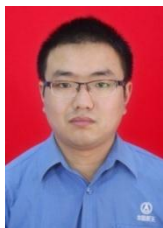


低密度隔热炭/炭复合材料高效制备及性能研究

王毅 李杰 陈旭

(西安航天复合材料研究所, 西安 710025)



摘要: 以密度为 0.18g/cm^3 黏胶基炭毡为增强体, 以糠酮树脂和硼酚醛树脂作为浸渍剂, 通过低压真空浸渍工艺/常压炭化工艺制备了两种低密度隔热炭/炭复合材料。比较由糠酮树脂和硼酚醛树脂浸渍剂制备的低密度隔热炭/炭复合材料的压缩性能、导热系数、线膨胀系数并通过扫描电子显微镜 (SEM) 复合材料观察断口微观形貌。结果表明: 由糠酮树脂浸渍剂制备的新型低密度隔热炭/炭复合材料的压缩强度较高, 约 5.54MPa 。两种材料的应力-位移曲线和断口微观形貌阐释了材料压缩破坏方式为伪塑性断裂。由糠酮树脂和硼酚醛树脂浸渍剂制备的新型低密度隔热炭/炭复合材料 1000°C 下导热系数分别为约 $0.847\text{W}/(\text{m}\cdot\text{K})$ 、 $0.918\text{W}/(\text{m}\cdot\text{K})$, $25\sim 1000^\circ\text{C}$ 的平均热膨胀系数分别为 $1.313\times 10^{-6}/^\circ\text{C}$ 、 $1.389\times 10^{-6}/^\circ\text{C}$ 。由此, 由糠酮树脂浸渍剂制备的新型低密度隔热炭/炭复合材料具有较好的隔热性能和高温结构稳定性。

关键词: 低密度; 隔热材料; 炭/炭复合材料

中图分类号: TB332 **文献标识码:** A

Efficient Preparation and Properties of Low Density Heat-insulating Carbon/carbon Composites

Wang Yi Li Jie Chen Xu

(Xi'an Aerospace Composite Material Institute, Xi'an 710025)

Abstract : The low-density heat-insulating carbon/carbon composites were prepared by pressure impregnation/carbonization (PIC) method with 0.18g/cm^3 viscose-based carbon felt as reinforcement and furfuryl ketone resin and boron phenolic resin as impregnation agent. The compressive properties, thermal conductivity and linear expansion coefficient of the low density heat-insulating carbon/carbon composites prepared by furfuryl ketone resin and boron-phenolic resin impregnation agent were compared. The fracture morphology of the composites was observed by scanning electron microscope (SEM). The results show that the compressive strength of the new low-density heat-insulating carbon/carbon composite prepared by furfuryl ketone resin impregnation agent is about 5.54MPa . The stress-displacement curves and fracture morphology of the two materials indicate that the compressive failure mode of the materials is pseudo-plastic fracture. The thermal conductivity of the new low-density heat-insulating carbon/carbon composites prepared by furfuryl ketone resin and boron-phenolic resin impregnation agent at 1000°C is about $0.847\text{W}/(\text{m}\cdot\text{K})$ and $0.918\text{W}/(\text{m}\cdot\text{K})$, respectively. The average thermal expansion coefficient of $25\sim 1000^\circ\text{C}$ is $1.313\times 10^{-6}/^\circ\text{C}$ and $1.389\times 10^{-6}/^\circ\text{C}$ respectively. Therefore, the new low density heat insulation carbon/carbon composite prepared by furfuryl ketone resin impregnation agent has better heat insulation performance and high temperature structure stability.

Key words: low density; heat insulation; carbon/carbon composite

1 引言

高密度炭/炭复合材料 ($\rho\geq 1.90\text{g/cm}^3$) 由于其模

量高、强度高、热膨胀系数低、抗烧蚀、耐腐蚀等性能优异,被广泛应用于战略核武器的导弹鼻锥、火箭发动机的喷管喉衬、航天飞机的机翼前缘以及飞机刹车盘等军事、航空航天领域^[1~5]。高温炉是制备高密度炭/炭复合材料的核心设备,其中包括真空烧结炉、炭化炉、化学气相沉积炉、中频感应炉等高温炉,我国目前拥有高温炉5万台以上,这些高温炉目前主要采用以黏胶基炭毡、黏胶基石墨毡为代表的多孔纤维质隔热材料,其材料厚度均匀和挠性良好,可以缠绕叠层在2000℃高温环境下作为高温炉的隔热层使用,但是由于炭毡类隔热材料作为高温炉隔热材料使用过程中需要叠加数十层以上,占用炉内空间较多,高温炉工作腔区域缩小,提高了设备制造成本^[6~7]。炭毡类隔热材料具有力学强度低、高温变脆、寿命短、温度场不均匀等不可避免的缺点^[9],进一步制约高温炉处理工艺温度的提升。炭毡类隔热材料在高温环境使用过程中炭毛易脱落产生短纤维和炭颗粒粉尘,形成导电炭微粒附着在铜制感应线圈上,造成铜制感应线圈短路漏水,进一步引起炉内产品氧化,影响产品性能,因此,高温炉使用一段时间后需要及时更换炭毡类隔热材料,充分保证高温炉安全稳定地运行和产品质量,但在频繁更换隔热材料的同时,也会增加设备的维修成本^[8]。目前国内外的研究对炭/炭隔热复合材料开发大都集中于中、高密度范围($\geq 1.20\text{g/cm}^3$),对可工程化应用于高温炉隔热材料的低密度炭/炭复合材料研究报道较少。因此,研制开发使用温度更高、结构功能一体化并能满足工业高温炉热处理工艺要求的新一代低密度隔热炭/炭材料成为了一项迫在眉睫的任务。而低密度($< 1.20\text{g/cm}^3$)炭/炭复合材料热导率低,抗烧蚀,可制备薄型构件,适合各种高温炉隔热材料工程化应用^[6]。而相比较于CVI制备工艺,液相浸渍炭化工艺具有制备周期较短、成本低、生产效率较高等优点,因此本文采用选用糠酮树脂和硼酚醛树脂两种浸渍剂,以轻质黏胶基炭毡为预制体,通过液相浸渍炭化工艺高效制备出低密度炭/炭隔热材料,表征压缩性能、热物理性能并进行机理分析,为低密度硬质隔热材料的研制提供设计依据和技术支持。

2 实验

2.1 实验原材料

本实验的预制体采用了吉林省辽源市东升石墨纤维有限公司生产的黏胶基针刺炭毡,其密度为

0.18g/cm^3 ,炭含量为88.6%,室温下导热系数为 $0.12\text{W/m}\cdot\text{k}$ 。采用糠酮树脂和硼酚醛树脂两种浸渍剂,溶剂选用无水乙醇,固化剂为磷酸,制备低密度隔热的炭/炭复合材料。

2.2 材料制备

首先采用两块特制石墨工装将黏胶基炭毡固定,可防止致密过程材料变形,缓慢放入低压真空浸渍炉内,通过低压真空浸渍工艺引入糠酮树脂或硼酚醛树脂浸渍剂,浸渍过程适用氮气增压至 $0.8\sim 1.0\text{MPa}$;出炉后在固化罐内进行充氮气加压固化(压力控制范围为 $0.8\sim 1.0\text{MPa}$);最终进行 900°C 的热处理,得到A和B两种炭/炭材料,其材料参数如表1所示。

表1 炭/炭复合材料参数

材料编号	浸渍剂类型	预制体类型	预制体密度	体积密度/ $\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$	孔隙率/%
A	糠酮树脂	黏胶基炭毡	0.18	1.08	33.05
B	酚醛树脂	黏胶基炭毡	0.18	0.98	33.26

2.3 性能表征

采用JSM-5800扫描电子显微镜进行形貌分析。通过测试试样的尺寸和质量,计算出制备的材料宏观密度,再通过阿基米德排水法计算出其开孔率。选用INSTRON-5500R型万能试验机测试材料的压强强度,试样尺寸: $10\text{mm}\times 10\text{mm}\times 10\text{mm}$ 。通过激光脉冲法和国产JR-3激光导热仪获得材料的导热系数。用DL-1500型热膨胀仪测试五个试样的平均热膨胀系数,测温范围为 $25\sim 1000^\circ\text{C}$ 。

3 结果与分析

3.1 材料的压缩性能

图1为A材料和B材料隔热炭/炭复合材料压缩应力-位移曲线,经过计算得出A材料和B材料的压缩强度分别为 5.54MPa 和 4.94MPa ,A材料压缩强度较高。影响材料的压缩强度主要因素有密度、纤维体积含量、基体和纤维的界面结合强度。由于A材料中糠酮树脂基体炭与短纤维界面结合强度适中且密度略高导致A材料比B材料的压缩强度较高,在工程化过程中A材料的结构稳定性和安全性能更优。从图1中可以看出A材料和B材料压缩应力-位移曲线变化趋势相似,其压缩破坏方式为伪塑性断裂,材料具有良好的韧性。根据压缩应力-位移曲线变化可分为三个阶段:a.在初始阶段,压缩应力随位移变化而均匀增加,

呈现正相关关系, 内部发生的变化主要是纤维弯曲和转动以及树脂炭基体受到纤维作用发生弹性变形; b. 随着位移增加, 压缩应力逐渐增大, 曲线斜率下降, 材料内部基体-碳纤维的界面脱落, 短切纤维从连接点断开拔出; c. 应力随着位移的增加而下降, 材料内部树脂炭基体结构受压发生毁灭性破坏, 碳纤维增强体连接点彻底断开, 导致试样失稳完全断裂。

整体呈现非线性变化, 随着位移逐渐增大, 应力不断增大, 曲线的斜率缓慢变化, 先升后降, 当压缩应力超过材料的承载极限后, 材料的整体结构受到毁灭性破坏导致压缩应力-位移曲线骤降。与炭毡类隔热材料相比, A 材料和 B 材料的具有较高的力学强度, 提升了材料在复杂热场环境下服役可靠性能, 载荷-位移曲线的变化趋势说明在此两种材料承载能力范围内能够保证材料结构完整, 为进一步工程化应用提供力学性能数据的支撑。

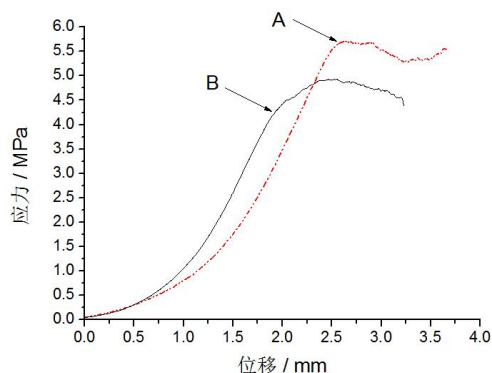


图 1 A 材料和 B 材料压缩应力-位移曲线

3.2 微观结构分析

图 2 和图 3 分别为 A 材料(以糠酮树脂为前驱体)和 B 材料(以酚醛树脂为前驱体)断口的 SEM 微观形貌, 由图 2 和图 3 中可以看出: 本文制备的低密度隔热炭/炭复合材料的增强相是短切纤维炭毡, 短切纤维粘结点互相连接与相邻短切纤维形成多孔短切纤维无序网络结构, 短切纤维均匀分布, 纤维四周被炭基体包围, 材料内部未被基体炭完全填充而形成的不同形态孔隙; 出现少量的短切纤维-炭基体的界面脱粘现象, 短纤维被拔出, 炭基体表面出现微观裂纹。

短切碳纤维预制体是由炭粘结点彼此搭接或相邻的短切碳纤维构成的多孔二维网络结构, 预制体制备工艺短切碳纤维在二维平面内均匀分布^[10], 多孔炭/炭纤维预制体内的大孔隙被树脂炭基体紧紧包裹, 形成多孔炭/炭复合材料。本文制备的多孔炭/炭复合材料增韧机制主要有两种方式:

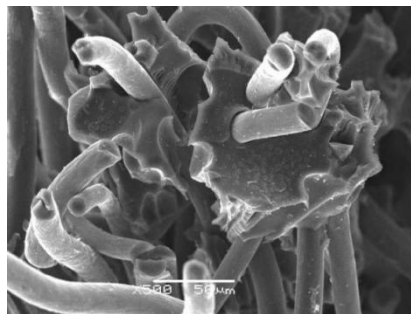


图 2 A 材料试样断口微观形貌

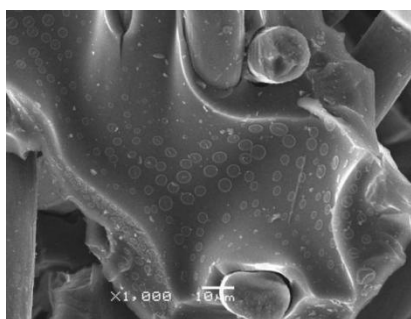


图 3 B 材料试样断口微观形貌

a. 界面脱粘方式的增韧机制是当受到外力破坏时抵抗由基体传递到短切纤维的作用力。

b. 短切纤维拔出的增韧机制通过调节试样内部应力分布, 较少基体应力集中, 消耗能量阻碍裂纹进一步扩展, 防止试样发生毁灭性结构破坏。本研究制备的炭/炭隔热材料界面结合强度较为适中, 材料保持了良好的强度。

3.3 材料的热物理性能

图 4 为 A 材料和 B 材料的导热系数随温度的变化关系, 由图 4 中可以看出: a. A 材料和 B 材料的导热系数较小, 在 25~1000℃ 之间, 25℃ 下 A 材料的导热系数为 0.309W/(m·K), 1000℃ 下 A 材料的导热系数为 0.847W/(m·K), 室温下 B 材料的导热系数为 0.348W/(m·K), 1000℃ 下 B 材料的导热系数为 0.918W/(m·K); b. 随着温度的逐步升高, A 材料和 B 材料的导热系数随之缓慢增大, 且两种材料的导热系数随温度的变化趋势相似。由此可得出结论: 相比于 B 材料, A 材料的导热系数较小, 隔热性能较优, 作为高温炉隔热材料在使用过程中能够阻碍热量的流失, 减少能量损耗, 达到保温隔热的效果, 提高高温炉内温度场均匀性; 由于炭毡类的隔热材料在高温炉工程化应用过程中需要多层叠加使用, 其孔隙为开孔, 相比较于 A 和 B 材料的内孔隙, 不利于阻碍热量传导, 导致多层叠加的炭毡综合导热系数较高, 隔热效果较差。

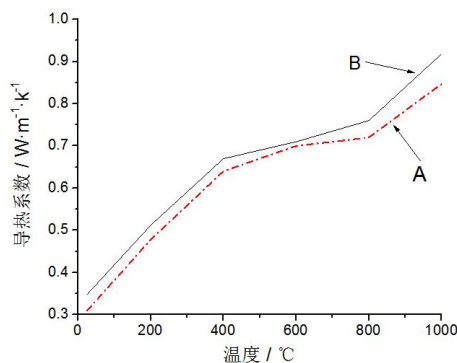


图4 A材料和B材料不同温度下的导热系数

从微观层面看,炭/炭隔热材料的导热机理是靠声子和电子导热。25~800℃范围内,随着温度的升高,声子和电子活动更加活跃,导热系数逐渐增加,其增幅逐渐减小趋于平稳;在800~1000℃范围内,随着温度的升高,声子和电子动能增大,两者相互碰撞的概率增大,偏离平衡位置较远,平均自由程缩小,形成散射现象,导致导热系数增幅逐渐减小至保持稳定^[11-12]。本文制备的低密度隔热炭/炭复合材料孔隙率较大,随着温度继续升高,基体微裂纹沿着基体与短切纤维的界面方向不断扩展,内孔隙逐渐相互贯通形成更多的缺陷,声子运动的平均自由程随之增大,因此导热系数又出现增加的趋势。

图5为A材料和B材料的平均线膨胀系数随温度的变化关系,从图中可以看出:两种材料的平均线膨胀系数随温度的变化趋势大体相同,可分为三个阶段:
a.在室温25~300℃范围内,随着温度的升高,平均热膨胀系数逐渐增大至最大值,这主要是因为物体的热膨胀是由原子间相互作用下非简谐项引起的,温度越高,热运动越剧烈,非简谐项的作用越显著^[12]。当温度升至300℃,两种材料的平均线膨胀系数达到最大值;
b.在300~600℃范围内,材料的平均线膨胀系数逐渐减小;
c.600℃之后随着温度的变化,材料的平均线膨胀系数趋于稳定,其数值范围为 $(1.3 \sim 1.5) \times 10^{-6}/^{\circ}\text{C}$ 。线膨胀系数用来表征材料体积随着温度变化而变化,热膨胀系数越小,材料在高温下的尺寸稳定性越高,使用的可靠性也越高。根据图5可知,本文制备的A材料和B材料在25~1000℃的平均热膨胀系数分别为 $1.313 \times 10^{-6}/^{\circ}\text{C}$ 和 $1.389 \times 10^{-6}/^{\circ}\text{C}$,说明A材料和B材料在高温环境下都具有良好的结构稳定性。

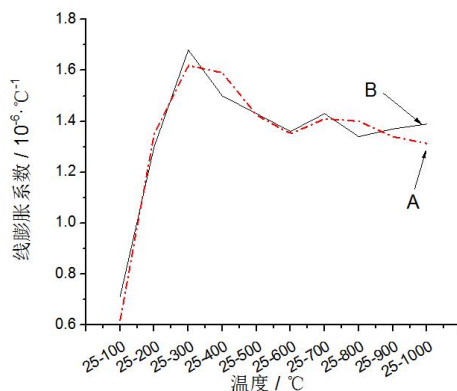


图5 A材料和B材料不同温度下的平均线膨胀系数

4 结束语

a. 对炭/炭隔热材料的压缩强度进行了测试,结果表明:由硼酚醛树脂浸渍剂制备的新型低密度隔热炭/炭复合材料的压缩强度为4.94MPa,而由糠酮树脂浸渍剂制备的新型低密度隔热炭/炭复合材料的压缩强度为5.54MPa,压缩强度较高。两种材料的应力-位移曲线和断口微观形貌可以得出结论:材料压缩破坏方式为非线性断裂。


b. 由糠酮树脂浸渍剂制备的新型低密度隔热炭/炭复合材料在25℃下A材料的导热系数为 $0.309\text{W}/(\text{m}\cdot\text{K})$,1000℃下导热系数时为 $0.847\text{W}/(\text{m}\cdot\text{K})$,而25℃下由硼酚醛树脂浸渍剂制备的新型低密度隔热炭/炭复合材料的导热系数为 $0.348\text{W}/(\text{m}\cdot\text{K})$,1000℃下B材料的导热系数时为 $0.918\text{W}/(\text{m}\cdot\text{K})$ 。随着温度的逐步升高,其导热系数随之缓慢增大,两种材料的导热系数随温度的变化趋势相似。与由硼酚醛树脂浸渍剂制备的新型低密度隔热炭/炭复合材料相比较,由糠酮树脂浸渍剂制备的新型低密度隔热炭/炭复合材料的导热系数较小,隔热性能优异,在高温炉隔热方面工程化应用中能够较好阻碍热量的流失,减少能量损耗,达到保温隔热的效果,提升高温炉内温度场均匀性。

c. 本文制备的由糠酮树脂和硼酚醛树脂浸渍剂制备的炭/炭复合材料在25~1000℃的平均线膨胀系数分别为 $1.313 \times 10^{-6}/^{\circ}\text{C}$ 和 $1.389 \times 10^{-6}/^{\circ}\text{C}$,在高温环境下材料具有良好的结构稳定性。

参考文献

- 王宇清, 罗瑞盈. 炭/炭复合材料致密化工艺研究现状[J]. 炭素技术, 2011, 30(2): 20~24

- 2 Fitzner E. The future of carbon-carbon composites. Carbon, 1987, 25(2): 163~190
- 3 李贺军. 炭/炭复合材料. 新型炭材料, 2001, 16(2): 79~80
- 4 Sacage G. Carbon-carbon composites. London: Chapman and hall, 1993, 323~359
- 5 左劲旅, 张红波, 熊翔, 等. 喉衬用炭/炭复合材料研究进展. 炭素, 2003(2): 7~10
- 6 程海明, 薛华飞, 洪长青, 等. 一种新型低密度低热导率碳/酚醛复合材料的制备与隔热性能研究[J]. 稀有金属材料与工程, 2015(S1): 478~481
- 7 郝广政, 叶会礼, 隋英华, 等. 泡沫炭超高温大型硬质隔热室制造方法, CN101173839A[P]. 2008
- 8 郭俊. 新型低密度 C/C 隔热材料的制备研究[D]. 长沙: 中南大学, 2009
- 9 Figueiredo J L, Bernardo C A, Baker R, et al. Carbon Fibers Filaments and Composites[J]. Springer Netherlands, 1990
- 10 张尧, 卢子兴, 杨振宇, 等. 碳/碳多孔隔热复合材料压缩性能研究[J]. 宇航材料工艺, 2017(5): 52~55
- 11 刘涛, 罗瑞盈, 李进松, 等. 炭/炭复合材料的热物理性能[J]. 炭素技术, 2005, 5(24): 28~33
- 12 黄启忠. 高性能炭/炭复合材料的制备、结构与应用[M]. 长沙: 中南大学出版社, 2010



 (上接第 11 页)

4 结束语

本文通过对 $\text{SiO}_2/\text{SiO}_2$ 复合材料基体进行疏水改性、封孔层及面漆层处理, 制备得到高性能防潮涂层, 该防潮涂层可有效解决航天透波结构件的吸潮难题。对涂层性能进行系统性分析, 结论如下:

a. 经过疏水改性, 涂层接触角达到 141.279° ; 封孔层有效填充基体孔隙; 面漆层形成致密的薄膜, 进一步增强材料的防潮性能;

b. 封孔层结合力强, 复合涂层与基体结合力好, 不易剥离; 介电性能优异, 满足产品使用要求;

c. 涂覆防潮涂层后, 样品 24h 泡水增重率从 10% 降至 0.4%; 交变湿热后吸湿率仅为 0.6%, 透波性能远满足要求;

d. 涂层将 $\text{SiO}_2/\text{SiO}_2$ 复合材料的弯曲强度提高了 33.9%; 此外, 经过石英灯烧蚀, 涂层碳化极少, 表明其高温透波性能优异。

参考文献

- 1 李俊峰, 卢鹤, 罗正平, 等. 陶瓷前驱体基防潮涂层制备及其性能表征[J]. 宇航材料工艺, 2016, 46(2): 19~21
- 2 张冰清, 杨小波, 孙志强, 等. 纤维增强石英复合材料的改性处理及性能研究[J]. 材料工程, 2020, 48(1): 48~53
- 3 段晓峰, 翟萍. 热处理工艺对硅油改性石英纤维/石英复合材料性能的影响[J]. 现代技术陶瓷, 2021, 42(3): 209~212
- 4 Sun Yangshan, Yang Zhihua, Cai Delong, et al. Mechanical, dielectric and thermal properties of porous boron nitride/silicon oxynitride ceramic composites prepared by pressureless sintering[J]. Ceram Int 2017, 43(11): 8230~8235
- 5 程传兵, 王重海, 王洪升, 等. 陶瓷天线罩无机涂层的研究进展[J]. 硅酸盐通报, 2012, 31(5): 1161~1164
- 6 韦其红, 王重海, 李伶, 等. 多孔氮化硅表面封孔防潮增强涂层的研究[J]. 稀有金属材料与工程, 2012, 41(S3): 278~281
- 7 刘建, 李伶, 张伟儒, 等. SiO_2 涂层对多孔氮化物陶瓷材料性能影响初探[J]. 硅酸盐通报, 2004(6): 38~40
- 8 魏美玲, 赵小波, 程之强, 等. 陶瓷天线罩防潮保护涂层的研究[J]. 硅酸盐通报, 2006(5): 56~59
- 9 刘坤, 曹峰, 张长瑞, 等. 石英/氮化物复合材料防潮涂层的制备及性能研究[J]. 玻璃钢/复合材料, 2010(5): 47~49
- 10 刘坤, 曹峰, 张长瑞, 等. $\text{SiO}_2/\text{氮化物}$ 复合材料 PVDF 涂层制备工艺优化[J]. 稀有金属材料与工程, 2012, 41(S3): 289~291
- 11 崔唐茵, 刘瑞祥, 崔文亮, 等. 石英陶瓷天线罩表面封孔防潮涂层的研究[J]. 陶瓷, 2010(8): 32~34
- 12 李红彬, 崔步鑫, 关洋, 等. 石英陶瓷复合材料防潮体系涂料制备与性能测试[J]. 山东陶瓷, 2021, 44(4): 7~12