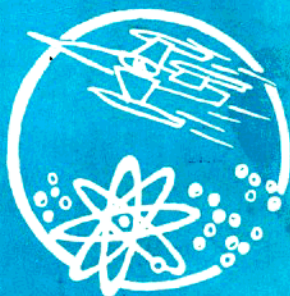


碳-碳复合材料

译文集



航天部第四研究院 四十七所

一九八六年四月

绪 言

碳—碳复合材料是一种具有战略意义的新型材料。它具有密度小、升华温度高、抗热应力和强度随温度的升高（从室温到2500℃）而增加等优良特性，因此，已经成为八十年代宇航、导弹工业先进的耐热材料和热结构材料。碳—碳复合材料已成功地用作导弹鼻锥和固体发动机喷管喉衬材料，并已完成了全碳—碳火箭喷管的可行性试验。

碳—碳复合材料在其它新技术领域也受到了重视，它已应用于航天、航空、原子能、冶金、化工、医疗卫生等领域，用来试制或制造喷气发动机风扇叶片、飞机用制动装置、原子反应堆热交换器、人造骨头、铸模、热压模等。

本书编译了14篇文献，除两篇外，其余均为八十年代发表的新工艺、新技术和新的测试方法。反映了国外七十年代末，八十年代初制造高强、高密碳—碳材料的多维编织技术概貌。全书由四部分组成：（一）综述部分，较全面地介绍了目前国外碳—碳复合材料的现状和水平及其在各技术领域中的开发应用。（二）碳—碳复合材料增强体的制造，着重介绍了热结构碳—碳复合材料增强体的关键技术，如法国的自动仿形编织回转体和美国近两年来透露的磁编织技术为主的多维自动连续仿形编织增强体的制造方法。（三）致密化工艺，介绍了高压浸渍碳化为主的三种工艺方法。（四）性能及测试方法，介绍了碳—碳材料的力学性能及热物理性能。这些技术可供从事碳—碳复合材料研制、生产和教学的人员参考。

此书由航天部四十七所和四十三所共同组织出版。由马伯信、陈明义负责本书的审阅工作。张嘉惠、徐涛清负责收集了大量国外文献资料选编成本书内容并组织译校。周志安负责本书出版校对，官焕华、张德雄、杨爱玉、鱼水对译稿提出了一些宝贵意见，李树华负责全部描图，在此一并致谢。

由于缺乏经验，水平有限，缺点错误在所难免，望读者批评指正。

目 录

一、碳—碳复合材料综述

- 1. 多向碳—碳复合材料…………… (1)
- 2. 碳—碳复合材料…………… (28)
- 8. 碳—碳复合材料的开发现状…………… (41)

二、碳—碳复合材料增强体的制造

- 4. 3—D仿形预制件的自动编织工艺…………… (52)
- 5. 制取中空回转增强织物的三维编织方法和织机…………… (55)
- 6. 磁编织和碳—碳复合材料预成型体…………… (66)
- 7. 磁性编织——复合材料市场发展的一次革命…………… (69)
- 8. 三维编织机…………… (77)

三、碳—碳复合材料致密化工艺

- 9. 碳—碳复合材料基体反应和致密化特性…………… (84)
- 10. 热解碳在多孔碳片上的气相沉积法…………… (96)
- 11. 增强碳和石墨制品制备的方法…………… (102)

四、碳—碳复合材料的性能及测试方法

- 12. 圆筒体编织的碳—碳复合材料制造时的应力…………… (109)
- 13. 碳—碳复合材料的动态断裂韧性…………… (117)
- 14. 细密编织碳—碳材料的热物理性能…………… (126)

多向碳—碳复合材料

Lawrence E. McAllister, Walter L. Lachman

一、前言

石墨具有升华温度高, 抗热应力好, 化学性能不活泼, 强度随温度升高(到 2800°C)而增加等特性, 因此, 在惰性气氛烧蚀环境的高温下使用是一种有吸引力的材料。其中块状多晶石墨和热解石墨, 由于破坏应变低, 对裂纹敏感, 各向异性, 性能不稳定, 加以难于制得大尺寸及形状复杂的制品, 故在许多实际应用中, 受到了限制。

五十年代末, 碳纤维技术的问世, 为发展结构型石墨材料, 提供了可能。直到1960年在Wright—Patterson空军基地(WPAFB)空军材料试验室(AFML)的发起下, 美国的两个工业试验室, 才制备出命名为碳—碳复合材料的一类新型材料。

最初几年, 碳—碳复合材料(以下简称碳—碳材料——译者注)技术发展缓慢, 到六十年代后期, 才开始成为新型工程材料。七十年代, 碳—碳材料在美国和欧洲几个试验室里, 进行了广泛的研究。

早期生产的碳—碳材料, 是用低模量人造丝的碳纤维和石墨织物的二向(2-D)增强体, 及由产碳率高的热固树脂(如酚醛树脂)热解的基体制成。先用增强塑料模制技术, 制成复合材料坯体, 再经热处理, 使树脂转化成碳或石墨基体。这种织物增强的碳—碳材料, 在增强平面内的强度, 比多晶块状石墨高, 而在其它方向上都很低, 但由于改善了抗热震性、韧性、制造大尺寸产品及复杂形状产品的可能性, 使2-D碳—碳材料得以继续发展。大部分的研究工作都得到了美国政府的支持。

六十年代初, 高强度、高模量石墨纤维的发展, 为生产结构型碳—碳材料, 提供了物质基础。此种材料不仅高温强度、刚度和韧性很好, 优于现有其它工程材料, 还可根据要求调整其性能。为了要象工程材料那样充分利用碳—碳材料, 曾为此花了几年来积累足够的数据和建立相应的设计方法。

2-D碳—碳材料的性能, 虽然优于多晶块状石墨, 但这种材料极端的各向异性, 是一个严重的缺点。在织物层间未增强的区域, 强度很低使材料的应用受到限制。由于对2-D复合材料的缺点有了认识, 因而开发了生产多向增强复合材料的各种技术, 包括针刺毡、织物、绒毛织物、合缝织物和多层卷绕织物(multiple Warp), 但这些研究并没有解决层间强度低的问题。

六十年代后期, 发展了用于树脂基复合材料和碳—碳材料的方块、中空圆筒体, 截头锥体等多向编织结构技术, 从那时起, 多向编织技术得到了发展和完善。以至可按复杂设计要求, 通过合理选择增强剂, 确定其分布, 来制备复合材料。

本文将讨论多向编织基质(即预成型体——译者注)和用其生产碳—碳材料的致密化工艺。所用资料皆引自公开发表的文献。有Schmidt和Stoller等人的评论性文章,为本文提供了有价值的参考。新近出版的Zhigun和Polyakov的书,全面地介绍了多向复合材料,其中专门论述多向碳—碳材料的结构、制备工艺和性能的那章,也是本文有价值的参考文献的来源Lachman等人的论文也作为探讨有关多向结构的依据。

二、多向基质

2.1. 概述

多向碳—碳材料具有能满足产品方向性能要求的可设计性。复合材料的热学、力学和物理性能,都可通过对基质参数的合理设计来控制。这些参数有纤维的方向、所要求方向上纤维的体积分数、纤维间距、基质密度、纱束填充效率和所选纤维的种类等。此外,所用基体的种类和加工技术也强烈地影响着复合材料的性能。

本节将介绍生产碳—碳材料的各种多向基质和典型基质的设计与制造方法。

2.2. 纤维的选择

纤维的择选,是根据所设计的复合材料的用途、工作环境和基质制造中用纤维的能力来确定的。纱是制造基质的最普通的形式,是经加捻或加涂层或者两者并用,拧合在一起的连续长纤维。

为了使纱在编织过程中易于操作,需在纱上涂少量涂层。而且也是为了在以后的浸渍中,使纤维和基体之间,具有良好的相容性。若所选涂层在编织中满足了工艺上的要求,则此涂层也就达到了所要求的最佳状态。

各种碳纱都可用来制造多向基质。如要求产品结构性能好,则选用高模高强度的碳纤维。如要求导热性低,则选用低模量的碳纤维。

表1列出了可用以制造多向基质的各种石墨纱的性能。每根纱通常由1000—10000根纤维组成。所选纱的粗细,应根据基质结构的精细程度而定。

可以选用相同或不相同的纱,按要求将其合股或加捻在一起,以满足编织结构设计的要求,图1是将不同类型纱合股加捻成纱线的例子。

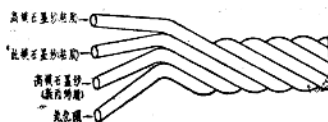


图1 合股捻纱

纤维高度石墨化,并使结晶沿纤维轴向排列。

大多数情况下,纤维的性能,随着碳—碳材料制造过程的操作步骤和加工工序的不同

从表1所列纤维数据可以看出,用于制造各种碳—碳材料的特定纤维或混合纤维,其性能差别很大。模量最高的纤维,可以得到最高的导热性、密度和含碳量,以及最低的热膨胀性能。这种性能与高模纤维的高温处理有关。因高温时可引起纤

表1a 商品石墨纱的典型性能

性能 \ 纤维类型	八造丝原丝		聚丙烯睛原丝		沥青原丝
	低模量—强度	高模量—强度	高强度	高模量	
抗拉强度GPa	0.62	2.2	3.1	2.4	2.1
抗拉模量GPa	41	393	230	390	380
密度 10^3 kg/m^3	1.53	1.66	1.73	1.81	2.0
纤维直径 μm	8.5	6.5	7	6.5	10
断裂延伸率%	1.5	0.6	1.3	0.6	0.5
弹性复原性%	100	100	100	100	100
含碳量%	98.8	99.9	92	99+	99+
表面积 m^2/g	<4	1	1	1	1
热导率 w/mk	38	122	2.1	70	100
电阻率 $\mu\text{ohm-m}$	2	-	18	9.5	7.5
轴向热膨胀系数 21°C $10^{-6}/\text{K}$	-	-	-0.5	-0.7	-0.9
比热21°C, J/KgK	-	-	950	925	925

a数据引自U. C. C. 公司技术情报公报

而变化。加工温度可以改变某些纤维的性能，特别是没有经过石墨化处理的碳纤维，更易引起性能的变化。纤维和基体之间的相互作用，也会影响复合材料的性能。

总之，用于多向碳—碳材料的纤维，必须根据多种因素，包括成本，织物形式、性能和工艺稳定性来确定。对每一种特定的用途，必须分别对待，以确定最适合于该种用途的纤维类型。

2.3. 编织结构的设计

2.3.1. 织物

用作复合材料结构增强剂的交织纱，其实用形式是二向(2-D)织物，其特性以相邻纱的间距、纱束粗细、每个方向上纱的百分含量、纱的填充效率和交织线型的复杂程度来表征。图2是一个简单编织物和一个五综缎级织物的示意图。

缎纹结构具有浮纱的优点，由于浮纱平直舒展，因此，提高了复合材料的强度。

虽然编织物的几何形状可作多种改进，但织物结构的内在强度，取决于二维平面织物层间的粘结强度。

当要求有第三个方向的定向纱时，就可生产三向(3-D)织物。图3是典型的3-D织物示意图。这种类型织物的厚度受到限制，由于使用第三方向的纱在适当位置上与另外二个方向上的纱绕在一起。这种结构确实具有一般二向平直纱的好处，纱束的粗细、相邻

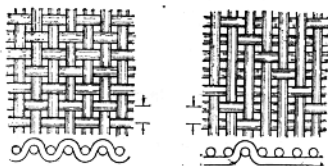


图2. 2D织物

a. 普通织物

b. 五综缎纹织物

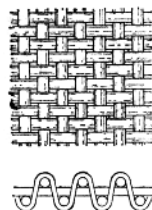


图3. 单层3-D织物

纱束之间的间距、纱的填充效率和每个方向上纱的百分含量，也用来表征3-D织物的特性。如图3所示，相邻纱之间的间距、可用三个正交方向中每根纱束粗细或纱的直径来控制。使用最小直径纱线，可以得到最小的纱间间距。

2.3.2. 多向结构

制造结构型复合材料的理想途径，是正确选择纤维的类型和与产品设计荷载相适应的纤维数量。多向编织技术为生产此种复合材料，提供了结构原理。

最简单的多向结构是三向(3-D)正交结构。如图4所示，这种结构由安放在直角坐标内的多根纱束所组成，为了获得纤维的最高结构能力，每根纱束都是平直的。

在3-D正交预成型体中，三个方向的每个位置上，纱的类型、数量都可以是不同

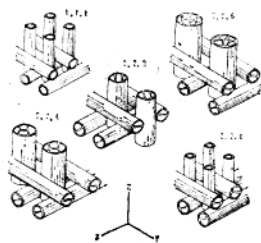


图4. 3-D正交结构

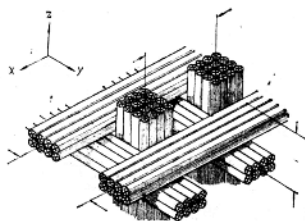


图5. 典型的3-D不平衡结构

的，这种情况，已在图5中作了图解。例如1. 1. 1是一个平衡结构。在X、Y、Z三个方向上，每个位置都是一条纱。图5则图解3每个位置上使用不同数量纱线的几种不平衡结构。

表2列出了用两种高模量石墨纱编成的3-D结构的特性，即纱线间距、编织物的体积密度、纤维体积分数的分布。这些不同结构的预成型体的特性，都可用已知纱的捻数、密度、填充效率来进行初步估算。例如一个平衡的3-D正交结构，假定其中的固体纱具

有一个正方断面，则此预成型体体积的最大填充率可达75%，余下的25%为孔隙所占有，但纱束并不可能完全填充成正方形的断面。而且，每根纱束中的纤维，也不可能完全使纱束成为实体。因此，预成型体中真实的纤维体积，常常小于75%。

实际上，预成型体的特性，还受到制造时所用工具的控制。纱的特性，每一位置上纱的根数和位置之间的距离，决定了预成型体的密度、纤维体积分数和纤维分布。制造完毕的预成型体的密度，可以进行测量，但是预成型体的实际纤维分布却是无法进行检验的。

多向预成型体中的纤维体积分数和分布，在碳—碳加工中不会发生显著变化，热解时纤维束和孔隙内的基体产生收缩但不会明显地改变预成型体的整体尺寸。

表 2

3-D编织结构的编织特性

体积 密度 g/cm ³	纱束数			Thornel'50				纤维体积分数 ^a				
				两纱束间的中心间距								
				x, y		Z						
	x	y	z	Inch	mm	Inch	mm	v _f x	v _f y	v _f z		
0.64	1	1	1	0.022	0.56	0.023	0.58	0.14	0.14	0.13		
0.75	1	1	2	0.028	0.71	0.023	0.58	0.11	0.11	0.23		
0.65	2	2	1	0.040	1.02	0.023	0.58	0.14	0.14	0.12		
0.80	2	2	6	0.027	0.69	0.040	1.02	0.12	0.12	0.24		

体积 密度 g/cm ³	纱束数			Thornel'50				纤维体积分数 ^a				
				两纱束间的中心间距								
				x, y		Z						
	x	y	z	Inch	mm	Inch	mm	v _f x	v _f y	v _f z		
0.70	1	1	2	0.022	0.56	0.023	0.58	0.09	0.09	0.17		
0.65	2	2	1	0.033	0.84	0.023	0.58	0.12	0.12	0.09		
0.72	2	2	2	0.042	1.07	0.023	0.58	0.09	0.09	0.18		

a. U. C. C. 公司的注册商标

b. 在每一个正交方向上纤维所占全部预成型体的体积分数

就某些应用而言，一个重要的设计参数是编织物的孔隙大小和分布，大孔隙用浸渍剂填充后，在固化和热解时，由于浸渍剂的局部收缩，还会再形成小孔隙。小而分布均匀的孔隙网络，比较易于填充，并可接近石墨结晶粒子的大小。为了得到小孔隙网络，必须使用小直径纱线，并将其紧密地排列在一起，编成类似于图5和表2所述的1.1.1结构。

为了制得各向同性性更好的编织物，在3-D正交设计的基础上进行了几种编织方法的改进都是可行的。使用4，5，7或11个增强方向的编织物，有助于得到各向同性性好的复合材料。而5-D结构（见图6）是在3-D正交结构的x-y平面内增加二个增强方向，此种编织结构，在垂直于Z轴方向的增强平面内，各纱线之间的编织角均为 $\pm 45^\circ$ 。



图6. 5-D结构

为了提高3-D正交结构各增强面间的复合性能，在预成型体内引入交叉的对角线纱。图7示出了在3-D方块结构中增加四个角之间的对角增强纱。这样的四条对角线与3-D的三条基线相结合，形成一种7-D结构。图8示出的另一种7-D结构，是在

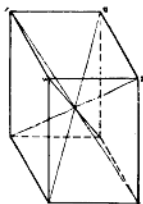


图7 7-D 结构类型 I，
典型的角对角线结构

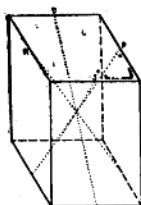


图8 7-D 结构类型 II
典型的面对角线结构

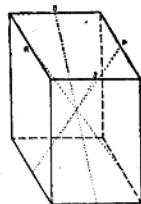


图9 11-D 结构，典型的
角对角线加面对角线结构

3-D方块结构的平行面之间，增加四条面对角线增强纱构成。若将7-D结构中的3-D正交结构的基线去掉，就可用来生产4-D结构。

表3 各种7-D 结构参数

T-50 粗纱			体积分数 ^a			密度 g/cm ³
D ^a	x, y	Z	D ^a	X, Y	Z	
3	4	4	0.12	0.17	0.17	0.52
4	4	4	0.14	0.15	0.15	0.62
4	4	6	0.13	0.14	0.21	0.65
4	1	16	0.11	0.03	0.49	0.75

a 对角方向

b 在每个方向上纤维占据的体积分

7—D结构也可以根据预成型体的填充效率、密度及定向增强剂的分布进行调整。表3列出了实用7—D结构的例子。

将3—D基本结构与角之间的对角线和面之间的对角线结合起来,就能生产出第三种具有11个增强方向的各向同性的编织结构。图9示出了这种结构。

图10示出了编织涡轮叶片的外形,这种复杂形状,可用目前的编织设计和工艺技术进行生产。由于复合材料叶片必须经受综合应力的作用,采用这种结构设计是极好的。

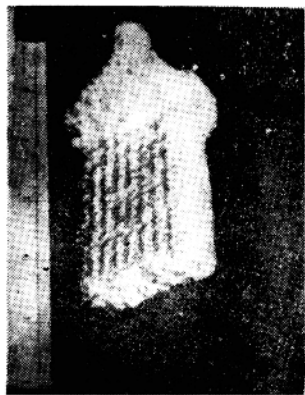


图10 3—D 编织涡轮叶片结构

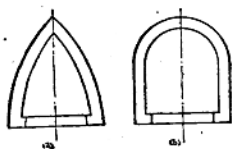


图11 典型的3—D结构 a带法兰的拱形体 b带有法兰和半球体尾帽的圆筒体

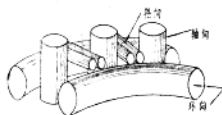


图12 3—D圆筒体编织纱的取向

如图11所示,在三个方向上具有定向增强纱的回转圆筒体,是在各种织物和方块的相同参数基础上设计出来的。这些参数有纱束粗细、纱间间距、每个方向上纱的百分数。这类编织结构的构造,如图12中的图解,其中纱线分别定为轴向(A)、径向(R)和周向(C)。

由于饼式单元网络为圆筒体所特有,因此,必须采用补偿设计法,以保证编织设计的均匀性。如径向纱束向圆筒体的外径散射时,轴向纱束就必须加大直径,从内径到外径逐一加以补偿,以保持密度均匀一致。(见图13a)

有关饼式单元网络补偿的另一种设计概念(见图13b),是在有规律的线型中,从内径到外径局部引入径向单元,此法也使预成型体的密度,从内径到外径保持不变。

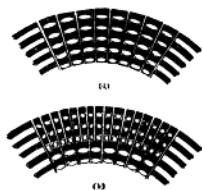


图13 轴向和径向纱的补偿

- a. 从内径到外径的轴向纱补偿法（轴向纱直径改变）
- b. 从内径到外径的径向纱补偿法（轴向纱直径不变）

半球尾帽的整体编织圆筒体，都可用现有技术进行生产。

2.4.1 概述

2.3.3节中已叙述了用碳-碳材料和其它复合材料，可能设计和制造的各种多向结构和形状，并已使用各种技术来生产这些结构。但制造所用设备和工艺细节，均属专利。然而可从这个专题的讨论文献中，得到相当多的资料。

正如下节所述，制造多向结构，可用各种不同的方法，包括干纱编织、穿刺织物、拉挤棒装配，长纤维缠绕，以及这些方法的综合法。

2.4.2 干纱编织结构

2.3.3节中，对各种编织结构设计的讨论，直接涉及干纱编织预成型体结构，这是生产碳-碳材料最广泛采用的方法。但也是在制造技术上资料最少的方法。

正如已讨论过的3-D正交块状结构编织工艺，包括保持间距，使X-Y方向上的交叉纱束排列成平直又互不交织的方法。此方法是用许多薄套管，将X或Y水平层内相邻的纱束加以分开，直到水平（X-Y）增强层编到一定厚度后，再用垂直增强纱（Z向）置换这些薄套管，图14示出了这种编织工艺的图解。使用这种工艺制造的坯料厚度，只受所用编织设备尺寸的限制。

图15（略）示出了一个有代表性的3-D正交编织的预成型体，其中石墨骨架用来防止预成型体在加工前产生变形。

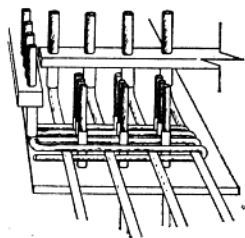


图14 3-D编织示意图

编织结构也可以设计成多种形状，例如截头锥体。这种结构的轴向纱束可定到相同锥角的半角位置。纱束直径从后端到前端围绕其它设计参数而变化。为了使后端到前端的纱束间距一致和密度均匀，轴向纱的直径要逐渐由大变小。这种与圆筒体相同结构的截头锥体，也可利用圆筒体的编织参数来设计。圆筒体和截头锥体的变型体，即拱形体和带

3-D正交块的编织，有几种不同的方法，编织纱在三个方向上的分布，可按图5所示加以改变，即使是极精细的编织也能实现。一种称为标准编织的结构，其Z向纱的直径大约是1.27mm，中心间距2.54mm。另一种称为“细编织”的结构，其Z向纱直径约0.64mm，中心间距1.27mm。表2中的数据表明，Z向纱的中心间距，可小至0.58mm。

为了生产出在周向、轴向和径向上具有定向纤维的干纱结构，已经研制出各种圆形织机。并向连续排纱和高度机械化方向发展。

开动圆形编织机前，先将金属棒插入钻了孔的模板中，（这些棒相当于基质中的轴向纱）然后，织机就在轴向棒之间沿周向和径向，自动地铺放纱线。最后，轴向金属棒自动地为纱棒所取代。其结构如图12所示。编织间距可小至1.5mm（径向和环向），轴向0.2mm纤维体积含量在35—55%之间。

图16（略）示出了一个锥形预成型体，它是用石墨纱按极坐标方式编成的。

2.4.3 穿刺织物结构

2.4.2节中讨论了3—D结构的干纱编织技术，并在图4中作了图解，这种结构是由三个正交方向上平直而不交织的定向纱束组成。用图2中所示的2—D织物取代X—Y向纱（见图4）的一种改型正交结构也得到发展。这种预成型体结构因制造方法而得名，称为穿刺织物。

生产穿刺织物是用一系列的金属棒，穿过多层织物。代表Z向纱的这些金属棒在编织最后阶段，为石墨纱或预固化的纱—树脂棒所置换。

生产穿刺织物设备的设计和操作细节，尚未公开发表，但图17已示意地作了说明，象3—D正交编织结构那样，穿刺织物结构的三个方向上纱的类型和分布，都可以是不同的。

穿刺织物结构的X—Y向，已采用了各种类型的织物。表4列出一种高模量纤维织物和两种低模量平纹编织物，并已作了评价。表5列出了用于穿刺织物结构中Z向增强剂的各种高模量纱、丝束（tow）和预固化棒。同时列出每个增强单元中纤维的总横截面积。

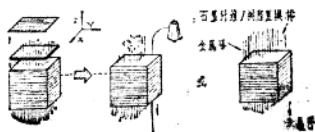


图17 穿刺织物块的制造

- 用金属棒穿透石墨织物置换
- 用石墨纱金属棒
- 用石墨树脂置换金属棒

表 4 X—Y向织物增强剂的比较

编 织	Thonel50 ^a 8 缎纹	Wc A ^a 平 纹	GSGC—2 ^a 平 纹
纱线支数 Ends/inch			
经线	30	27	26
纬线	34	21	24
断裂强度 MPa			
经线	1.4	0.6	0.7
纬线	1.4	0.3	0.6
重量 OZ/yd ²	5.6	7.5	7.5
纤维数/纱	1440	1440	1440
纤维直径 μm	6.6	9.1	9.4
纤维密度 g/cm ³	1.6	1.4	1.5
纤维拉伸强度 10 ³ PSi	2.1	0.7	0.7
纤维模量 GPa	379	41	41

a. U.C.C公司产品

b. Carborundum公司产品

表 5 穿刺织物的Z向变化

Z向单元组成	每单元总的纤维横截面积 μm
8根石墨纱	0.39
10根石墨纱	0.49
13根石墨纱	0.63
13根石墨纱(预固化棒)	0.63
20根石墨纱	0.98
1根石墨丝束(tow)(预固化棒)	0.46
2根石墨丝束	0.92

注:所有Z向单元直径在0.89—1.4mm之间

表 6 给出了用表 4 所列织物制成穿刺织物的特性。这些结构的每个Z向单元上都有10³根高模量石墨纱,纱与纱之间的中心距离,各为2.54mm。另一种用X—Y向织物每铺一层旋转45°角制成的结构,使复合材料产品的X—Y向获得更好的各向同性性能。

表 7 比较了3—D正交编织块状结构和穿刺织物块状结构,这两种预成型体都用相同

表6 穿刺织物的特性 X—Y向变化

X—Y 向织物	预成型体密度 g/cm ³	纤维体积 ^a %	
		X—Y	Z
GSGC—2	0.85	47.2	9.3
Thorne150			
8 缎纹	0.92	50.8	8.9
WCA			
每层转45°	0.83	48.6	9.3

a 所指方向内纤维的体积百分数

表7 正交和穿刺织物预成型体的比较

预成型体类型	预成型体密度 g/cm ³	纤维体积 %	
		X—Y	Z
穿刺织物	0.9	50	9
正交细编	0.8	32	0.3

的高模量石墨纱制成。这两种结构的纤维体积含量和纤维分布有显著的差别。穿刺织物的纤维体积含量和密度都比较高。

综上所述，用穿刺织物生产的多向结构的性能很不稳定。由不同的织物结构、纱线类型、纱的分布对复合材料性能产生的影响都已作了阐述。

2. 4. 4. 预硬化纱结构

在 2. 4. 2 节中讨论过的各种多向干纱结构，都是用纺织品编织方法和设备制造。2. 4. 3 节中讨论的各种穿刺结构都用编织物制成，但也包括非编织的方法。例如某些预成型单元使用了穿刺纱线和预硬化纱。多向结构也可以不采用编织物和纺织方法来制造。而是采用预固化纱棒，这种棒是用单向高强度碳纤维和酚醛树脂经拉挤成型制得。

这里讨论一种用预硬化纱棒生产的结构，这是一个有规则的 4—D 四面体结构，其中每一根棒与另外三根棒之间的夹角均为 70.5 度。这种 4—D 结构，可用图 7 中的 T、U、V、W、四条线段来表示。

用于生产 4—D 结构的预硬纱棒，其直径在 1—1.8mm 之间，并具有最大填充密度的六角外形，因此 4—D 正四面体结构的填充效率可高达 75%。

用预硬化棒装配制造 4—D 结构，要使用专用工具才能保证具有理想的几何线型与精确的构造，但采用何种工具，过去没有报导过。4—D 结构的产品，看起来似乎是一个用硬化石墨纤维棒，按预定几何线型组装成块状外形的简单集合体。这种结构在浸渍处理之前，并非人们想象的那样完整。

2. 4. 5. 由预制件和纤维缠绕制成的圆筒结构

1972 年 MuIlen 和 Roy 两人也论述了一种非编织、非纺织的方法。如图 18 所示，其结

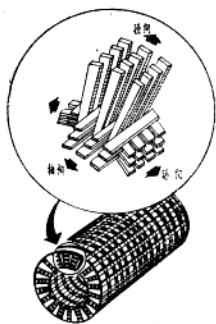


图 18—D 圆筒体结构示意图

构具有周向、径向和轴向增强纱束。在此工艺中，径向增强剂是预先制造好的石墨—酚醛预制品，然后用这种径向部件，在圆形芯轴上装配成具有周向和轴向空隔通道的径向阵列，再用预浸胶单向高模量石墨纤维带，绕入径向阵列的空隔通道内。缠绕时，周向和轴向层依次交替铺设。整个制备中，都用酚醛树脂作粘结剂。缠绕完毕后，再固化成 3—D 石墨—酚醛圆筒。到此就为进一步加工成碳—碳材料作好了准备。

径向预制品的大小和形状，可随环向和轴向纤维体积的变化而有所不同。

三、多向基质的致密化工艺

3. 1 概述

要使多向预成型体成为完全致密化的碳—碳材料，可采用多种不同的方法来完成。本节将讨论与预成型体、基体原料和工艺有关的生产过程。图19（略）示出了一个经过全部加工过程处理的 3—D 碳—碳毛坯。图20（略）示出了一个 3—D 碳—碳截头锥。两者都是用图15和16所示的干纱编织预成型体制成的。它们的形状是本节讨论的任何一种致密化工艺的典型代表。

在选用某种基体原料和致密化工艺时，必须考虑几个因素，其中与预成型体有关的因素包括：

- 预成型体的大小和形状
- 与润湿性、粘结性有关的纱线类型。与确定碳—碳工艺有关的纱的制造工艺温度。
- 与微孔大小、分布和互相连通有关的织物结构及几何形状
- 预成型体中纤维的体积百分数
- 预成型体的性质，即干纱编织与树脂硬化的复合结构。

选择的工艺条件和基体原料，必须与预成型体的特性一致。必须满足产品的使用性能要求，通常都要求得到高密度、高强度的碳—碳材料。

本节将讨论把预成型体增密成碳—碳材料的基体原料和加工技术。这些适合于碳—碳材料的加工技术，多数取自石墨工业，但也吸收了其它工业的技术。例如采用增强塑料的加工方法，制备碳—碳材料，就是塑料加工技术的扩大应用。加压碳化是增密碳—碳材料的有效方法。它利用了冶金工业的热等静压（HIP）设备，加以改进而成。生产石墨和涂

层工业最先开发的化学气相沉积技术也用于渗透增密碳—碳材料。

3.2 液体浸渍技术

3、2、1、浸渍剂的选择

能用于制造碳—碳材料的有机浸渍剂的种类很多，但是，当考虑到整个工艺和所需各种性能时，可选用的材料就只有几种了。

碳—碳致密化所用基体原料的选择，必须考虑下列特性，

- a. 粘度
- b. 产碳率
- c. 焦碳微观结构
- d. 焦碳晶体结构

在碳—碳材料的加工过程中，时间—温度—压力三者的关系，都将影响上述各种特性。

常用的基体原料有两种类型。一类为热固树脂，如酚醛树脂和糠醛树脂。另一类为煤焦油和石油沥青，用作增密碳—碳材料的典型沥青和树脂的特性已列入表8和表9中。

表8 煤沥青的典型特性

软化点 °C	94—107
粘度 250℃, CPS	30—50
苯不溶物 %	24—28
喹啉不溶物 %	2—7
焦化值	52—62
比重	1.28—1.31
硫 %	0.1—0.6
灰分 %	0.2—0.5

表9 酚醛树脂的典型特性

比重	1.08—1.09
固体含量 %	60—62
粘度 25℃ CPS	120—200
折射指数	1.518—1.525
固化时间 165℃, Sec	85—105
游离醛 %	0—0.5
游离酚 %	11.5—13.5
微量元素 Na	<5 PPM Ea
K, Li, Fe	<10 PPM (总)

3、2、1、1, 热固树脂

热固树脂的使用, 是因为其适于浸渍工艺, 并早已用于塑料工业, 有良好的技术基础。大部分的热固树脂在低温 ($<250^{\circ}\text{C}$) 下, 聚合成高交联度、热固、不熔、无定形的固体。裂解后树脂形成了玻璃碳, 这种玻璃碳即使在 3000°C 时也不石墨化。热固树脂经环化、稠化、转化成焦炭, 其产碳率为 $50-56\%$ (按重量计)。现已找到在 800°C 温度下, 产

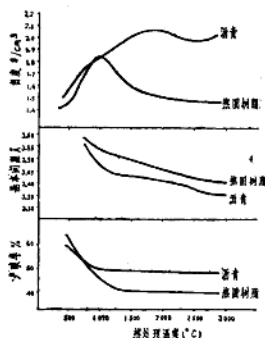


图 2-1 树脂和沥青随热处理温度而变化的特性

碳率高达 73% 的树脂。表10列出了几种热固树脂系统的产碳率和X-射线衍射数据。为了便于比较, 也列出了碳和天然石墨的X-射线衍射数据。图21示出了糠基树脂和煤沥青性能与温度的函数关系。从这些数据也可看出, 热固树脂碳比煤沥青碳的石墨化程度小, 密度也较低, 这可能影响碳-碳产品的密度。但可在不要求基体石墨化的地方使用。

表10 热固树脂碳的特性

树 脂	产碳率% TG A到800℃ 5℃/min	X-射线衍射数据 2700℃	
		Lc (Å)	d002 (Å)
碱催化酚醛树脂	57	68	3.43
酸催化酚醛树脂 (可浇注的)	56	32	3.40
聚酰亚胺	60	75	3.44
糠酯树脂	63	75	3.41
聚苯并咪唑	73	40	3.45
聚苯撑	71	54	3.44
双酚甲醛树脂	65	83	3.43
炭黑 (未经热处理)	—	17	3.63
炭黑2700℃热处理	—	247	3.41
celon天然石墨	—	a	3.36

a数值太大不能测