

单向 C/C 复合材料基体中间相在磁场中的取向*

周少荣 白世鸿 乔生儒 孙晓燕
(西北工业大学 401 教研室 西安 710072)

摘 要

本工作利用扫描电镜、X 射线衍射仪及正交偏光显微镜研究了沥青中间相以及单向 C/C 复合材料基体中间相在 800mT 磁场中处理后的取向,证实了沥青中间相的层片平行于磁场方向;在本工艺条件下,制造的单向 C/C 复合材料基体中间相层片垂直于碳纤维。

关键词 强磁场, C/C 复合材料, 沥青中间相, 取向, 扫描电镜

1 引言

J. D. Brooks 和 H. Taylor 利用偏光显微镜和 X 射线衍射详细研究了沥青中间相^[1],表明沥青中间相是由多芳核的盘状大分子平行叠加而成的向列型液晶,一般条件下中间相小球体在空间的方位是随机的。H. Honda^[2]等用正交偏光显微镜研究了沥青中间相早期阶段的光学各向异性,发现中间相的同消色线和多色性随着偏光显微镜载物台的旋转而不断变化,且中间相小球体属直消光的六方晶系单轴正性液晶。

从高残碳率、低密度变化和易石墨化性来看,中间相沥青是制造 C/C 复合材料的理想前驱体^[3]。复合材料的突出优点之一是具有纤维的可设计性,磁场处理 C/C 复合材料的基体中间相可使基体材料亦具有可设计性。本文利用中间相的抗磁性^[4],外加强磁场处理 C/C 复合材料的基体中间相,研究基体中间相层片与碳纤维的取向关系,为进一步研究本工艺条件下 C/C 复合材料的性能提供理论依据。

2 实验的内容及方法

2.1 原材料

中国鞍山热能院提供的沥青中间相前驱体的挥发份含量为 36.6%,中间相融并温度 >350°C,软化点为 173°C。采用日本产 T300 碳纤维作为单向 C/C 复合材料的增强体。

2.2 表面处理

选用浓度为 69%(以有效氯离子含量计)的次氯酸钠溶液处理 T300 碳纤维 20h,用去离子水冲洗至无明显氯离子为止(用 0.1N AgNO₃ 溶液标定),然后于 110°C 烘干 2h^[5]。

2.3 单向 C/C 复合材料的制备

将 T300 碳纤维按预先设计的形状剪成一定尺寸,然后进行表面处理,再将处理后的 T300 纤维单向排列在石英玻璃试管中;浸渍过程中主要的困难是由于沥青中间相的粘度大而影响沥青中间相浸渍入纤维束中,因此本文采用原位法^[6](即浸渍后沥青中间相前驱体转变成中间相球体,但未融并成整体中间相)解决了这一难题。将沥青中间相前驱体磨成粒径在 200μm 以下的粉末,然后铺在 T300 纤维的上下表面,浸渍压力为 7MPa,最高温度

* 1996 年 6 月 24 日收到初稿 9 月 9 日收到修改稿
国家自然科学基金资助项目 (59382014)

为 300°C. 为了使沥青中间相层片垂直于碳纤维, 在外加 800mT 磁场中连续加热浸有沥青中间相的单向 C/C 复合材料胚体, 直至中间相融并为整体中间相, 然后在惰性气氛下加热至 1000°C 碳化, 最后至 2100°C 石墨化. 供偏光显微镜观察的纯沥青试样制备工艺与上述基体相同. 只是未碳化和石墨化.

2.4 磁场处理及其装置

自制的磁场处理装置采用碘钨灯辐射方式加热, 以消除采用电阻加热产生的附加磁场对试样的影响. 磁极与两个相对的碘钨灯成 90° 角排列, 石英玻璃试管与磁场方向垂直. 如图 1 所示 [7]. 用单相电源控制器控制温度, 用可控硅整流器保护碘钨灯灯丝不被磁场破坏, 采用铬镁-镁铝热电偶, 其电路结构示意图如图 2 所示.

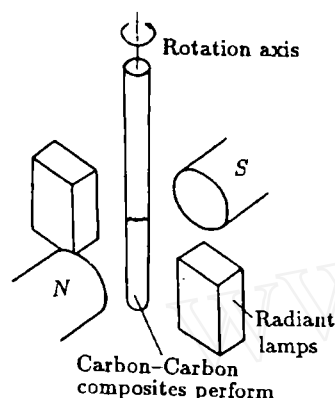


图 1 磁场处理装置结构示意图

Fig.1 Experimental setup for pyrolysis in magnetic field [7]

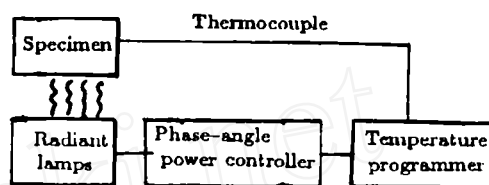


图 2 电路结构示意图

Fig.2 Writing schematic diagram of the circuit

将装有单向 C/C 复合材料胚体或纯沥青中间相前驱体的石英玻璃试管安装在磁场处理装置中, 通入 0.8T 磁场, 从室温自由升温至 350°C, 然后以 2°C/min 速率升温至 600°C, 再以 3°C/min 速率降温至 150°C 后自由冷却至室温, 其间通入氮气保护, 并用电动机带动石英玻璃试管在磁场中以 10rpm 速率旋转 (旋转轴垂直于磁场方向).

2.5 试样制备及测试方向

用 D/max-3C 高功率 X 射线衍射仪进行 X 射线分析. 采用 Cu 靶加石墨晶体单色器, 扫描速率为 800(°/min), DS、RS、SS 分别为 1°、0.3mm、1°. 将经磁场处理后的沥青中间相试样分别取垂直于旋转轴和平行于旋转轴方向截面进行 X 射线扫描衍射分析.

使用西德 Neophat-2 偏光显微镜进行观察. 采用带正交偏光、外加 $\lambda/2$ 补偿器的普通照明放大装置. 将试样浇注环氧树脂, 固化后沿平行于旋转轴和垂直于旋转轴方向的截面进行抛光后供偏光观察用.

使用 Amery-1000B 型电子扫描镜进行扫描电镜分析.

3 结果及分析

3.1 纯沥青中间相在磁场中的取向

众所周知, 中间相球体具有光学各向异性. 当中间相小球体在空间中随机排列时, 随着偏光显微镜的旋转台的旋转, 视野内的全部中间相小球体将出现各种各样的消光纹. 但经过强磁场处理、选取平行于旋转轴的截面进行观察时, 随着载物台从 0° 旋转到 45° 时, 中间相小球体由全消光变为全反射, 如图 3 所示; 选取垂直于旋转轴截面观察时, 随着载物台从 0° 旋转 45°, 中间相小球体无很大的光学变化, 一直保持全消光, 如图 4 所示. 从图 3 可以看出, 中间相小球体的层片垂直于旋转轴, 从图 4 可以看出, 中间相小球体的层片平

行于磁场方向,也就是说,按本工艺磁场处理后的沥青中间相的层片平行于磁场,且垂直于旋转轴。

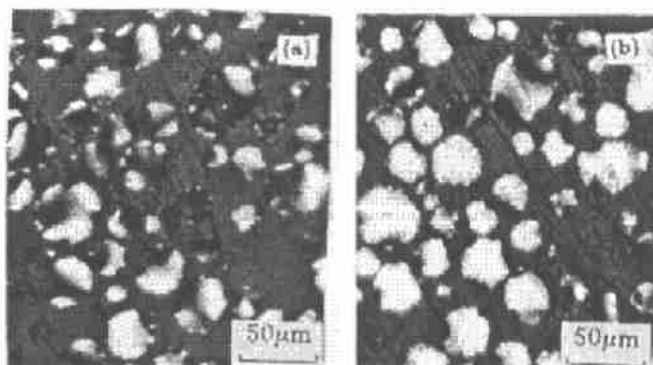


图 3 截面平行旋转轴的纯沥青偏光照片

Fig.3 Polarization microscopic photographs for section of pitch sample cut parallel to the rotation axis direction

(a) Total extinction; (b) After 45° microscope stage rotation

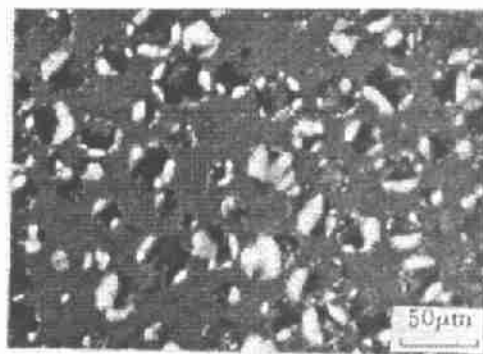


图 4 截面垂直于旋转轴的纯沥青偏光照片

Fig.4 Polarization microscopic photographs for section of pitch sample cut perpendicular to the rotation axis direction

3.2 单向C/C复合材料基体中间相的取向

前述已表明,中间相在磁场中发生取向,其层片平行于磁场且垂直于旋转轴。利用本文工艺设备制备的单向C/C复合材料,其碳纤维排列方向平行于旋转轴,使浸渍入纤维束中的中间相在磁场中取向,从而使中间相的层片垂直于碳纤维成为可能。但在纤维束中的中间相比纯沥青中间相发生取向要难一些。首先由于分子表面吸附等原因,中间相层片趋向于平行碳纤维表面;其次在沥青热裂解过程中,小分子挥发分及气泡的产生和逸出会破坏中间相的取向;再次还有空间效应的作用,因为在纤维束中,中间相球体的生长受到空间的限制,直径较小,因而其受磁场取向作用的程度要小一些。解决上述困难的有效方法为:首先增加磁场强度,使之到800mT以上为宜;其次严格控制升温 and 降温速率,特别是

本文利用X射线衍射进一步研究了沥青中间相在磁场中的取向。为了便于比较,选取了相同工艺条件下制备的、经磁场处理和未经磁场处理的两种纯沥青中间相进行研究,每种沥青中间相均截取垂直于旋转轴和平行于旋转轴方向两个平面。未经磁场处理的沥青中间相两个截面的X射线衍射图谱基本相同,如图5中的a、b两曲线。这表明未经磁场处理的沥青中间相层片在空间中是随机排列的。

图5中c、d两曲线均为磁场处理过的沥青中间相的X射线衍射图谱,c为截面垂直于旋转轴方向,d为平行于旋转轴方向,但c的 d_{002} 峰比d的 d_{002} 峰要高出一倍以上。这是因为经800mT磁场处理中,中间相的层片平行于磁场,中间相发生了取向的原因。

降温速率要慢。

随机截取一小段经磁场处理过的单向 C/C 复合材料胚体, 用偏光显微镜观察其横截面(即截面垂直于碳纤维和旋转轴)。随着载物台的旋转, 纤维束中的中间相始终保持其消光纹不变。如图 6 所示。试样经过碳化和石墨化后, 其基体碳层片与碳纤维呈垂直取向关系, 如图 7(a) 所示。而未经磁场处理的单向 C/C 复合材料的基体碳层片在纤维束中是随机取向, 如图 7(b) 所示。以上表明按本文工艺制备的单向 C/C 复合材料的基体碳层片垂直于碳纤维。

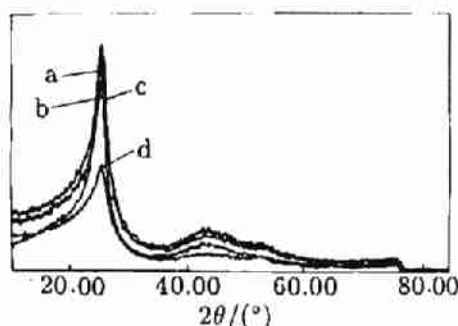


图 5 纯沥青的 X 射线衍射图谱

Fig.5 XRD curves of the sections of pitch samples

(a) Parallel to the rotation axis direction without the magnetic field; (b) Perpendicular to the rotation axis direction without magnetic field; (c) Perpendicular to the rotation axis direction in the magnetic field; (d) Parallel to the rotation axis direction in the magnetic field

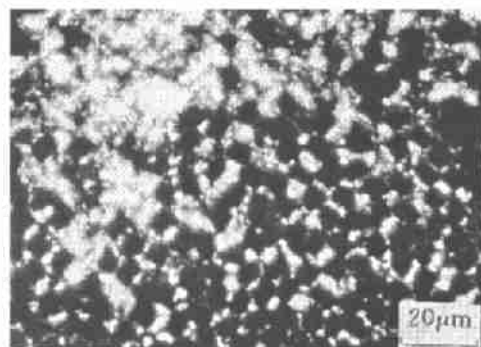


图 6 截面垂直于旋转轴的 C/C 复合材料偏光照片

Fig.6 Polarization microscopic photographs for section of C/C composites cut perpendicular to the rotation axis direction

4 结论

沥青中间相在 800mT 磁场中发生取向, 其层片趋向于平行磁场方向; 在本工艺条件下制备的单向 C/C 复合材料基体中间相层片垂直于碳纤维, 但其靠近碳纤维表面的中间相层

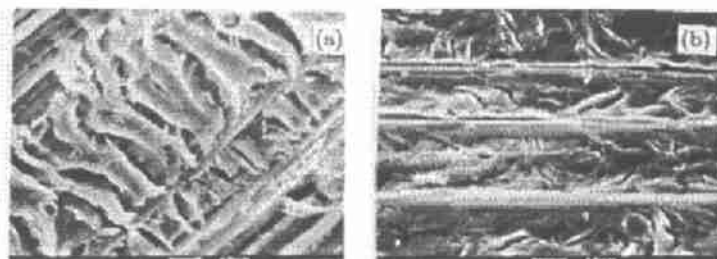


图 7 单向 C/C 复合材料的 SEM 照片

Fig.7 Scanning electron micrographs of unidirectional C/C composites

(a) Fabricated in magnetic field; (b) Fabricated without the magnetic field

片的定向排列程度要低一些; 由于表面吸附作用、挥发份的影响以及空间阻碍效应等因素, 纤维束中的中间相在磁场中的取向受到不同程度的影响, 但通过提高磁场强度以及严格控

制升温与降温速率能有效地使中间相层片垂直于碳纤维。

从文中可以看出, 磁场处理必将影响 C/C 复合材料的各种性能, 为此我们将进一步探索碳层片的最佳取向关系以及界面结构对单向 C/C 复合材料的性能的影响, 为改善和提高 C/C 复合材料性能提供一定的理论基础。

参 考 文 献

- 1 Brooks J D, Taylor G H. *Carbon*, 1965, 3: 195.
- 2 Honda H, Kimura H, Sanada Y. *Carbon*, 1971, 8: 695.
- 3 Christ K. *Carbon*, 1993, 31: 731.
- 4 Singer L S, Lewis R T. Extended Abstracts 11th Conf. Carbon at Gatlinburg, 1973. 207.
- 5 Otani S. *Tanso*, 1988, 132: 9.
- 6 Hüttinger K J, Brückmann H. Forschungsbericht BMFT-FBT, 1981. 1.
- 7 Zimmer J E, et al. *Carbon*, 1988, 26: 579.

Magnetic Orientation Study of Matrix Mesophase of Unidirectional C/C Composites in a Magnetic Field

ZHOU Shaorong BAI Shihong QIAO Shengru SUN Xiaoyan
(401 Faculty, Northwestern Polytechnical University Xi'an 710071 China)

Abstract

SEM, X-ray Diffraction and Reflected Polarized Micrography using crossed polarizers were employed to investigate the orientation of unidirectional C/C composites' matrix mesophase pitch in 0.8T magnetic field and verified that the mesophase layers of the C/C composites were parallel to magnetic field's direction. It was found that the mesophase layers of the C/C composites in the magnetic field were perpendicular to the carbon fibers.

Key words strong magnetic field, C/C composites, mesophase pitch, orientation, SEM