

[19]中华人民共和国国家知识产权局

[51]Int. Cl⁶

C04B 35/83

[12] 发明专利申请公开说明书

[21] 申请号 98800311.2

[43]公开日 1999 年 6 月 23 日

[11]公开号 CN 1220648A

[22]申请日 98.3.9 [21]申请号 98800311.2

[30]优先权

[32]97.3.19 [33]RU [31]97105038

[86]国际申请 PCT/US98/04561 98.3.9

[87]国际公布 WO98/41488 英 98.9.24

[85]进入国家阶段日期 98.11.18

[71]申请人 联合信号公司

地址 美国新泽西州

[72]发明人 I·A·佩尼科夫 V·I·科斯替科夫

I·V·库拉科夫

A·V·杰明

[74]专利代理机构 上海专利商标事务所

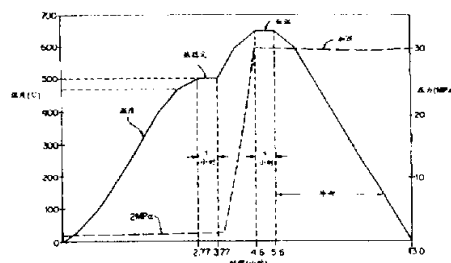
代理人 白益华

权利要求书 1 页 说明书 9 页 附图页数 4 页

[54]发明名称 快速生产纤维压片的方法

[57]摘要

一种快速获得高密度(1.2g/cm³或更高)碳/碳复合材料压片的热机械压制方法,该方法使用任何碳纤维,包括 PAN 基碳纤维以及熔点 m. p. = 80—350℃ 的工业煤焦油沥青或石油沥青(包括合成的衍生物)。半成品压片可由碳纤维和沥青的混合物制得。将混合物制成具有圆柱的形状的半成品压片。将半成品压片装入金属模具中,在模具中对其加热、稳定、加压一段时间并冷却。



ISSN 1008-4274

权 利 要 求 书

1. 一种用含有碳纤维和至少一种沥青的半成品压片快速制造高密度压片的方法，它包括：

- 5 (a) 将半成品压片加热至约 450 °C 的温度，随后以较慢的速率将温度升至约 520 °C；
- (b) 在约 450-520 °C 将温度保持一段时间；
- (c) 在约 520 °C 或更高的温度压制所述压片；
- (d) 在 520-1000 °C 的温度范围内加热该压片，随后保温；
- 10 (e) 冷却该压片。
2. 如权利要求 1 所述的方法，其特征在于在步骤(d)中加热至约 800±20 °C。
3. 如权利要求 1 所述的方法，其特征在于所述填料包括 PAN 纤维。
4. 如权利要求 1 所述的方法，其特征在于所述沥青包括具有高于 90 °C 的较高软化温度的煤焦油沥青。
- 15 5. 如权利要求 1 所述的方法，其特征在于所述高密度压片的密度为 1.2-1.65g/cm³。
6. 如权利要求 1 所述的方法，其特征在于在步骤(b)中将温度保持约 0.5-1 小时。
7. 如权利要求 1 所述的方法，其特征在于以 1 °C/分钟的速率提高温度，直至达到(b)步骤中所保持的温度范围内。
- 20 8. 如权利要求 1 所述的方法，其特征在于在步骤(c)中在 25-40MPa 的压力范围内压制压片。
9. 如权利要求 8 所述的方法，其特征在于在冷却过程中压力保持在 25-40Mpa。
- 25 10. 如权利要求 1 所述的方法，其特征在于在步骤(d)中保温约 1.5-2 小时。
11. 如权利要求 1 所述的方法，其特征在于所述半成品压片是在步骤(a)加热前由碳纤维和沥青混合制得的。
12. 用权利要求 1 所述的热机械压制方法制得的高密度碳-碳复合物压片，所述方法包括混合碳纤维和沥青制得压片，将该压片加热至约 450-520 °C 的温度并保持一段时间，接着在 520-1000 °C 的温度范围内同时加热和加压并保持一段时间，随后冷却，所述压片的密度为 1.2-1.65g/cm³。
- 30

说明书

快速生产纤维压片的方法

5 本发明涉及快速生产用于汽车和宇航用途的摩擦材料和热操纵系统的高密度碳-碳复合材料或压片。

改进碳-碳复合材料生产效率的一种方法是开发利用沥青基质前体优点的方法。沥青基质的主要优点在于高的含碳量(90%或更高)、相对短的加工步骤以及由高的石墨化能力导致的特殊的材料性能,使之具有高的导热性、密度和良好的
10 耐磨擦和耐磨损性能。

在用常规的前体碳方法(碳蒸气沉积或致密(CVD),也称为碳蒸气渗透(CVI))使沥青或树脂及其混合物致密(densification)以前,迫切需要快速地提供一种具有高的密度(1.2g/cm^3 或更高)的压片或复合材料。

15 本发明解决上述问题,提供一种由半成品压片(green preform)制成碳-碳复合物的快速制造方法,上述半成品压片包括碳纤维和至少一种沥青,所述方法包括:

(a) 将半成品压片加热至约 450°C 的温度,随后以较慢的速率将温度升至约 520°C ;

(b) 在约 $450\text{-}520^\circ\text{C}$ 将温度保持一段时间;

20 (c) 在约 520°C 或更高的温度压制所述压片;

(d) 在 $520\text{-}1000^\circ\text{C}$ 的温度范围内加热该压片,随后保温;

(e) 冷却以形成复合物。

25 我们已公开了一种快速获得碳/碳复合物材料的热机械压制(TMP)方法,该方法使用任何碳纤维,包括聚丙烯腈(PAN)基碳纤维以及熔点 $m.p.=80\text{-}350^\circ\text{C}$ 的工业煤焦油沥青或石油沥青(包括合成的衍生物)。一般来说,半成品压片由切碎的碳纤维和沥青的混合物(例如由 1 重量份切成长度 $L_f=10\text{-}50\text{mm}$ 的碳纤维和 1-3 重量份沥青制得的混合物)制得。对形成的混合物进行压制使半成品压片具有圆柱的形状。将半成品压片装入金属模具中,在模具中对其加热、加压、稳定并冷却。

下面将参照附图对本发明作更详细的描述。附图中,

30 图 1 是煤焦油沥青、石油沥青及其混合物的热分解曲线;

图 2 是沥青和低温碳纤维混合物的热分解曲线;

图 3 是沥青和高温碳纤维混合物的热分解曲线;

图 4 是 TMP 方法中使用的温度/压力/时间分布图。

在用于改进沥青基碳-碳复合材料的生产效率的方法中，我们认为就摩擦材料的需要而言，在高温分解过程中使用热稳定方法与强制机械压缩或材料压制相结合的方法是合适的。所开发的方法被称为热机械压制法(TMP)。

5 在 TMP 方法中选用沥青基质和 PAN 纤维增强剂。目前，对于中温和高温沥青，工业上制得的煤焦油沥青的软化点分别为 $T_s=65-75\text{ }^\circ\text{C}$ 和 $T_s=135-140\text{ }^\circ\text{C}$ ，甲苯不溶物(α -组分)含量分别为 20-25%重量和 45-54%重量。

10 中温沥青能制得高质量的“半成品”，并具有低的焦炭产率，高温沥青具有约 55-60 % 的较高焦炭残余物，但是它们的使用较为困难，因为在 $120-280\text{ }^\circ\text{C}$ 的温度下它们不湿润碳基材，从而阻止了使用常规方法压制“半成品”的用途。

15 因此，需要确定 $T_s=140\text{ }^\circ\text{C}$ 的工业石油沥青能否用于 TMP 方法。这种沥青的焦炭残余物量在某种程度上低于高温煤焦油沥青的焦炭残余物量，但明显高于中温沥青(medium pitch)和 $T_s=101\text{ }^\circ\text{C}$ 并且 α -组分含量为 33.6 % 重量的实验煤焦油沥青的焦炭残余物量。业已发现与高温煤焦油沥青相比，工业石油沥青表现出更好的湿润性。

另外，将高温石油沥青和中温煤焦油沥青通过共熔相混合，并探索用得到的混合物来改进湿润性能而基本不影响焦炭残余物的产率。

从实验室结果看，通过共研磨制得高温石油沥青和中温煤焦油沥青的混合物，该沥青混合物的软化温度约为 $100-110\text{ }^\circ\text{C}$ 。

20 对下列沥青及其混合物进行了研究：

1. 沥青级“ A GOST 10200-83 ”，一种中温煤焦油沥青， $T_s=74\text{ }^\circ\text{C}$ ；
2. 具有较高软化温度的实验煤焦油沥青， $T_s=101\text{ }^\circ\text{C}$ ；
3. 沥青级“ I ”规格 14-6-84-72，一种高温煤焦油沥青， $T_s=140\text{ }^\circ\text{C}$ ；
4. 沥青级“ IIHII CB ”规格 48-4807-287-94，一种高温石油沥青， $T_s=140$
- 25 $^\circ\text{C}$ ；
5. 沥青 1 和 4 的 0.5:0.5 混合物，一种实验室试样；
6. 沥青 1 和 4 的 0.3:0.7 混合物，一种实验室试样；
7. 沥青 1 和 4 的 0.45:0.55 混合物，一种工业试样；
8. 沥青 1 和 3 的 0.5:0.5 混合物，一种实验室试样。

30 沥青的组分和性能用软化点、焦炭残余物产率和不溶于甲苯的组分含量来表示。另外，还测定了分子量分布、在 $200-800\text{ }^\circ\text{C}$ 的温度范围内的热分解性能和碳基材的起始(onset)湿润温度(90° 接触角)。沥青的特性列于表 A。

表 A
沥青的组分和性能

性能	沥青编号							
	1	2	3	4	5	6	7	8
软化点(℃) (环球法(ring and rod))	74	101	140	140	120	118	110	99
焦油残余物(%)	36.3	48.0	60.0	52.6	44.5	47.6	48.0	50.0
甲苯不溶组分(%)	22.0	33.6	54.0	29.3	25.6	27.1	25.8	38.0
起始湿润温度(℃)	105	140	-*	260	205	230	-*	
热分析: 质量损耗(%)								
温度高达 360 ℃	21.0	8.0	8.5	8.4	14.8	13.0	11.5	12.9
360-480 ℃	32.6	24.8	23.7	25.4	27.6	28.2	28.8	28.8
480-620 ℃	5.6	9.7	6.5	8.7	9.3	8.8	9.3	7.5
在 800 ℃ 焦炭残余物(%)	39.4	52.1	63.3	56.0	46.9	46.8	48.8	50.2
中间相形成温度(℃)	520	500	510	505	515	510	495	515
分子量分布:								
a)重均, a.e.m.	327	554	421	551				
b)数均, a.e.m.	234	329	297	359				
分子量低于 300a.m.u. 物质的含量(%)	80.0	26.1	28.4	21.8				
M_w/M_n	1.40	1.58	1.39	1.53				

* 在 120-280 ℃ 未观察到湿润。

- 5 由表 A 可见石油沥青与煤焦油沥青的 α -组分含量、质量损耗的基本温度范围、分子量分布和中间相形成温度相似，石油沥青的焦炭残余物产率优于煤焦油沥青而湿润性较差。向石油沥青中加入 30-50 % 重量的中温沥青改善了湿润性但是使焦炭残余物的产率下降。沥青 1 和 4 的工业混合物的性能(焦炭残余物产率、 α -组分含量、中间相转变温度、热分解性能)与实验室试样混合物 6 和实验煤焦油
- 10 沥青 2 相似，但是后者的湿润性较差，因为共研磨时的机械搅拌不能在混合组分

中形成平均效应。

同时，石油沥青的分子量分布与实验煤焦油沥青 2 的分布非常接近，无论是平均分子量数据(M_w 和 M_n)还是低分子量化合物在全部物料中的含量。这些沥青的热分解性能(图 1)和中间相转变的温度范围也非常接近，从而使我们能提出在

5 TMP 方法中仅使用石油沥青而无需添加中温沥青。

在研究 TMP 方法中沥青性能对形成“主”基质的结构和性能的影响时，研究了石油沥青和煤焦油沥青试样及其混合物与经 1000 °C 热处理的碳纤维和经 2800 °C 热处理的 VPR-19C 碳纤维之间的相互作用。用沥青 2 和 4 及沥青混合物 5-8 进行了研究。在组合物中纤维的重量分数为 60 %。组合物的特性列于表 B。

10 测量结块指数(caking index)(定义为相对于由未增强沥青的焦炭残余物产率，组合物中焦炭残余物的增量(gain)($\Delta K\%$))，用于表示纤维和沥青的相互作用。还测定了在 20-800 °C 的温度范围内物质损耗的变化并将其与纯沥青进行比较。

由表 B 可见，在碳化纤维的存在下含实验煤焦油沥青 2 的组合物可获得最高的焦炭残余物增量(参见 $\Delta K\%$)，而在石油沥青 4 的组合物中可获得最高的焦炭残余物产率(参见焦炭残余物%)。在沥青混合物中，焦炭残余物产率的最好结果是从由沥青混合物 6 制得的组合物获得的。在含有 VPR-19C 石墨化碳纤维和沥青 4 的组合物中，由于在高达 360 °C 并在 480-620 °C 的温度范围内质量损耗上升，因此焦炭残余物的产率高于纯沥青，但低于带有碳化纤维的组合物。

20 应注意使用煤焦油沥青混合物 8 作为用碳化纤维制得的组合物中的基质造成沥青软化点下降， α -组分含量减少和改进沥青湿润性，但是与石油沥青及其混合物相比焦炭残余物未增加(表 B，图 2)。

在用 VPR-19C 石墨化 PAN 纤维增强的组合物中，与沥青 4 和沥青混合物 7 相比，煤焦油沥青混合物 8 显示出较高的焦炭产率和结块指数(参见图 3)。

25 这些结果表明，实验煤焦油沥青具有高的软化点(沥青 2)，石油沥青的 $T_s=140$ °C 并且焦炭残余物产率至少为 56 % 重量(沥青 4)，当与碳化的和石墨化的碳纤维相混合并在 TMP 加工条件下，后者与中温煤焦油沥青约以 60:40 的混合物(沥青混合物 7)表现出诱人的性能。沥青混合物 8 可与石墨化纤维一起用于组合物中。

表 8
沥青-纤维组合物的性能

性能	含沥青试样的组合物					
	2	4	5	6	7	8
VPR-19C 型碳纤维, $\Delta K\%$	17.2	8.0	15.7	12.0	10.8	11.3
热分析:						
在下列温度范围的质量损耗, %						
高达 360 °C	15.9	9.3	21.6	17.3	17.5	21.3
360-480 °C	15.4	19.6	17.7	17.8	18.1	17.4
480-620 °C	6.2	6.2	4.0	4.4	8.2	7.4
800 °C 焦炭残余物, %	61.1	82.8	55.1	58.5	54.2	51.4
VPR-19C 型石墨化纤维, $\Delta K\%$		7.2			11.6	14.7
热分析:						
在下列温度范围的质量损耗, %						
高达 360 °C		15.4			18.1	20.4
360-480 °C		17.1			16.6	13.1
480-620 °C		9.3			8.5	5.3
800 °C 焦炭残余物, %		57.3			56.3	59.6

用于 TMP 方法的半成品压片的最佳组合物需评价最终产品的耐摩擦性和耐
5 磨损性并考虑技术和经济因素。

以前的研究已经表明高模量的石墨化纤维可提供最高的摩擦性能。但是, 使用碳纤维由于成本低而是有利的。因此, 对于典型的摩擦碳-碳复合物材料可使用下列纤维作为增强填料:

1 型: PAN 纤维 VPR-19C, 热处理温度 $T_0=2800\text{ }^{\circ}\text{C}$, 平均密度 $d=1.92\text{g/cm}^3$,
10 纤维长度 $L<0.5\text{mm}$;

2 型: PAN 纤维 VMN-4, 热处理温度 $T_0=2000\text{ }^{\circ}\text{C}$, 平均密度 $d=1.70\text{g/cm}^3$,
纤维长度 $L = 30\text{-}40\text{mm}$;

3 型: 碳化的 PAN 纤维, 热处理温度 $T_0=1000\text{ }^{\circ}\text{C}$, 平均密度 $d=1.77\text{g/cm}^3$,
纤维长度 $L=20\text{-}30\text{mm}$ 。

15 所有纤维均是由 PAN 纤维制得的。Termar 型材料的“半成品(Green bodies)”用于开发 TMP。“Termar”是碳-碳复合摩擦材料的商品名, 它是由

Nllgrafit 开发并由 Electrode Plant 制造的, 这两家公司均在俄罗斯的莫斯科。

使用常规的制造方法由所选类型的纤维和沥青及其混合物制造六种半成品。对于预混料, 粘合剂(沥青):填料(纤维)的重量比在短切纤维(1 型)的情况下为 0.40:0.60, 在长纤维的情况下为 0.5:0.5。实际的碳纤维与沥青基质比例的测定是困难的。从 Termar 型材料的原样大小的圆盘(外径 490mm, 内径 230mm, 厚 25-40mm)上切下 126mm 直径、25-40mm 厚的圆盘试样。从一个原样大小的圆盘上制得 8 个试样。通过流体静力测重测定试样的表观密度和体积。

如下面所述, 在一个外部装有电加热器的特殊的金属筒内对试样进行热机械压制(TMP)。所述卷筒的容量为一次装样 5-6 个试样。

以任意的速率(如 3 °C/分钟)将半成品压片试样加热至约 470 °C, 随后以 1 °C/分钟的加热速率升温。为了使沥青热稳定, 将压片置于 450-520 °C 的稳定温度内保温例如 0.5-1 小时, 以减少挥发物的含量并在加压过程中增加基质沥青的粘度。沥青挥发物的含量可决定保温温度和时间。热稳定是在低压(如约 1-3MPa)下完成的。当达到约 520 °C 的温度时, 将试样机械升压至 25-40MPa(这种升压可在例如 10-20 分钟内完成)。将试样继续加热至 600±20 °C 并在该温度保持一段时间(如保温 1.5-2 小时), 具体的压力为 25-37.5MPa, 以便除去挥发物并将沥青转化成固体碳。保温温度宜为 520-1000 °C。在试样完全自然冷却过程中保持压力。参见图 4, 该图显示 TMP 方法的具体温度、压力和时间关系。

将试样从筒中取出, 测定其质量、体积和表观密度。如下计算 TMP 过程中的质量损耗:

$$\Delta P = (P_i - P_f) \times 100 \% / P_i \quad (1)$$

式中, P_i 是试样的初始质量,

P_f 是 TMP 后试样的最终质量。

在 TMP 后如下计算体积收缩:

$$\Delta V = (V_i - V_f) \times 100 \% / V_i \quad (2)$$

式中, V_i 是试样的初始体积,

V_f 是 TMP 后试样的体积。结果列于表 C。

表 C

TMP 后各种类型的复合物的特征

材料复合物 TMP 技术特征	初始试样的平 均密度 (dkg/cm ³)	TMP 后试样 的平均密度 (dkg/cm ³)	质量损耗 (ΔP %)	体积收缩 (ΔV %)
方案一 纤维 1 型 + 沥青混合物 8 p=25MPa 不经热稳定	1.334±0.075	1.44±0.026	15.8±3.8	22.2±4.3
方案二 纤维 1 型 + 沥青 2 p=25MPa 不经热稳定	1.400±0.051	1.457±0.020	21.3±2.9	24.4±2.5
方案三 纤维 1 型+沥青 2 p=25MPa 经热稳定	1.434±0.028	1.55±0.025	21.1±3.7	27.0±3.8
方案四 纤维 1 型+沥青 2 p=37.5MPa 经热稳定	1.437±0.01	1.638±0.029	17.8±2.4	27.8±1.7
方案五 纤维 2 型 + 沥青 2 p=26MPa 经热稳定	1.391±0.031	1.470±0.019	18.8±7.5	23.2±5.5
方案六 纤维 3 型 + 混合物 7 p=25MPa 经热稳定	1.256±0.09	1.363±0.033	19.6±6.9	26.1±6.4

该工作的主要目的是开发并测定 TMP 方法的效率，以及研究不同的工艺和材料参数对 TMP 方法的影响。所完成的实验表明 TMP 是可行的，即可不使用改

性添加剂并使用相对价廉的设备以加快的速率获得密度为 $1.5-1.65\text{g/cm}^3$ 的碳-碳复合物材料。本发明包括密度为 1.2g/cm^3 或更高的高密度复合物或压片，这种复合物或压片可根据所需的最终用途制得。这种压片可包括经过或未经石墨化热处理的碳-碳复合物，作为最终产品用于所需的用途。

- 5 从获得半成品的观点出发，比较碳纤维与基质沥青混合的方案可见，方案二、三、四的混合物(纤维 1 型 + 沥青 2)是最适用的组合物。半成品的密度变化在 2-4%之内。

10 另外，应指出沥青原料和所用的填料(如上所述)的性质会显著地影响 TMP 后碳-碳复合物材料的质量和密度。使用微分散的填料纤维(1 型)可获得最佳的结果，这种填料纤维不仅具有较高的密度和由于研磨而具有较大的表面，而且还由于高的热处理温度造成较高的比表面积。看来这些参数对于 TMP 中加工混合的(纤维/基质)结块是重要的。

15 比较实验结果可见，进行沥青热稳定(方案三至五)的 TMP 比不经热稳定的更有效，这主要是因为阻止了膨胀。根据这种现象的原因，进行热稳定的 TMP 以后焦炭产率与不经热稳定的对照方法相比无实质性差异。这可从质量损耗指数 ΔP (间接反映碳固体残余物)得到证明。所有研究的组合物的 ΔP 值及加工条件相差无几由 TMP 的条件不会抑制各种沥青类型的缩聚和热解时挥发性物质的自由挥发这一事实得到解释。因此，TMP 过程中焦炭的产率主要取决于所使用的沥青和纤维原料的性能。

20 我们认为热稳定或保温的作用在于提高整个试样的粘度，在热化学转变过程中粘度的增加能够减少在压力下被挤出试样的沥青的量，能够减少复合物的孔隙度，从而防止膨胀。

25 因此，优化 TMP 方法的目的是在沥青热稳定过程中或该过程以后找到一个温度-时间区，在该区中施加压力不会造成粘合剂被挤出压片，并且施加压力的材料不会丧失其结块性能。试验结果表明对基于沥青 2 的组合物(方案三至五)已很好地达到了该目的。

30 对于压力对材料质量的影响，发现使用约 25MPa 的压力可获得最佳的结果。在 TMP 中压力上升导致密度增加(参见表 B(方案四))，但同时在最终材料中的缺陷量也上升了，这些缺陷表现为开裂、脱层和空隙，这是因为纤维的含量急剧增加以及高模量的增强纤维填料的高应变使应力升高。

应单独考虑将 TMP 法用于组合物(纤维 3 型+混合物 7(方案六))。由石油和煤焦油沥青混合物及用作填料的碳纤维组成的半成品压片的性能使得用常规方

法不能获得高质量的半成品。由于沥青浸透不充分造成的半成品的初始密度低(对某些试样为 $0.9-1.0\text{g/cm}^3$)对 TMP 造成了额外的困难。由于方案六包括了不同来源的沥青，因此还有沥青的热解和热稳定特性不一致造成的困难。这阻止了获得反映方案六的潜力的结果。对于方案六，需要新的方法来获得半成品并需要优化

5 TMP 过程的热稳定条件。

说明书附图

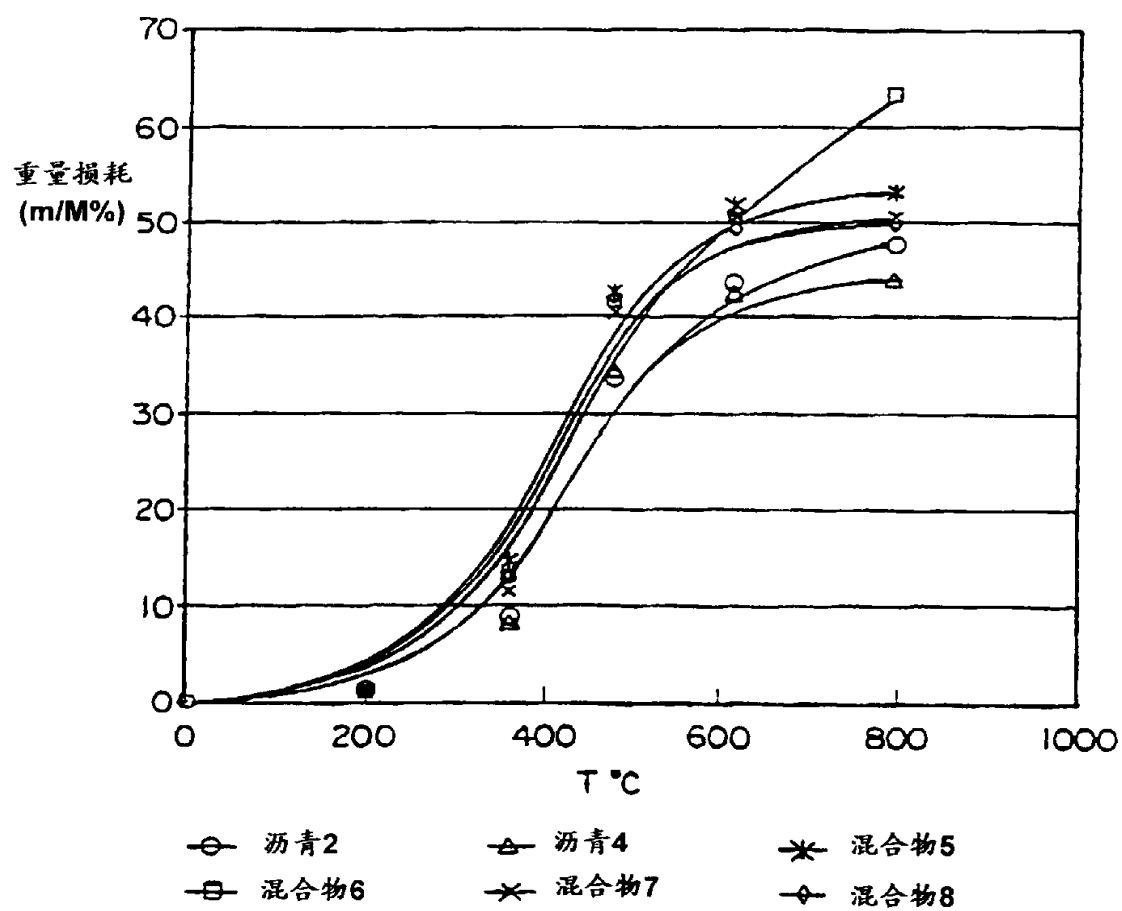


图 1

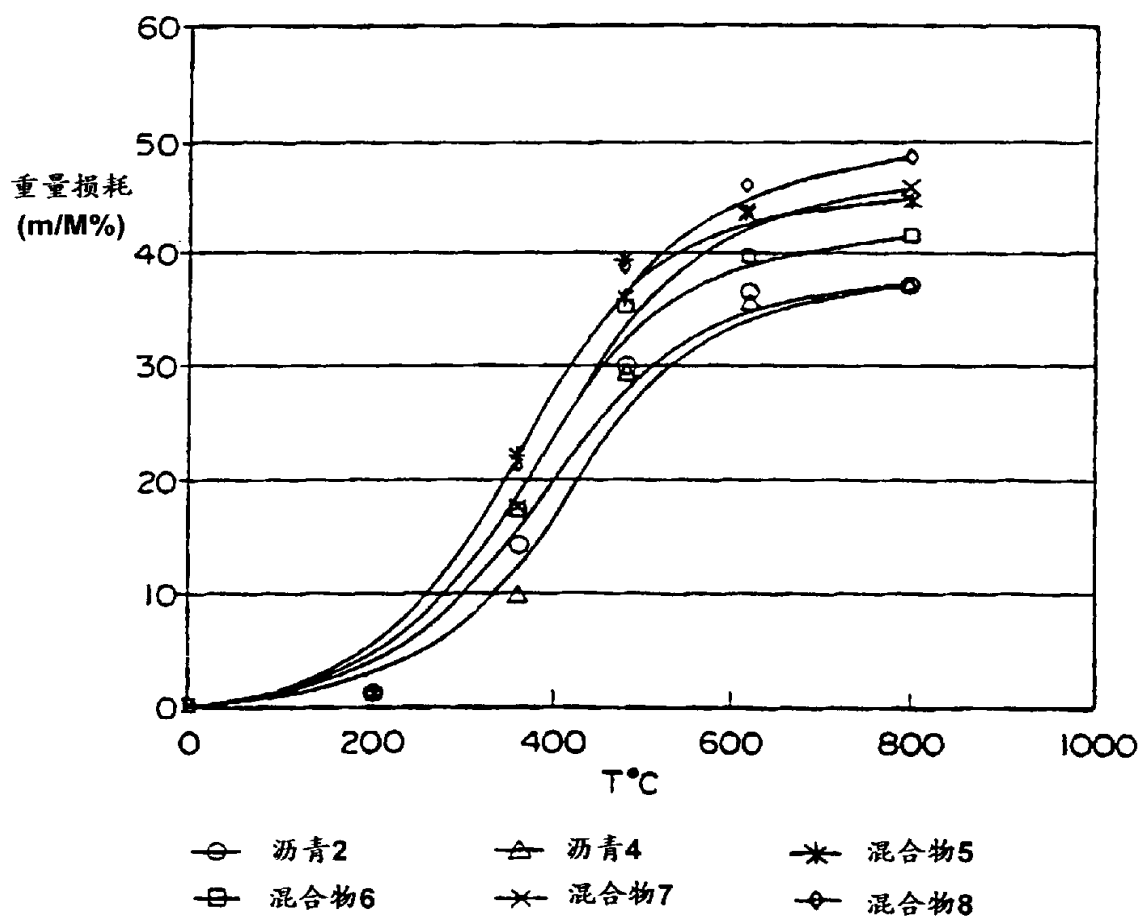


图 2

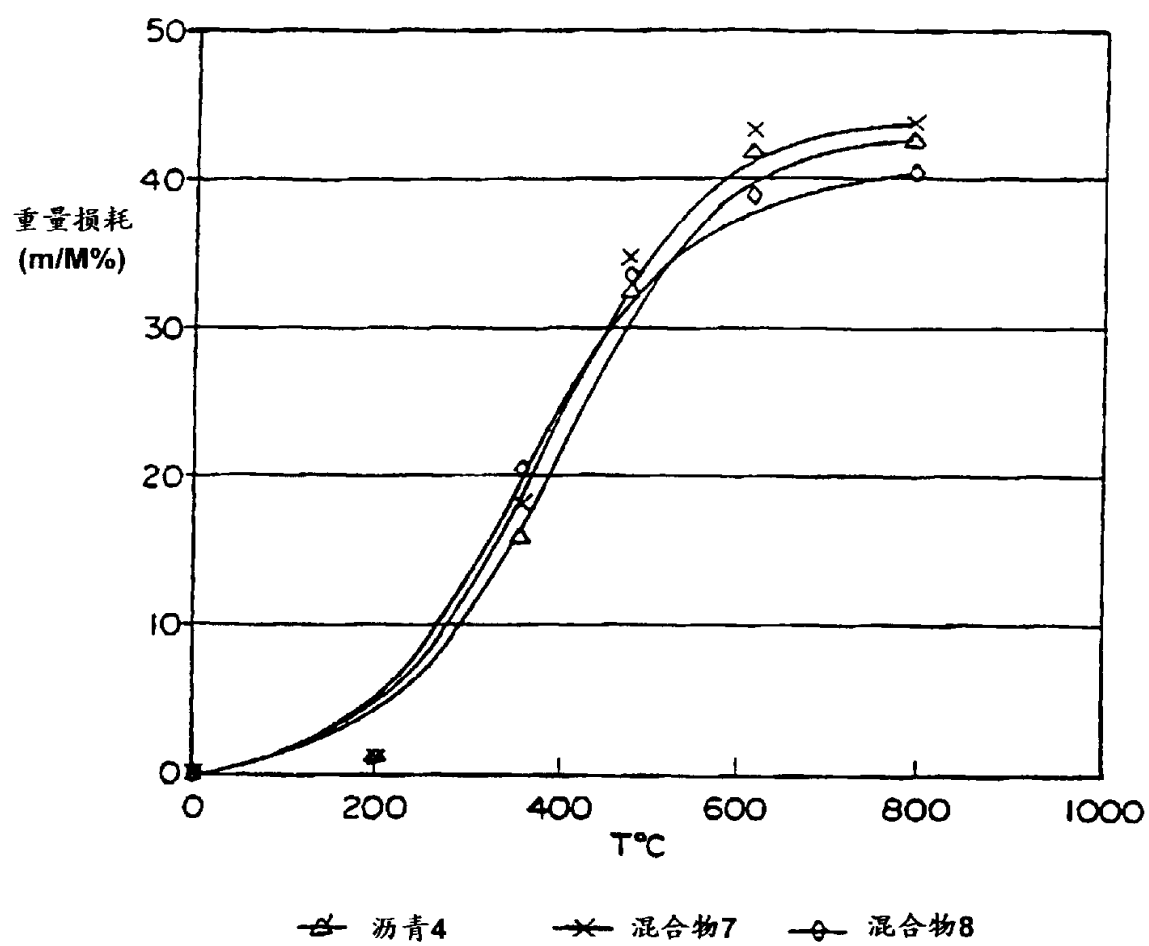


图 3

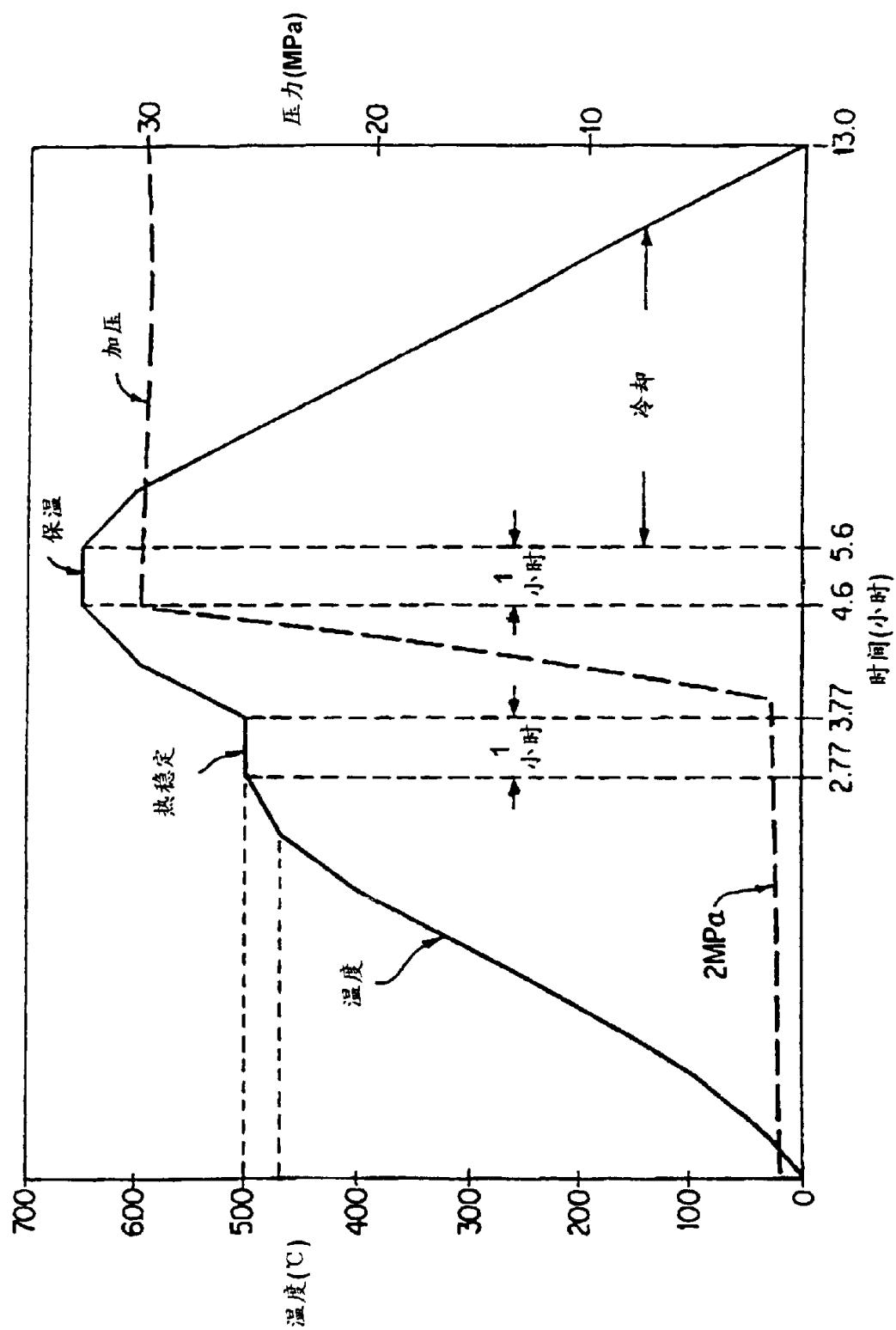


图 4