

C/C 复合材料用浸渍剂沥青的研究

Impregnating Pitch of Carbon-carbon
Composites

林起浪¹, 李铁虎²

(1 福州大学 材料科学与工程学院, 福州
350002; 2 西北工业大学 材料学院, 西安 710072)

LIN Qi-lang¹, LI Tie-hu²

(1 College of Materials Science and
Engineering, Fuzhou University, Fuzhou
350002, China; 2 School of Materials Science and
Engineering, Northwestern Polytechnical University, Xi'an 710072, China)

摘要: 分别对两种不同组成的沥青及对苯二甲醛改性后的沥青的流变、浸渍性能及最终 C/C 复合材料的光学结构进行了研究。结果表明: 沥青的流变性能越好、喹啉不溶物(QI)含量越低, 其浸渍性能越好, 并且其光学各向异性组织单元尺寸越大; 与未改性沥青比较, 改性沥青前两次浸渍-碳化循环的效率较高, 其 C/C 复合材料的致密化效果显著。

关键词: C/C 复合材料; 浸渍剂沥青; 性能

中图分类号: TB332 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-4381(2006)12-0032-03

Abstract: Rheological properties and the impregnating performance of three pitches, including terephthalic aldehyde-modified pitch, and optical textures of resultant carbon-carbon composites, were studied. The results showed that the impregnating performance of pitch became good, and anisotropic unit size of the optical textures got large with improvement of rheological properties and decrease of quinoline insoluble(QI) content. Moreover, the impregnating efficiency of the modified pitch, indicated by densification degree of carbon-carbon composites, was much higher than those of the unmodified pitches during first two impregnation/ carbonization cycles.

Key words: carbon-carbon composite; impregnating pitch; performance

随着导弹、人造卫星、航天飞机等航空航天为代表的现代高技术飞速发展, 对所使用的材料也提出了越来越苛刻的要求^[1]。碳/碳复合材料是一种以碳纤维增强碳基体的复合材料(以下简称 C/C 复合材料), 它是目前世界上高技术领域重点研究和开发的一种新型材料, 综合了纤维增强复合材料优良的力学性能及碳材料优异的高温性能, 具有高的比强度、比模量、良好的韧性以及高温下优良的强度保持率、耐蠕变和抗热震等一系列比较优异的性能^[2,3]。

浸渍-碳化工艺是制备 C/C 复合材料的一种主要工艺, 将预制体和树脂或沥青等有机物一起进行浸渍, 并用热处理方法将有机物转化为碳。为了获得一定密度要求的 C/C 复合材料, 需要经过多次浸渍/碳化工艺。如果提高浸渍剂的有关性能, 就能减少浸渍-碳化次数, 从而降低 C/C 的制备成本。为此, 本工作进行了 C/C 复合材料用浸渍剂沥青的研究。

1 实验

1.1 原材料

煤沥青(A): 工业品, 软化点 80℃、残炭率 48.8% (质量分数, 下同)、喹啉不溶物(QI)含量 1.0%、甲苯不溶物(TI)含量 24.0%, 兖矿科蓝煤焦化有限公司; 煤沥青(B): 工业品, 软化点 85℃、残炭率 50.8%、QI 含量 6.8%、TI 含量 15.7%, 武钢焦化厂; 对甲苯磺酸: 化学纯, 中国五联化工厂; 甲醇: 分析纯, 西安化学试剂厂; 对苯二甲醛: 工业品, 成都有机合成化工总厂; 整体炭毡: 密度 0.20g/cm³。

1.2 沥青改性

将沥青 B、对苯二甲醛和对甲苯磺酸按一定比例混合装入三口烧瓶, 且从升温开始通入 Ar₂, 并在指定温度下反应 1~6h, 即为交联催化后的改性沥青(C)。沥青 C 的性能指标如下: 软化点 107℃、残炭率

62.2%、QI 含量 10.2%、TI 含量 45.7%。

1.3 浸渍-碳化工序

将裁好的炭毡(50mm × 10mm)与沥青一起放入浸渍罐中,严格密封后,先抽真空到最高程度,然后送电升温,边抽真空边加热,到一定温度后停止抽真空,充氮气加压至 0.9MPa,保温保压 60min 后取出材料进行冷却、碳化后,即得 C/C 复合材料。

1.4 测试

1.4.1 沥青粘度的测定

采用改装的 NDJ-99 型旋转式粘度计,电炉加热,传热介质为甘油,将待测试样磨细放入转筒中,然后将转筒移至甘油浴中,缓慢升温至预定的温度。选择 2 号转子,启动电机,选定转速,待显示值稳定后,读取粘度的测定值。

1.4.2 密度测量

采用阿基米德法进行密度的测量。截取一小块试样,测出其质量 m ;将试样在蒸馏水中浸泡 24h 后取出,用滤纸将试样表面擦干,测出其质量 m_1 ,然后测试该试样在蒸馏水中的质量 m_0 ,根据下式计算试样的表观密度: $\rho = m/V = m\rho_0/(m_1 - m_0)$ 。式中: V 为试样的表观体积; ρ_0 为蒸馏水的密度。

1.4.3 开气孔率的测量

采用阿基米德法进行开气孔率的测量。截取一小块试样,测出其质量 m ,并采用上述方法测出其体积 V ;将试样烘干,然后将其浸入甲醇液体中浸泡 24h 后取出,用滤纸将试样表面擦干,测出试样质量 m_c 。根据下式计算试样的开气孔率: $P = (m_c - m)/\rho_c V$ 。式中: ρ_c 为甲醇液体的密度。

1.4.4 光学结构

采用 OLYPUS-B061 型偏光显微镜观察不同沥青基 C/C 复合材料的光学结构。C/C 复合材料试样经磨片、抛光后制得样片。

2 结果与讨论

2.1 沥青的流变性能

图 1 为不同沥青表观粘度与温度之间的关系。由图 1 可知,沥青 A 和 B 的表观粘度均随温度的升高而减小,这两种沥青在 170℃ 前的表观粘度下降速度很快,而在 170℃ 后煤沥青的表观粘度随温度的变化较小。沥青 A 的 190℃ 粘度值约为 60mPa·s,而沥青 B 的 195℃ 粘度值约为 70mPa·s,这是由于前者的低分子组分较多有利于改善流变性能的缘故。另外,沥青 C 的表观粘度与温度之间的关系与沥青 A 和 B 有明显不同。沥青 C 在 220℃ 前的表观粘度随温度的升高

而减小,而在 220℃ 后其表观粘度随温度的升高而增大。这是由于沥青 C 中未反应的改性剂(对苯二甲醛)与沥青继续发生交联反应^[4],使得沥青 C 的分子量变大,致使其表观粘度增大。

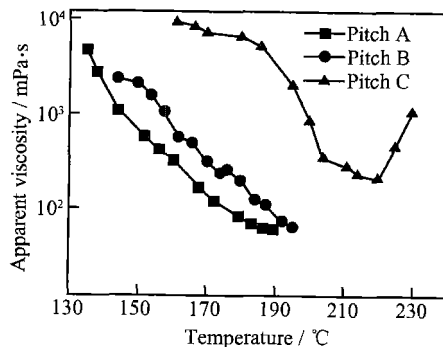


图 1 不同沥青表观粘度与温度的关系

Fig. 1 Relation between apparent viscosity and temperature of different pitches

2.2 沥青的浸渍性能

图 2、3 分别为三种沥青作为浸渍剂制备 C/C 复合材料的浸渍-碳化循环次数与密度及开气孔率的关系。随着浸渍-碳化循环次数的增加, C/C 复合材料的密度增加而开孔率下降。当浸渍-碳化循环次数 ≤ 2 时,沥青 B 的浸渍效率比沥青 A 高;当浸渍-碳化循环次数 ≥ 3 时,沥青 B 的浸渍效率比沥青 A 低。由于沥青 B 的残炭率比沥青 A 的残炭率高,因而在浸渍-碳化循环次数较少的时候 C/C 复合材料致密化效果较好。当浸渍-碳化循环次数 ≥ 3 时, C/C 复合材料的密度已达到较高值,其开气孔率较低,这时沥青的残炭率则不是决定浸渍效果的主要因素。由于 QI 主要由 MgO, SiO₂, Al₂O₃ 组成的无机物,其尺寸为 1~10 μm ^[5],在浸渍过程中可能堵塞 C/C 复合材料的浸渍通道,致使浸渍效率大大降低。比较这两种沥青的组成,沥青 A 中 QI 的质量分数为 1.0%,而沥青 B 中 QI 质量分数为 6.8%,因而前者的浸渍效率较高。另外,采用沥青 C 浸渍-碳化循环前两次取得的效果比采

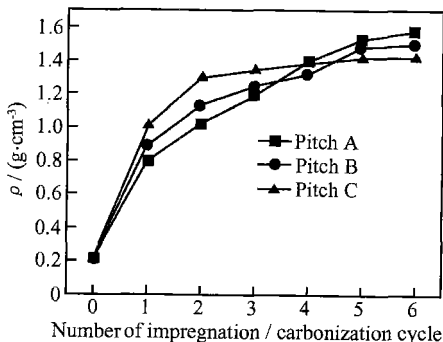


图 2 浸渍-碳化循环次数与 C/C 复合材料密度的关系

Fig. 2 Relation between the number of impregnation/carbonization cycles and density of C/C composites

用沥青 A 或 B 浸渍-碳化循环 4 次的效果好, 其 C/C 复合材料的致密化效果显著。这是由于经过对苯二甲醛改性后, 沥青 C 的残炭率显著增加的缘故。当温度高于 220℃ 时, 沥青 C 中未反应的改性剂与煤沥青继续发生交联反应, 引起沥青的粘度增加。沥青 C 的这种特性使得 C/C 复合材料在浸渍-碳化循环过程中沥青不易倒流, 从而提高浸渍效率。但是, 当浸渍-碳化循环次数在 3 次以上(包括 3 次)时, 沥青 C 的浸渍效率却不如沥青 A 和 B。与沥青 A 或 B 比较, 沥青 C 的流变性能很差, 且沥青 C 还含有较高含量的 QI, 而浸

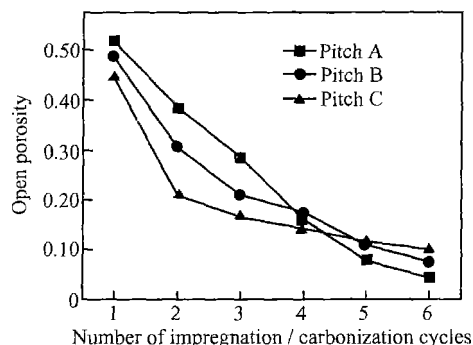


图 3 浸渍-碳化循环次数与 C/C 复合材料开气孔率的关系

Fig. 3 Relation between the number of impregnation/carbonization cycles and open porosity of C/C composites



图 4 不同沥青基 C/C 复合材料的光学结构 (a) 沥青 A; (b) 沥青 B; (c) 沥青 C

Fig. 4 Optical textures of different pitch matrix C/C composites (a) pitch A; (b) pitch B; (c) pitch C

时排除而形成闭气孔。

3 结论

(1) 对苯二甲醛改性沥青的粘度随着温度的升高而减小, 到达一定的温度后, 改性沥青的粘度随着温度的升高而增大。

(2) 沥青的流变性能越好, QI 含量越低, 其浸渍效果越好, 并且其光学各向异性组织单元尺寸越大。

(3) 与未改性沥青比较, 改性沥青前两次的浸渍-碳化循环效率较高, 其 C/C 复合材料的致密化效果显著, 而浸渍-碳化循环两次后浸渍效果较差。

渍-碳化循环两次后 C/C 复合材料的密度已达到较高值, 这可能是导致沥青 C 后来浸渍效果较差的原因。

2.3 C/C 复合材料的光学结构

图 4 为采用沥青 A、B 和 C 制备出 C/C 复合材料的光学结构。图 4a 的光学结构分别为小域组织(SD)和流域组织(FD)的复合体, 图 4b 为小域组织(SD)和超镶嵌组织(SM)的复合体。由于沥青在温度的作用下, 液相体系内部的组分发生变化, 不同区域的组分可能会具备不同的化学活性, 从而出现不同的组织形态。可以看出, 沥青 A 碳化产物的光学各向异性组织单元尺寸比沥青 B 碳化产物大。一般而言, 沥青的结构和流变性能的优劣决定碳化产物的光学结构^[6]。沥青中的 QI 对碳化中间相的形成不利, 而沥青 A 比沥青 B 的 QI 含量低, 并且具有较好的流变性能, 因而其光学各向尺寸较大。图 4c 的光学结构为细粒镶嵌组织(MF)。与沥青 A 或 B 比较, 沥青 C 碳化产物的光学各向异性组织单元尺寸较小, 其石墨化能力较差, 这是由于经过改性后沥青 C 的流变性能较差从而影响沥青碳化过程中中间相的形成。另外, 图 4c 中还有一定数量的孔道(如 P 所示), 这可能是沥青 C 中未反应的改性剂在浸渍-碳化过程中与沥青继续发生缩合交联反应, 形成一定量的小分子如 H₂O, 这些小分子未能及

参考文献

- [1] MATZINOS PD, PATRICK JW, WALKER A. The void structure of 2-D C/C preforms and composites: effect of the nature of the matrix precursor coal-tar pitch[J]. Carbon, 1997, 35(4): 507-513.
- [2] MANOCHA LM, MUKTA P, MANOCHA SM, et al. Carbon/carbon composites with heat-treated pitches. I effect of treatment in air on the physical characteristics of coal tar pitches and the carbon matrix derived therefrom[J]. Carbon, 2001, 39(5): 663-671.
- [3] 巩前明, 黄启忠, 张福勤, 等. 炭/炭复合材料浸渍用沥青的性能分析[J]. 中南工业大学学报, 2000, 31(6): 536-539.

的反应,发现在不同温度下, W 与 SiC 反应得到不同的产物。但本实验并未发现金属 W 与 SiC 的反应。分析认为, W 与 SiC 的反应为固-固相反应,反应是通过原子间的扩散进行,而 WC 分解需较长的时间,另外, WC ($\rho=15.7\text{g/cm}^3$) 分解成 W ($\rho=19.3\text{g/cm}^3$) 时体积收缩。CVD SiC 时, SiC 优先沉积在试样表面,难渗入试样内部,这些均减少了 W 与 SiC 的接触,导致反应较为困难。

3 结论

- (1) 采用化学气相渗透结合溶液浸渍法能较好地制备 C/ SiC- (W- C) 多元基复合材料。溶液浸渍法不仅将 W- C 渗入 C/ SiC 复合材料纤维束之间的大孔隙,而且还渗入到纤维之间的微孔中。
- (2) 还原碳化后,复合材料主要成分为 SiC, WC 和 C。CVD SiC 时, WC 部分分解成 W, 制得复合材料基体的主要成分为 SiC, WC, W 和 C。
- (3) 制得 C/ SiC- (W- C) 复合材料的密度为 3.4g/cm^3 , 开气孔率为 11%。

参考文献

[1] 张立同, 成来飞, 徐永东. 新型碳化硅陶瓷基复合材料的研 究进展 [J]. 航空制造技术, 2003, (1): 24- 32.

[2] PRZYBYLOWICZ J, KUSINSKI J. Structure of laser cladde tungsten carbide composite coatings [J]. Journal of Materials Processing Technology, 2001, 109(1- 2): 154- 160.

[3] 黄海明, 杜善义, 施惠基. 含钽 (Ta) C/ C 复合材料烧蚀分析 [J]. 复合材料学报, 2003, 20(3): 13- 16.

[4] KIM J C, KIM B K. Synthesis of nanosized tungsten carbide powder by the chemical vapor condensation process [J]. Scripta Materialia, 2004, 50(7): 969- 972.

[5] 徐志花, 马淳安, 甘永平. 超细碳化钨及其复合粉末的制备 [J]. 化学通报, 2003, (3): 544- 548.

[6] GAO L, KEAR B H. Low temperature carburization of high surface area tungsten powders [J]. Nanostructure Materials, 1995, 5 (5): 555- 569.

[7] YIN X W, CHENG L F, ZHANG L T, et al. Oxidation behaviors of C/ SiC in the oxidizing environments containing water vapor [J]. Materials Science and Engineering A, 2003, 348(1- 2): 47- 53.

[8] 王馨. 多孔介质超常传热传质特性及机理的研究 [D]. 南京: 东南大学, 2001.

[9] 杨彬彬, 刘相东. 固体物质干燥过程中的湿分传递理论进展 [J]. 技术与应用, 2004, (2): 70- 72.

[10] 杨彬彬, 刘相东. 固体物质干燥过程中的湿分传递理论进展 [J]. 技术与应用, 2004, (3): 65- 67.

[11] NICOS COSTA A. Synthesis of nanostructured tungsten and tungsten-base phases [D]. New Brunswick: The State University of New Jersey, 1994.

[12] 朱伯仲, 李新生. 钨酸铵的热分解机理 [J]. 郑州大学学报 (自然科学版), 1995, 27(4): 85- 88.

[13] VENABLES D S, BROWN M E. Reduction of tungsten oxides with carbon monoxide [J]. Thermochimica Acta, 1997, 291(1- 2): 131- 140.

[14] WARREN A, NYLUND A, OLEFJORD I. Oxidation of tungsten and tungsten carbide in dry and humid atmospheres [J]. International Journal of Refractory Metals & Hard Materials, 1996, 14(5- 6): 345- 353.

[15] 巴伦·伊赫桑. 纯物质热力学数据手册 [M]. 北京: 科学出版社出版, 2003.

[16] ZHU Y T, MANTHIRAM A. Influence of processing parameters on the formation of WC-Co nanocomposite powder using a polymer as carbon source [J]. Composites: Part B, 1996, 27(5): 407- 413.

[17] SENG W F, BARNES P A. Calculations of tungsten silicide and carbide formation on SiC using the Gibbs free energy [J]. Materials Science and Engineering B, 2000, 72(1): 13- 18.

基金项目: 国家自然科学基金重点资助项目 (90405015); 杰出青年科学基金资助项目 (50425208)

收稿日期: 2006-05-24; 修订日期: 2006-10-18

作者简介: 董长青 (1970-), 男, 博士研究生, 现主要从事 C/ SiC 陶瓷基复合材料制备技术、性能及应用方面的研究. 通讯地址: 陕西省西安市西北工业大学 547 信箱 (710072).

(上接第 34 页)

[4] 杨琴, 李铁虎, 林起浪. 对苯二甲醛改性煤沥青的结构及耐热性研究 [J]. 煤炭转化, 2003, 26(3): 58- 60.

[5] LIN Q L, LI T H, JI Y B, et al. Study of the modification of coal-tar pitch with P-methyl benzaldehyde [J]. Fuel, 2005, 84(2 - 3): 177- 182.

[6] LIN Q L, LI T H, ZHENG C Z, et al. Carbonization behavior of coal-tar pitch modified with divinylbenzene and optical texture of resultant semi-cokes [J]. Journal of Analytical and Applied Pyro-

ysis, 2004, 71(1): 56- 65.

基金项目: 航空支撑资助项目 (41801060501)

收稿日期: 2006-01-09; 修订日期: 2006-07-13

作者简介: 林起浪 (1973-), 男, 博士后, 副教授, 主要从事碳素材料和高分子材料的研究, 联系地址: 福州大学材料科学与工程学院 (350002).