纤维增强炭基体复合材料) 具有高比模、高比强、耐高温和低密度特性, 且导热性能好、摩擦系数高、磨损率低等优点, 是优良的飞机刹车材料。炭/炭复合材料用作飞机刹车片 (简称“炭刹车”) 的研究始于 20 世纪 70 年代初期, 到 80 年代中后期, 其制造技术和应用已趋成熟, 几乎为所有新军、民机种所采用<sup>[1,2]</sup>。我国虽然也在 20 世纪 70 年代中期开始立项研究, 取得了较大进展, 但与国外先进产品相比, 还存在一定差距, 主要是成本高, 性能上也有待于进一步提高。影响炭刹车材料性能的因素除了增密工艺参数外, 坯体结构、基体炭的类型、石墨化度等也非常重要。用于制备炭/炭复合材料的坯体有炭布叠层、短纤维模压、针刺毡 (薄毡、整体毡)、炭布+短纤维等, 代表目前先进水平的英国 Dunlop、法国 SEP、美国的 BFG 公司制炭刹车时都使用针刺毡坯体<sup>[3-5]</sup>。我国制备炭刹车时以前大都采用炭布叠层<sup>[6]</sup>, 近几年也开始采用针刺毡, 但制毡工艺还很不成熟, 因而很有必要对其进行深入研究。针刺

毡由无纬布、短纤维网胎交替叠层, 经针刺而成, 影响针刺制毡的因素很多, 如纤维类型、布毡比、单元厚度 (一层无纬布、一层网胎为一个单元, 用每厘米铺的单元数来衡量单元厚度)、针刺工艺参数 (如针的型号、针刺密度、针刺深度等), 针刺毡结构对炭刹车材料的制备、性能有重要影响, 本文主要研究无纬布纤维类型、单元厚度对 CVD 增密的影响。

## 1 实验过程

### 1.1 原材料

无纬布纤维采用吉林炭素厂高强碳纤维 A 和进口碳纤维 B, C, 短纤维网胎都采用进口碳纤维 C 成网, 三种碳纤维的性能指标如表 1。

在制备样品时, 改变无纬布纤维类型、单元厚度, 制成 8 个大样品 (尺寸为  $\phi_{\text{外}} 360\text{mm} \times \phi_{\text{内}} 155\text{mm} \times \delta 25\text{mm}$ ) 和 8 个小样坯体 (尺寸为  $\phi_{\text{外}} 150\text{mm} \times \phi_{\text{内}} 40\text{mm} \times \delta 25\text{mm}$ )。

表1 碳纤维 A, B, C 的性能指标

Table 1 Performances of carbon fiber A, B, C

| 类型 | K 数 | 弹性模量 / GPa | 抗拉强度 / MPa  | 纤度 / (g · m <sup>-1</sup> ) | 伸长率 / %    | 密度 / (g · cm <sup>-3</sup> ) |
|----|-----|------------|-------------|-----------------------------|------------|------------------------------|
| A  | 6   | 220 ~ 240  | 3000 ~ 3500 | 0.4                         | 1.25 ~ 1.5 | 1.76 ~ 1.78                  |
| B  | 12  | 230        | 3530        | 0.8                         | 1.5        | 1.76                         |
| C  | 12  | 230        | 4800        | 0.8                         | 2.1        | 1.80                         |

注: 纤维 A 表面起毛, 难展开; 纤维 B 表面不起毛, 易铺开; 纤维 C 表面不起毛, 易铺开

## 1.2 炭/炭刹车材料制备工艺

制备炭/炭刹车材料的工艺流程如下:

无纬布和网胎 交替叠层 针刺 裁切 高温热处理 装夹 预沉积 CVD1 机加工 CVD2 中间热处理 CVD3 ( $\rho$  1.75g/cm<sup>3</sup>) 最终热处理 成品

本实验采用生产用 CVD 炉和石墨化炉。所制坯体经 2450 处理 1h, 然后压差式 CVD 增密, 等温法补强。碳源气为工业纯 C<sub>3</sub>H<sub>6</sub>, 载气、稀释气为高纯 N<sub>2</sub>, 沉积温度为 850~950。样品都同炉处理, 以保证工艺条件的同一性。

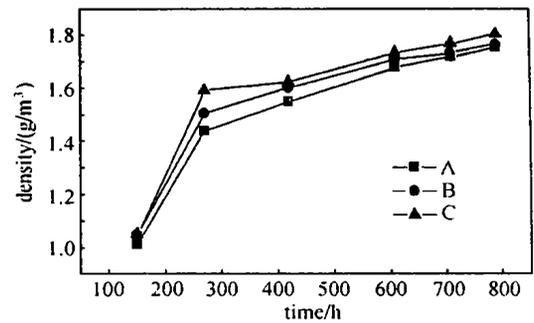
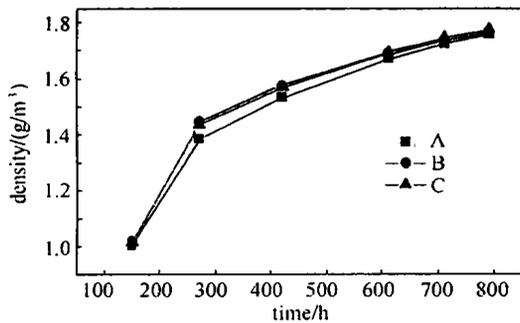


图1 不同无纬布碳纤维 C/C 复合材料的密度-沉积时间曲线 (a) 大样; (b) 小样

Fig. 1 The curve of density-deposition time for C/C composites with different type of non-woven carbon fiber (a) large sample; (b) small sample

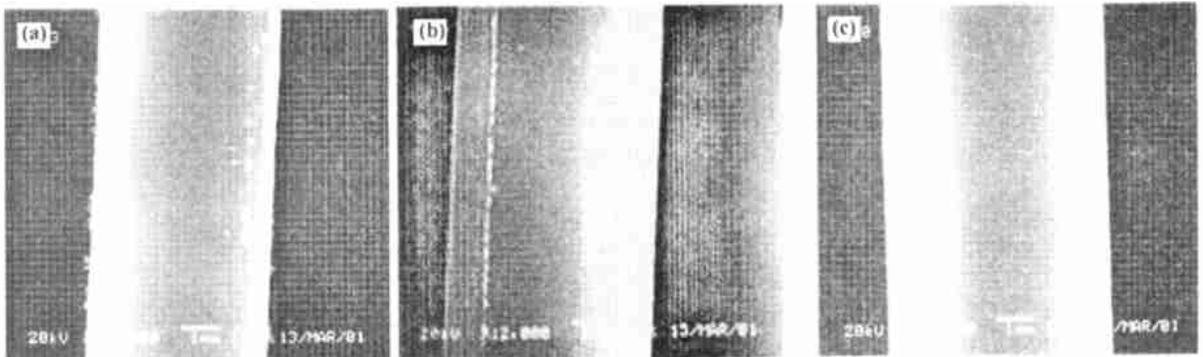


图2 不同碳纤维热处理后的 SEM 照片 (a) 碳纤维 A; (b) 碳纤维 B; (c) 碳纤维 C

Fig. 2 SEM photos of different carbon fibers heat-treatment

(a) carbon fiber A; (b) carbon fiber B; (c) carbon fiber C

## 1.3 密度测量

### 1.3.1 样品表观密度测量

在不同阶段对样品进行出炉检验, 观察样品表面是否有炭黑、裂纹、结壳等, 并测密度。

### 1.3.2 样品径向密度分布测量

在不同阶段对样品进行取样, 沿径向取 4~5 个圆柱状样品, 直径为 10mm, 高度为样品厚度, 超声波洗涤, 烘干, 测尺寸和称重, 计算密度。

## 1.4 结构观察

对于炭/炭复合材料, CT 技术是一种有效的无损检测技术<sup>[7]</sup>, 本文在不同阶段选 2~3 个样品进行 CT 检验, 考察样品的密度分布均匀性和内部缺陷。

## 2 结果与讨论

### 2.1 无纬布纤维类型对增密的影响

无纬布纤维不同的针刺毡 CVD 增密情况如图 1, 比较发现, 对大样而言, 无纬布为碳纤维 A 的坯体增密相对较慢, B, C 坯体增密速度接近。而小样的增密速度差别更加明显。三种碳纤维热处理后的 SEM 照片如图 2。

丙烯在碳纤维坯体内的化学气相沉积是一种气-固表面多相反应过程<sup>[8]</sup>，影响 CVD 速率的因素主要是坯体的孔隙分布和孔结构以及 CVD 条件参数<sup>[9-11]</sup>。由图 2 可以看出，虽然碳纤维 A 表面的褶皱较多，B 次之，C 的表面很圆滑，但由于碳纤维 A 在铺无纬布时很难展开，表面起毛，因而采用压差式 CVD 增密时，容易造成无纬布层沿径向方向（由内到外）的气体扩散随着增密的进行而变得困难，甚至堵塞，从而整个毡体的增密效果较差。而碳纤维 B 和 C 则由于容易展开，无纬布可以铺得较薄，整个毡体的径向扩散通道相对比较畅通，因而增密效果较好。

2.2 单元厚度对增密的影响

单元厚度对 CVD 增密的影响如图 3 所示，CVD 增密速度随着每厘米铺的单元数增多而加快，这主要是因为随着每厘米所铺单元数的增多，每层无纬布和网胎相对较薄，制成同样厚度的针刺毡，单元数较多，而制毡时，每铺一个单元就进行一次针刺，显而易见，增加单元数相当于增加整个毡体的针刺次数，在毡体的 Z 向打通了更多的气体扩散通道，形成更多的开口孔隙，有利于提高 CVD 增密速度。

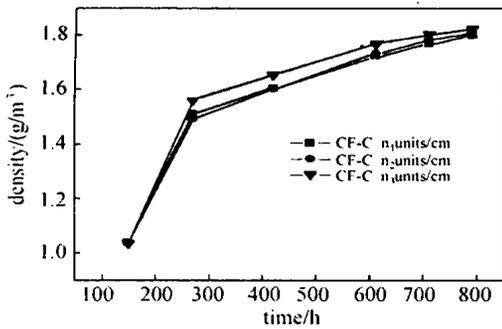


图 3 单元厚度对 CVD 增密的影响 (n<sub>1</sub> > n<sub>2</sub> > n<sub>3</sub>)  
Fig. 3 Effect of unit thickness on CVD rate

2.3 样品的径向密度分布

不同阶段取样测径向的密度分布如图 4 所示，样品密度从内径到外径依次降低。

从图 5 所示样品的 CT 照片可以看出样品由内径到外径方向，照片由暗变亮，也说明密度由高到低，靠近外圈部分尤为明显。这主要是因为采用压差法，其气体扩散如图 6 所示，气体从内圈扩散到外圈有一定的阻力，相对而言，靠近内圈的新鲜 C<sub>3</sub>H<sub>6</sub> 气体含量高，外圈较低，因而同样工艺条件下，靠近内圈的沉积速率较快，外圈则相对较慢。

2.4 表面和内部结构观察

图 5 的 CT 照片除了可以说明径向的密度分布外，还可以反映样品的表面结壳和内部缺陷状况。从

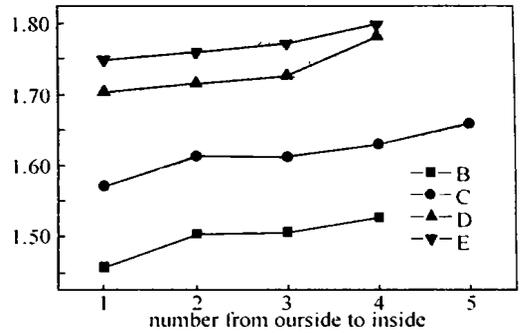


图 4 不同周期 (B, C, D, E) 样品的径向密度分布  
Fig. 4 Dimensional density for various period samples

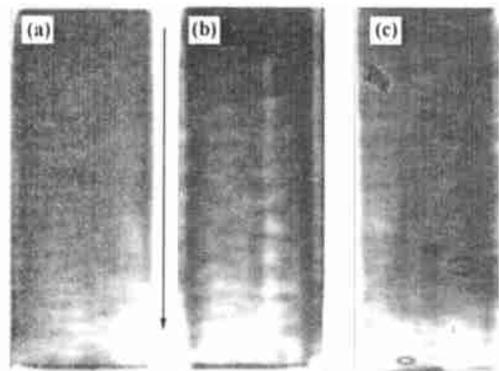


图 5 样品的 CT 照片  
Fig. 5 CT picture of C/C composites

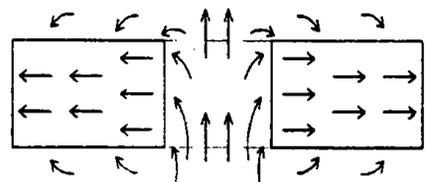


图 6 压差式 CVD 过程的气体扩散示意图  
Fig. 6 Scheme of gas diffusion during pressure-gradient CVD

照片可以看出三个样品的表面都有不同程度的结壳，样品 b 中部有一低密区。这主要是因为相对于中间部位来说，气体在表面的浓度较高，更利于沉积，虽然压差法一定程度上增强了渗透性能，即降低了结壳的速度，但仍然不能完全避免结壳；刺针具有一定的锥度，刺入毡体时形成锥状孔隙，带入的纤维在刺针退出后呈锥状，CVD 炭沉积时锥状通道的较小端易封堵，因而结壳严重。样品 b 中部的低密区可能是制毡过程中造成坯体的局部缺陷。为了改善产品的密度分布均匀性，除了改进增密工艺外，还必须改进坯体的针刺工艺，以制备孔隙分布均匀、孔隙结构合理的针刺毡。

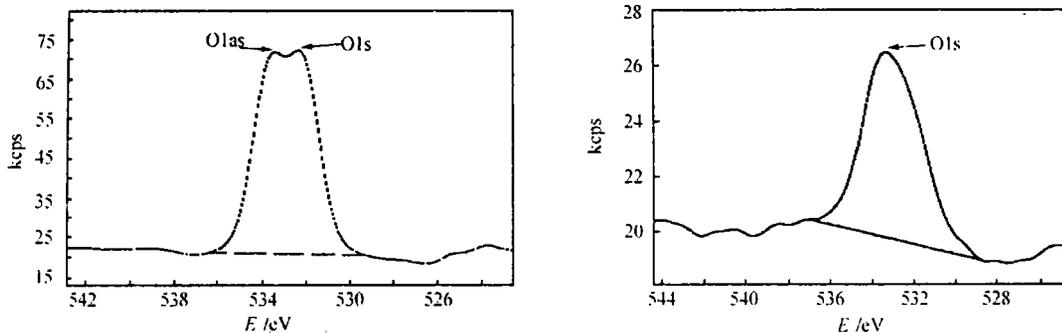


图4 聚酯表面氧的高分辨 XPS 谱 (a) 未辐照的表面; (b) 辐照后的表面

Fig. 4 The high resolution XPS spectrum of PET (a) surface without radiation; (b) surface with VUV radiation

### 参考文献

- [1] 张建可, 冀勇夫, 李智华, 王珍良. 粒子辐照对碳纤维复合材料力学性能影响 [J]. 中国空间科学技术, 1998, (1): 56-59.
- [2] 陈国珍, 林国成. 低地球轨道带电粒子辐射环境对航天器的影响 [J]. 中国空间科学技术, 1994, (6): 43-48.
- [3] C R Detwiler, D L Garrett, J D Purcell, R Tousey. The intensity in the ultraviolet solar spectrum [J]. Ann Geophys AEEPA, 1961-7, N 3: 9-18.
- [4] H E Hinteregger, L A Hall and G Schmidtke. Solar XUV radiation and neutral particle distribution in July 1963 thermosphere [J]. Space Res, 1965- V: 1175-1190.
- [5] David J T Hill, F A Rasoul, J S Forsythe et al. Effects of simulated low earth orbit radiation on polyimides (UV degradation study) [J]. Journal of Applied Polymer Science. 1995, V58: 1884-1885.
- [6] A C Fozza, J Roch, J E Klemberg-Sapieha et al. Oxidation an

- dablation of polymers by vacuum -UV radiation from low pressure plasma [J]. Nuclear Instruments and Methods in Physics and Research B, 1997, V131: 205-210.
- [7] C E Hoyle, and E T Anzures. Photodegradation of polyimides: 1. a spectral, viscometric, chromatographic, and weight loss investigation of polyimides based on a hexafluorinated dianhydride [J]. Journal of Applied Polymer Science, 1991, V43: 1-10.
- [8] 筱羲人, 徐德恒, 肖衍繁, 刘庆晋译. 高分子材料表面基础和应用 [M]. 北京: 化学工业出版社, 1990: 98-99.

基金项目: 国家重点基础研究专项经费资助 (G19990650)

收稿日期: 2001-08-20; 修订日期: 2001-11-14

作者简介: 彭桂荣 (1973-), 女, 博士, 主要从事聚合物材料空间辐照环境下的行为研究, 联系地址: 哈尔滨工业大学 432# (150001)。

(上接第5页)

### 3 结论

- (1) 无纬布为进口碳纤维 B、C 的针刺毡, CVD 增密速度较快, 产品最终密度较高。
- (2) 采用单元厚度较小 (即每厘米所铺单元数较多) 的针刺毡, 可提高 CVD 增密速度。
- (3) 压差式 CVD 增密, 所得样品沿径向存在密度梯度, 密度从内径到外径依次降低。

### 参考文献

- [1] P Turk. Carbon brakes: The competition heats up [J]. Inter via, 1984, (9): 980-982.
- [2] J P Ruppe. Today and the future aircraft wheel and brake development [J]. Can Aero Space J, 1980, 26 (3): 209-216.
- [3] M J Evans, K A Williams and R Fisher. Manufacture of carbon fiber perform [P]. USP 5, 599, 603.
- [4] P Olry. Process for manufacturing homogeneously needled three-dimensional structure of fibrous material [P]. USP 4, 790, 052.
- [5] P W Sheekan and R S Liew. Brake disk having a functional gra-

- dient Z-fiber distribution [P]. USP 5, 908, 792.
- [6] Pu Baojian, Xi Huigen, Zhu Xukai, et al. A comparison between the tribo-properties of 2D C/C composites [C]. Twentieth biennial conference on carbon, Extended abstracts and program, Santa Barbara, 1991: 342-343.
- [7] 王俊山, 许正辉, 黄葛伟, 等. 用 CT 图象分析 C/C 复合材料的内部缺陷 [J]. 宇航材料工艺, 1998, (6): 53-56.
- [8] 罗瑞盈, 李贺军, 杨峥, 等. 增强剂对碳/碳材料沉积速率影响的实验研究 [J]. 西北工业大学学报, 1996, 14 (2): 170-174.
- [9] P McAuister, J F Hendricks and E E Wolf. The infiltration of carbon fiber felts and composites by pyrolytic carbon deposition from propylene [J]. Carbon, 1990, 28 (4): 579-588.
- [10] 张守阳, 李贺军, 唐松, 等. 沉积表面粗糙度对热解炭组织结构的影响 [J]. 炭素技术, 2000, (5): 11-15.
- [11] S Marinkovic and S Dimitruevic. Carbon/carbon composites prepared by chemical vapor deposition [J]. Carbon, 1985, 23 (6): 691-699.

基金项目: 国家重点工业性试验项目 (计高技 [1998] 1817)

收稿日期: 2001-12-14; 修订日期: 2002-06-20

作者简介: 陈腾飞 (1971-), 男, 博士, 联系地址: 湖南长沙中南大学粉末冶金国家重点实验室 (410083)。