

公告本

408061

申請日期	87.3.13
案 號	87103760
類 別	B29C 7/10, 7/40

A4
C4

(以上各欄由本局填註)

發明專利說明書

408061

一、發明 名稱	中 文	製造纖維預成形物之快速方法
	英 文	A FAST PROCESS FOR THE PRODUCTION OF FIBER PREFORMS
二、發明 人	姓 名	1. 伊格 亞歷山多維 班古 2. 英諾克斯 維克多維奇 庫拉科 3. 瓦拉 伊維諾奇 科斯提克 4. 亞克山卓 維多羅奇 戴明
	國 籍	1-4俄羅斯
三、申請人	住、居所	1. 蘇聯莫斯科市伯茲科維斯卡亞路12號 2. 蘇聯莫斯科市羅克索維基路38號APT169 3. 蘇聯莫斯科市馬利烏奇諾維路9/2號APT12 4. 蘇聯莫斯科市波維斯卡路49/53號APT51
	姓 名 (名稱)	美商聯合標誌公司
	國 籍	美國
	住、居所 (事務所)	美國紐澤西州摩里斯鎮哥倫比亞路101號
	代 表 人 姓 名	羅傑·H·克里斯

裝

訂

線

408061

(由本局填寫)

承辦人代碼：
大 類：
I P C 分類：

A6
B6

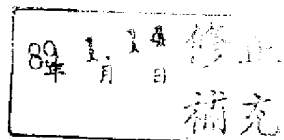
本案已向：

國 (地區) 申請專利，申請日期： 案號： ， ☐ 有 ☐ 無主張優先權
蘇聯 1997年3月19日 97105038 ☐ 有 ☒ 無主張優先權

有關微生物已寄存於： ，寄存日期： ，寄存號碼：

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁各欄)

裝
訂
線



五、發明說明(1)

本發明概括關於應用在汽車及太空之摩擦材料及熱處理系統的高密度碳-碳複合材料或預成形物之快速製法。

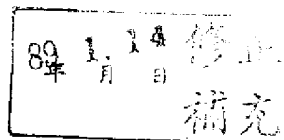
發展利用瀝青基材先質優點的加工是改善碳-碳複合材料生產效率的一種方法。瀝青基材的主要優點在於他們的高碳含量(90%或更多)，相對較短的加工步驟，及起因於高石墨化的特殊材料特性(其提供高熱傳導性、密度及良好的摩擦性和磨損性能)。

在由傳統先質碳方法(碳汽化沉積或密封("CVD")或亦稱為碳汽化滲透("CVI"))。密封前快速提供具高密度(1.2 g/cm^3 及更高)預成形物或複合材料、瀝青或樹脂及其結合物是非常需要的。

本發明藉由提供快速製造碳-碳複合材料方法提供上述解決辦法，該複合材料由包含碳纖維及至少一種瀝青的生坯之，及包含下列步驟所製成：

- a)加熱該生坯至約 450°C 之溫度，然後以較邊的速率上昇至約 520°C 的溫度；
- b)持續約在 $450-520^\circ\text{C}$ 溫度範圍內一段時間；
- c)在約 520°C 或更高下對生坯加壓；
- d)在伴隨浸泡下約 $520^\circ\text{C}-1,000^\circ\text{C}$ 範圍內加熱該生坯；且
- e)冷卻以提供複合材料。

我們已揭示一種快速獲得碳/碳複合材料(其使用包括聚丙烯腈("PAN")基質碳纖維及工業用煤焦或具熔點 $m.p.=80-350^\circ\text{C}$ 之石油瀝青(包含其人造衍生物)之任何一種碳纖維)



五、發明說明(1)

本發明概括關於應用在汽車及太空之摩擦材料及熱處理系統的高密度碳-碳複合材料或預成形物之快速製法。

發展利用瀝青基材先質優點的加工是改善碳-碳複合材料生產效率的一種方法。瀝青基材的主要優點在於他們的高碳含量(90%或更多)，相對較短的加工步驟，及起因於高石墨化的特殊材料特性(其提供高熱傳導性、密度及良好的摩擦性和磨損性能)。

在由傳統先質碳方法(碳汽化沉積或密封("CVD")或亦稱為碳汽化滲透("CVI"))。密封前快速提供具高密度(1.2 g/cm^3 及更高)預成形物或複合材料、瀝青或樹脂及其結合物是非常需要的。

本發明藉由提供快速製造碳-碳複合材料方法提供上述解決辦法，該複合材料由包含碳纖維及至少一種瀝青的生坯之，及包含下列步驟所製成：

- a)加熱該生坯至約 450°C 之溫度，然後以較邊的速率上昇至約 520°C 的溫度；
- b)持續約在 $450-520^\circ\text{C}$ 溫度範圍內一段時間；
- c)在約 520°C 或更高下對生坯加壓；
- d)在伴隨浸泡下約 $520^\circ\text{C}-1,000^\circ\text{C}$ 範圍內加熱該生坯；且
- e)冷卻以提供複合材料。

我們已揭示一種快速獲得碳/碳複合材料(其使用包括聚丙烯腈("PAN")基質碳纖維及工業用煤焦或具熔點 $m.p.=80-350^\circ\text{C}$ 之石油瀝青(包含其人造衍生物)之任何一種碳纖維)



五、發明說明(2)

的熱機械壓製("TMP")方法。一般而言，生坯可由截切的碳纖維及瀝青混合物製成，如以重量計一份截切成長度 $L_f = 10-50$ mm 的碳纖維及重量計一~三份的瀝青配製的混合物。壓入該生成的混合物以賦予生坯成圓筒狀。該生坯置入一個能夠定時穩定加熱、調節及冷卻的金屬模內。

關於本發明圖示詳述如下，其中：

圖1為煤焦、石油瀝青及其混合物之熱分解圖；

圖2為瀝青及低溫碳纖維混合物之熱分解圖；

圖3為瀝青及高溫碳纖維混合物之熱分解圖；及

圖4為用於TMP過程中溫度/壓力/時間分布圖。

在這些改善瀝青基質碳-碳複合材料生產效率加工中，我們認為使用熱穩定作用方法結合於熱解過程中對材料強制機械收縮或加壓，對摩擦材料需求而言是比較適當的。此發展方法適用於熱機械壓製法("TMP")。

選用瀝青基材及PAN纖維強化物於TMP加工中。目前，商業化生產的煤焦瀝青中，中溫及高溫瀝青各別具有軟化點 $T_s = 65-75^\circ\text{C}$ 及 $T_s = 135-140^\circ\text{C}$ 且甲苯不可溶(α -部份)含量各為20-25% wt.%及45-54 wt.%。

中溫瀝青能製得具低焦炭量的高品質"未加工"本體。高溫瀝青具較高的焦炭殘餘量約55-60%，但使用上有其困難因在溫度120-280°C下他們無法濕潤碳基布因此避免使用傳統方法來加壓"未加工"本體。

因此，測定 $T_s = 140^\circ\text{C}$ 的工業用石油瀝青是否能用於TMP



五、發明說明(2)

的熱機械壓製("TMP")方法。一般而言，生坯可由截切的碳纖維及瀝青混合物製成，如以重量計一份截切成長度 $L_f = 10-50$ mm 的碳纖維及重量計一~三份的瀝青配製的混合物。壓入該生成的混合物以賦予生坯成圓筒狀。該生坯置入一個能夠定時穩定加熱、調節及冷卻的金屬模內。

關於本發明圖示詳述如下，其中：

圖1為煤焦、石油瀝青及其混合物之熱分解圖；

圖2為瀝青及低溫碳纖維混合物之熱分解圖；

圖3為瀝青及高溫碳纖維混合物之熱分解圖；及

圖4為用於TMP過程中溫度/壓力/時間分布圖。

在這些改善瀝青基質碳-碳複合材料生產效率加工中，我們認為使用熱穩定作用方法結合於熱解過程中對材料強制機械收縮或加壓，對摩擦材料需求而言是比較適當的。此發展方法適用於熱機械壓製法("TMP")。

選用瀝青基材及PAN纖維強化物於TMP加工中。目前，商業化生產的煤焦瀝青中，中溫及高溫瀝青各別具有軟化點 $T_s = 65-75^\circ\text{C}$ 及 $T_s = 135-140^\circ\text{C}$ 且甲苯不可溶(α -部份)含量各為20-25% wt.%及45-54 wt.%。

中溫瀝青能製得具低焦炭量的高品質"未加工"本體。高溫瀝青具較高的焦炭殘餘量約55-60%，但使用上有其困難因在溫度120-280°C下他們無法濕潤碳基布因此避免使用傳統方法來加壓"未加工"本體。

因此，測定 $T_s = 140^\circ\text{C}$ 的工業用石油瀝青是否能用於TMP

五、發明說明(7)

用於TMP加工的生坯最佳組合物與技術與經濟考量一樣需評估對最終產品的摩擦與磨損性能。

先前調查顯示最高摩擦特性由高模數石墨化纖維提供。然而，碳化纖維的使用則因其低成本。因此，樣本摩擦碳-碳複合材料中使用下列纖維作為強化填充料：

型1 PAN纖維VPR-19C，熱處理溫度 $T_0 \cong 2,800^\circ\text{C}$ ，平均密度 $\alpha = 1.92 \text{ g/cm}^3$ ，纖維長度 $L < 0.5 \text{ mm}$ 。

型2 PAN纖維VMN-4，熱處理溫度 $T_0 \cong 2,000^\circ\text{C}$ ，平均密度 $\alpha = 1.70 \text{ g/cm}^3$ ，纖維長度 $L = 30-40 \text{ mm}$ 。

型3 碳化PAN纖維，熱處理溫度 $T_0 \cong 1,000^\circ\text{C}$ ，平均密度 $\alpha = 1.77 \text{ g/cm}^3$ ，纖維長度 $L = 20-30 \text{ mm}$ 。

所有纖維均源自PAN纖維。Termar型材料的"未加工本體"用於TMP的發展。"Termar"由同在俄羅斯莫斯科的Nilgrafit發展與電極廠生產的碳-碳複合摩擦材料的商標名。

六種未加工本體由選定纖維和瀝青之型式及使用傳統製造方法之混合物來製造。若為短截切纖維(型1)時預混合結合劑(瀝青):填充料(纖維)的重量比例為0.40:0.60，若為長纖維時為0.5:0.5。測定未加工本體內實際碳纖維:瀝青基材比例顯有其困難。直徑126 mm及厚度25-40 mm之樣品圓盤裁切自外徑490 mm、內徑230 mm、厚度25-40 mm之Termar型材料的全幅圓盤。八塊樣品由一塊全幅圓盤製造。這些樣品的表觀密度及體積由靜壓稱重法測定。

該樣品隨後置於一個配有外部電子加熱的特殊金屬圓軸的熱機械壓製("TMP")中。圓軸-以充電的產能量為5-6個

五、發明說明(3)

加工是重要的。此類瀝青多少具有少於高溫煤焦瀝青的焦炭殘餘量，但明顯高於中瀝青及 $T_s=101^{\circ}\text{C}$ 及重量百分比33.6 wt.% α -部份含量的實驗煤焦瀝青。發現相較於高溫煤焦瀝青工業用石油瀝青顯示較佳的濕潤能力。

此外，高溫石油及中煤焦瀝青藉由共熔融而混合且該生成之混合物用以研究在不必要的焦炭殘餘量損失下改善濕潤特性。

基於實驗結果，高溫石油及中煤焦瀝青混合物以共研磨方式製成，且該瀝青混合物軟化溫度約 $100-110^{\circ}\text{C}$ 。

下列瀝青與其混合物用以研究：

1. $T_s=74^{\circ}\text{C}$ ，瀝青等級"A" GOST 10200-83之中煤焦瀝青
2. 具較高軟化溫度 $T_s=101^{\circ}\text{C}$ 之實驗煤焦瀝青
3. $T_s=140^{\circ}\text{C}$ ，瀝青等級"I"規格14-6-84-72之高溫煤焦瀝青
4. $T_s=140^{\circ}\text{C}$ ，瀝青等級"IIHII CB"規格48-4807-287-94之高溫石油瀝青
5. 在0.5:0.5比例下瀝青1及4混合物之實驗樣本
6. 在0.3:0.7比例下瀝青1及4混合物之實驗樣本
7. 在0.45:0.55比例下瀝青1及4混合物之工業用樣本
8. 在0.5:0.5比例下瀝青1及3混合物之實驗樣本

瀝青的組成和特性特徵在於軟化點、焦炭殘留量、及甲苯不溶部份含量項目。此外，測量分子量分佈、溫度範圍自 200 至 800°C 下熱分解行為及碳布起始濕潤溫度(在 90 度接觸角下)。瀝青特質表示於表A。

五、發明說明(8)

樣本。

該生坯以任意之速率(如3℃/分鐘)加熱至約470℃，之後以1℃/分鐘的加熱速率增加溫度。為熱穩定瀝青，生坯在熱穩定溫度450-520℃範圍內持續作為浸漬時間，如，一個半至一個小時，以降低易揮發物含量並增加於使用壓力下的基材瀝青粘度。瀝青易揮發含量可由浸漬溫度與時間決定。熱穩定作用於低壓下(如，約1-3 MPa)實施。至到達約520℃，樣本置於25-40 MPa(該增壓作用可實施，如，10-20分鐘)範圍內。為移去易揮發物及使瀝青轉換成固態碳，該樣本連續加熱至600±20℃之溫度並溫度下持續一段時間，如1.5-2小時浸漬，特殊壓力為25-37.5 MPa。浸漬溫度壓力持續於自然冷卻的樣本，浸漬溫度係介於520到1000℃之範圍內。見圖4其圖示TMP加工典型溫度、壓力、及時間分布圖。

樣本自mandrel移去，且測定他們質量、體積，及表觀密度。於TMP中之質量損失以下列方式計算：

$$\Delta P = (P_i - P_f) * 100\% / P_i, \text{ 其中} \quad (1)$$

P_i 為樣本起始質量，

P_f 為TMP後樣本最終質量，

且TMP後之收縮體積以下列方式計算：

$$\Delta V = (V_i - V_f) * 100\% / V_i, \text{ 其中} \quad (2)$$

V_i 為樣本起始體積，

V_f 為TMP後樣本最終體積。其結果顯示於下列表C中。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

五、發明說明(4)

表 A

組合物及瀝青特性

特性	瀝青號碼							
	1	2	3	4	5	6	7	8
軟化點°C (環與棒)	74	101	140	140	120	118	110	99
焦炭殘留%	36.3	48.0	60.0	52.6	44.5	47.6	48.0	50.0
甲苯不溶物質部分%	22.0	33.6	54.0	29.3	25.6	27.1	25.8	38.0
開始濕潤溫度0°C	105	140	—*	260	205	230	—*	
熱分析: 質量損失(%)高於360°C範圍	21.0	9.0	6.5	8.4	14.8	13.0	11.5	12.9
360-480°C	32.6	24.8	23.7	25.4	27.6	28.2	28.8	28.8
480-620°C	5.6	9.7	6.5	8.7	9.3	8.8	9.3	7.5
800°C下焦炭殘留, %	39.4	52.1	63.3	56.0	46.9	46.8	49.6	50.2
中間項生成溫度°C	520	500	510	505	515	510	495	515
分子量分布:								
a) Mw, a.e.m.	327	554	421	551				
b) Mn, a.e.m.	234	329	297	359				
分子量少於 300 a.m.u., %								
物質之含量	80.0	26.1	28.4	21.8				
Mw/Mn	1.40	1.58	1.39	1.53				

*120-280°C下無濕潤現象可觀測。

由表 A 可看出石油瀝青在 α -部份含量、質量損失的基本溫度範圍、分子量分佈、及中間相生成溫度相似於煤焦瀝青，焦炭殘留量較佳而濕潤特性稍差。添加 30-50 wt.% 量之中瀝青於石油瀝青中以改善濕潤能力但導致焦炭殘留的損失。瀝青 1 及 4 的工業混合物特性(焦炭殘留量、 α 一部分

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

訂

五、發明說明(5)

含量、中間相轉化溫度、熱分解行為)類似實驗樣本混合物6及實驗煤焦瀝青2,但因共研磨之機械攪拌無法提供混合物組成均勻效果使濕潤特性較後者差。

同時,石油瀝青分子量分佈(平均分子量(M_w 及 M_n)及總質量之低分子量化合物部份)非常接近實驗煤焦瀝青2。這些瀝青熱分解行為(圖1)及中間相轉化溫度範圍亦非常相似此允許我們建議在TMP加工中無中瀝青添加下使用石油瀝青。

為了解瀝青於成形結構的效應及TMP加工中"主"基材的特性,將研究石油及煤焦瀝青樣本及其含碳纖維(在 1000°C 熱處理下)和VPR-19C碳纖維(在 2800°C 熱處理下)混合物間的交互作用瀝青2及4和瀝青混合物5-8用以研究。纖維重量部份佔組合物60%。組合物特性列於表B。

測量凝結指標(定義為組合物內焦炭殘留增量($\Delta K\%$)相對於自來強化瀝青焦炭量)以為纖維與瀝青間交互作用指示。亦測量在溫度範圍 $20-800^{\circ}\text{C}$ 下之質量損失改變並比較純瀝青之結果。

表B明顯顯示,在碳化纖維前最高的焦炭殘留增量(見 $\Delta K\%$),在含有實驗煤焦瀝青2之組合物中獲得,然而最高焦炭殘留量(見焦炭殘留%)在石油瀝青4為基礎之組合物中達成。在瀝青混合物中,在焦炭殘留量項目最佳結果在以瀝青混合物6製成之組合物中獲得。在含有VPR-19C石墨化纖維及瀝青混合物6組合物中,因在溫度範圍上升到 360°C 及自 480 至 620°C 間漸增的質量損失,導致焦炭殘留量高於

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

表

訂

五、發明說明(6)

純瀝青但低於含碳化纖維之組合物。

需注意使用煤焦瀝青混合物8為基材與碳化纖維製備之組合物提供較低的軟化點、較少的 α -部分含量及改善的瀝青濕潤性但相較於石油瀝青及其混合物(表B、圖2)在焦炭殘留上並無增加。

以VPR-19C石墨化PAN纖維強化之組合物，煤焦瀝青混合物8較瀝青4及瀝青混合物7具有較高的焦炭量及凝結指標(見圖3)。

這些結果顯示較高軟化點之實驗煤焦瀝青(瀝青2)、 $T_s=140^{\circ}\text{C}$ 及至少56 wt%焦炭殘留量的石油瀝青(瀝青4)及後者與中煤焦瀝青以約60:40比例之混合物(瀝青混合物7)在TMP加工條件下混合碳化及石墨化纖維時顯示動人的特性。瀝青混合物8能用於含石墨化纖維之組合物。

表B

瀝青-纖維組合物之特性

特性	含瀝青樣本之組合物					
	2	4	5	6	7	8
VPR-19C空碳化纖維, $\Delta K\%$	17.2	8.0	15.7	12.0	10.8	11.3
熱分析:						
在溫度範圍, $^{\circ}\text{C}$ 質量損失%至360	15.9	9.3	21.6	17.3	17.5	21.3
360-480	15.4	19.6	17.7	17.8	18.1	17.4
480-620	6.2	6.2	4.0	4.4	8.2	7.4
在 800°C 下焦炭殘留, %	61.1	62.8	55.1	58.5	54.2	51.4
VPR-19C型石墨化纖維, $\Delta K\%$		7.2			11.6	14.7
熱分析:						
在溫度範圍, $^{\circ}\text{C}$ 質量損失%至360		15.4			18.1	20.4
360-480		17.1			16.6	13.1
480-620		9.3			8.5	5.3
在 800°C 下焦炭殘留, %		57.3			56.3	59.6

五、發明說明(7)

用於TMP加工的生坯最佳組合物與技術與經濟考量一樣需評估對最終產品的摩擦與磨損性能。

先前調查顯示最高摩擦特性由高模數石墨化纖維提供。然而，碳化纖維的使用則因其低成本。因此，樣本摩擦碳-碳複合材料中使用下列纖維作為強化填充料：

型1 PAN纖維VPR-19C，熱處理溫度 $T_0 \cong 2,800^\circ\text{C}$ ，平均密度 $\alpha = 1.92 \text{ g/cm}^3$ ，纖維長度 $L < 0.5 \text{ mm}$ 。

型2 PAN纖維VMN-4，熱處理溫度 $T_0 \cong 2,000^\circ\text{C}$ ，平均密度 $\alpha = 1.70 \text{ g/cm}^3$ ，纖維長度 $L = 30-40 \text{ mm}$ 。

型3 碳化PAN纖維，熱處理溫度 $T_0 \cong 1,000^\circ\text{C}$ ，平均密度 $\alpha = 1.77 \text{ g/cm}^3$ ，纖維長度 $L = 20-30 \text{ mm}$ 。

所有纖維均源自PAN纖維。Termar型材料的"未加工本體"用於TMP的發展。"Termar"由同在俄羅斯莫斯科的Nilgrafit發展與電極廠生產的碳-碳複合摩擦材料的商標名。

六種未加工本體由選定纖維和瀝青之型式及使用傳統製造方法之混合物來製造。若為短截切纖維(型1)時預混合結合劑(瀝青):填充料(纖維)的重量比例為0.40:0.60，若為長纖維時為0.5:0.5。測定未加工本體內實際碳纖維:瀝青基材比例顯有其困難。直徑126 mm及厚度25-40 mm之樣品圓盤裁切自外徑490 mm、內徑230 mm、厚度25-40 mm之Termar型材料的全幅圓盤。八塊樣品由一塊全幅圓盤製造。這些樣品的表觀密度及體積由靜壓稱重法測定。

該樣品隨後置於一個配有外部電子加熱的特殊金屬圓軸的熱機械壓製("TMP")中。圓軸-以充電的產能量為5-6個

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

五、發明說明(8)

樣本。

該生坯以任意之速率(如3℃/分鐘)加熱至約470℃，之後以1℃/分鐘的加熱速率增加溫度。為熱穩定瀝青，生坯在熱穩定溫度450-520℃範圍內持續作為浸漬時間，如，一個半至一個小時，以降低易揮發物含量並增加於使用壓力下的基材瀝青粘度。瀝青易揮發含量可由浸漬溫度與時間決定。熱穩定作用於低壓下(如，約1-3 MPa)實施。至到達約520℃，樣本置於25-40 MPa(該增壓作用可實施，如，10-20分鐘)範圍內。為移去易揮發物及使瀝青轉換成固態碳，該樣本連續加熱至600±20℃之溫度並溫度下持續一段時間，如1.5-2小時浸漬，特殊壓力為25-37.5 MPa。浸漬溫度壓力持續於自然冷卻的樣本，浸漬溫度係介於520到1000℃之範圍內。見圖4其圖示TMP加工典型溫度、壓力、及時間分布圖。

樣本自mandrel移去，且測定他們質量、體積，及表觀密度。於TMP中之質量損失以下列方式計算：

$$\Delta P = (P_i - P_f) * 100\% / P_i, \text{ 其中 } (1)$$

P_i 為樣本起始質量，

P_f 為TMP後樣本最終質量，

且TMP後之收縮體積以下列方式計算：

$$\Delta V = (V_i - V_f) * 100\% / V_i, \text{ 其中 } (2)$$

V_i 為樣本起始體積，

V_f 為TMP後樣本最終體積。其結果顯示於下列表C中。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

五、發明說明(9)

表 C

TMP 後不同種類複合材料的特性

材料組合物 TMP技術特徵	起始樣本之平 均密度 dk, g/cm ³	TMP後樣本之 平均密度 dk, g/cm ³	質量損失 △P, %	體積收縮 △V, %
類型1				
纖維型1+瀝青混合物8 P=25 MPa 無熱穩定作用	1.334±0.075	1.44±0.026	15.8±3.8	22.2±4.3
類型2				
纖維型1+瀝青2 P=25 MPa 無熱穩定作用	1.400±0.051	1.457±0.020	21.3±2.9	24.4±2.5
類型3				
纖維型1+瀝青2 P=25 MPa 經熱穩定作用	1.434±0.028	1.55±0.025	21.1±3.7	27.0±3.9
類型4				
纖維型1+瀝青2 P=37.5 MPa 經熱穩定作用	1.437±0.01	1.638±0.029	17.8±2.4	27.9±1.7
類型5				
纖維型2+瀝青2 P=25 MPa 經熱穩定作用	1.391±0.031	1.470±0.019	18.8±7.5	23.2±5.5
類型6				
纖維型3+混合物7 P=25 MPa 經熱穩定作用	1.256±0.09	1.363±0.033	19.6±6.9	26.1±6.4

此文主要目的在於發展與測定TMP方法的效率，及考慮TMP加工上不同加工及材料參數的影響。實驗導引已顯示TMP為可實施的，即，在不使用改質添加劑及相對不貴的設備下，在更快速度下，可獲得密度1.5-1.65 g/cm³的碳-碳複合材料，本發明包含1.2 gm/cm³或更高之高密度複合材，其可依所需的末端應用而獲得。此預成形物可包含經

五、發明說明(10)

過或不經石墨化熱處理之碳-碳複合材料，作為所需應用的末端產品。

由獲得未加工本體觀點，比較碳纖維結合瀝青基材類型中，顯示2、3、4(纖維型1+瀝青2)為最有效之組合物。未加工本體之密度變異在2-4%內。

進一步而言，此應指出起始瀝青材料及使用之填充料(如上所述)，明顯地影響TMP後碳-碳複合材料品質與密度。使用具較高密度與磨擦上較大面積，及高熱處理下較高比表面積的纖細一分散填充料纖維(型1)可獲得最佳結果。這些參數對TMP下的結合(纖維/基材)凝結過程是重要的。

實驗結果之比較顯示，經瀝青熱安定作用之TMP(類型3-5)較未經瀝青熱安定作用之方法更有效率。此現象之原因如下：經熱安定作用之TMP後獲得之焦炭量，相較於未經熱安定作用之控制方法所得並無太大不同。此由間接反應碳粒子殘留量之質量損失指標 ΔP 值即可得知， ΔP 值之密集可由TMP條件在各類瀝青縮聚作用及熱解下不阻礙揮發物的自由發展事實來解釋。因此，在TMP下焦炭量主要視起始瀝青及使用纖維而定。

我們認為熱穩定作用曝露或浸漬在於增加整個樣本的粘度。熱機械轉換期間粘度的增加使瀝青在壓力下自樣本中擠出量減少、減少複合材料空孔程度變為可能，且因此避免膨脹。

因此，TMP加工最佳化的目的在於找出瀝青熱穩定作用期間或之後的溫度-時間區域，其中使用的壓力將不造成結

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

小

五、發明說明(11)

合劑自預成形物中擠出及適用於不損失固結能力的材料。測試結果顯示依據瀝青2(類型3-5)之組合物能達到最佳的效果。

關於壓力影響材料品質，發現當使用約25 Mpa時能獲得最佳結果。TMP內壓力的增加導致密度增加，如表B(類型4)所見，然而同時數在最終材料的缺點以裂縫、脫層、空洞形式成長，其由纖維含量的增加及發生在高模數強化纖維化填充料的極大應變之應力來解釋。

TMP對組合物：纖維型3+混合物7(類型6)的使用應分開考慮。因包含石油及煤焦瀝青混合物和作為填充料的碳化纖維的特性可藉由傳統方法獲得高品質未加工半成品。因不充分的瀝青浸漬來加工本體之起始低密度(某些樣本 $0.9-1.0 \text{ g/cm}^3$)使TMP更加困難。因類型6包含不同來源的瀝青，因瀝青熱解及熱穩定特性的不相容性導致困難。此妨礙反映類型6潛在性結果的獲得。對類型6，獲得未加工本體及TMP期間最佳化熱穩定條件的新方法是需要的。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

四、中文發明摘要(發明之名稱：

製造纖維預成形物之快速方法)

一種快速獲得高密度(1.2 g/cm^3 或更高)碳/碳複合預成形物之熱機械壓製("TMP")法，該預成形物由包括聚丙烯腈(PAN)基質碳纖維及工業用煤焦或 $m.p.=80-350^\circ\text{C}$ 的石油瀝青(包含其人造衍生物)之任何碳纖維製成。生坯可由碳纖維及瀝青混合物製成，且使生成的混合物成形，呈圓筒狀生坯。"該生坯置入一個能加熱、穩定化、加壓一段時間及冷卻的金屬模內。"

英文發明摘要(發明之名稱：

A FAST PROCESS FOR THE PRODUCTION OF FIBER PREFORMS)

A thermomechanical pressing ("TMP") method for obtaining rapidly a high density (1.2 g/cm^3 or higher) carbon/carbon composite preform from any carbon fiber including PAN-based carbon fibers and industrial coal-tar or petroleum pitches (including synthetic derivatives) having a melting point $m.p.=80-350^\circ\text{C}$. Green preforms may be prepared from mixtures of carbon fibers and pitch, and the resulting mixture is formed to impart a cylindrical shape to the green preform. The green preform is charged into a metallic mold where it is heated, stabilized, pressurized for a period of time, and cooled.

四、中文發明摘要(發明之名稱：

製造纖維預成形物之快速方法)

一種快速獲得高密度(1.2 g/cm^3 或更高)碳/碳複合預成形物之熱機械壓製("TMP")法，該預成形物由包括聚丙烯腈(PAN)基質碳纖維及工業用煤焦或 $m.p.=80-350^\circ\text{C}$ 的石油瀝青(包含其人造衍生物)之任何碳纖維製成。生坯可由碳纖維及瀝青混合物製成，且使生成的混合物成形，呈圓筒狀生坯。"該生坯置入一個能加熱、穩定化、加壓一段時間及冷卻的金屬模內。"

英文發明摘要(發明之名稱：

A FAST PROCESS FOR THE PRODUCTION OF FIBER PREFORMS)

A thermomechanical pressing ("TMP") method for obtaining rapidly a high density (1.2 g/cm^3 or higher) carbon/carbon composite preform from any carbon fiber including PAN-based carbon fibers and industrial coal-tar or petroleum pitches (including synthetic derivatives) having a melting point $m.p.=80-350^\circ\text{C}$. Green preforms may be prepared from mixtures of carbon fibers and pitch, and the resulting mixture is formed to impart a cylindrical shape to the green preform. The green preform is charged into a metallic mold where it is heated, stabilized, pressurized for a period of time, and cooled.

六、申請專利範圍

408061

公告本

1. 一種用於後續密封且由包含碳纖維及至少一種瀝青之生坯製成高密度、部分空孔預成形物之快速製造方法，其包括下列步驟：
 - a) 加熱該生坯至 450°C 之溫度，之後增加溫度高達 520°C ；
 - b) 在 $450-520^{\circ}\text{C}$ 溫度範圍內以達所需密度；
 - c) 在 520°C 或更高溫度下壓製該預成形物；
 - d) 在 $520^{\circ}\text{C}-1,000^{\circ}\text{C}$ 範圍內，加熱該預成形物然後浸泡；及
 - e) 冷卻該預成形物。
2. 根據申請專利範圍第1項之方法，其中步驟(d)係加熱高至 $600\pm 20^{\circ}\text{C}$ 。
3. 根據申請專利範圍第1項之方法，其中該填充料包含PAN纖維。
4. 根據申請專利範圍第1項之方法，其中該瀝青包含軟化溫度高於 90°C 的煤焦瀝青。
5. 根據申請專利範圍第1項之方法，其中該高密度預成形物之密度為 $1.2-1.65\text{ g/cm}^3$ 範圍。
6. 根據申請專利範圍第1項之方法，其中在步驟(b)中保持該溫度高達一小時。
7. 根據申請專利範圍第1項之方法，其中該溫度以 $1^{\circ}\text{C}/\text{分}$ 的速度增加至步驟(b)保持的溫度範圍。
8. 根據申請專利範圍第1項之方法，其中步驟(c)中對該預成形物之壓製過程係加壓至 $25-40\text{ MPa}$ 範圍內之壓力。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

六、申請專利範圍

408061

公告本

1. 一種用於後續密封且由包含碳纖維及至少一種瀝青之生坯製成高密度、部分空孔預成形物之快速製造方法，其包括下列步驟：
 - a) 加熱該生坯至 450°C 之溫度，之後增加溫度高達 520°C ；
 - b) 在 $450-520^{\circ}\text{C}$ 溫度範圍內以達所需密度；
 - c) 在 520°C 或更高溫度下壓製該預成形物；
 - d) 在 $520^{\circ}\text{C}-1,000^{\circ}\text{C}$ 範圍內，加熱該預成形物然後浸泡；及
 - e) 冷卻該預成形物。
2. 根據申請專利範圍第1項之方法，其中步驟(d)係加熱高至 $600\pm 20^{\circ}\text{C}$ 。
3. 根據申請專利範圍第1項之方法，其中該填充料包含PAN纖維。
4. 根據申請專利範圍第1項之方法，其中該瀝青包含軟化溫度高於 90°C 的煤焦瀝青。
5. 根據申請專利範圍第1項之方法，其中該高密度預成形物之密度為 $1.2-1.65\text{ g/cm}^3$ 範圍。
6. 根據申請專利範圍第1項之方法，其中在步驟(b)中保持該溫度高達一小時。
7. 根據申請專利範圍第1項之方法，其中該溫度以 $1^{\circ}\text{C}/\text{分}$ 的速度增加至步驟(b)保持的溫度範圍。
8. 根據申請專利範圍第1項之方法，其中步驟(c)中對該預成形物之壓製過程係加壓至 $25-40\text{ MPa}$ 範圍內之壓力。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

六、申請專利範圍

9. 根據申請專利範圍第8項之方法，其中冷卻期間之壓力維持在25-40 MPa範圍內。
10. 根據申請專利範圍第1項之方法，其中步驟(d)之浸泡溫度為1.5至2小時。
11. 根據申請專利範圍第1項之方法，其中該生坯係在步驟(a)加熱之前碳纖維與瀝青組合製造。
12. 一種用於後續密封且由熱機械壓製法製成的高密度、部份空孔碳-碳複合預形成物，其包括由碳纖維與瀝青組合製造預成形物，加熱該預成形物且維持於450-520℃溫度範圍，隨後在冷卻前，同時加壓及加熱並維持於520-1,000℃溫度範圍內，該預成形物之密度為1.2-1.65 gm/cm³範圍內。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

40806103760

公告本

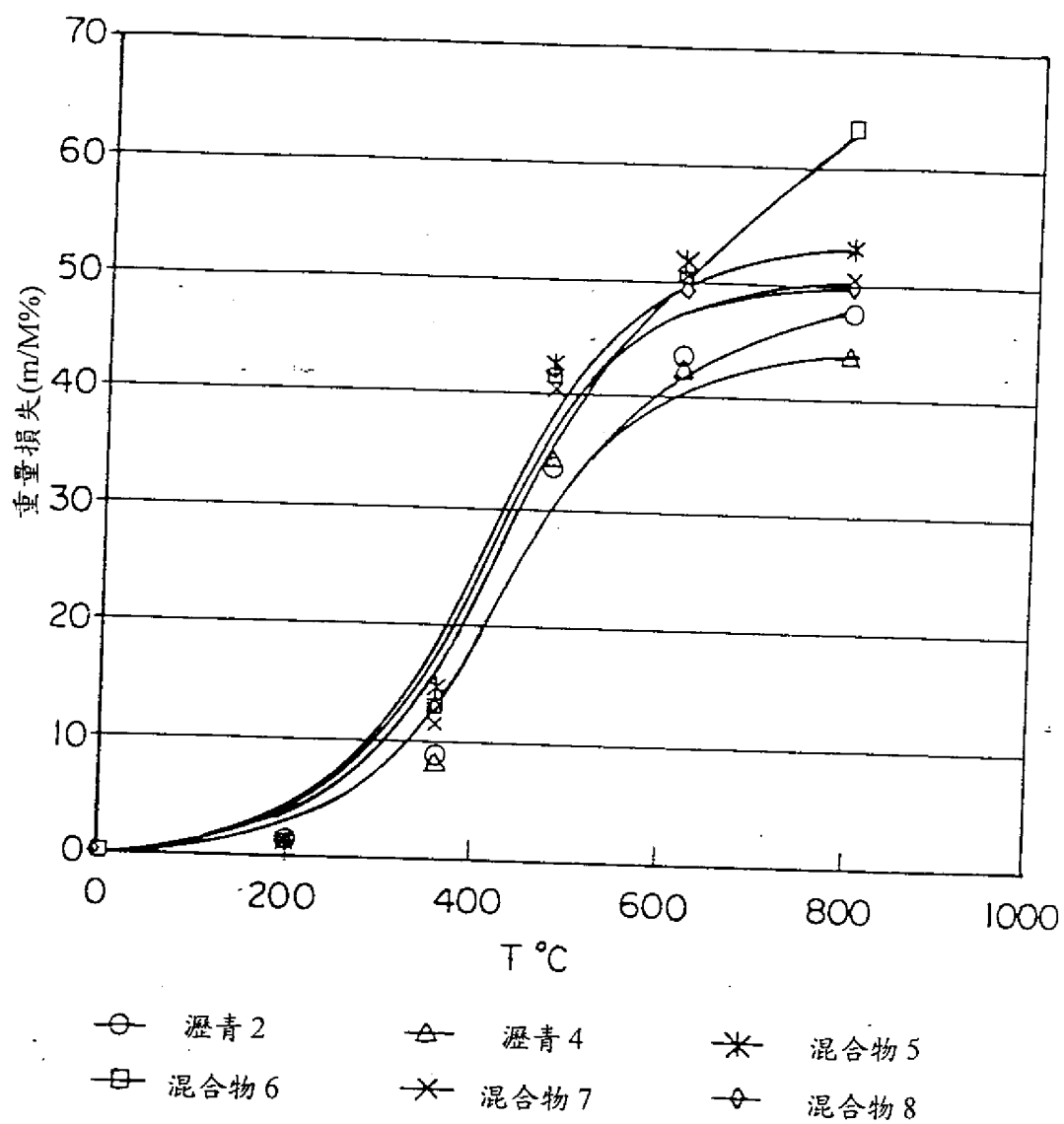


圖 1

408061

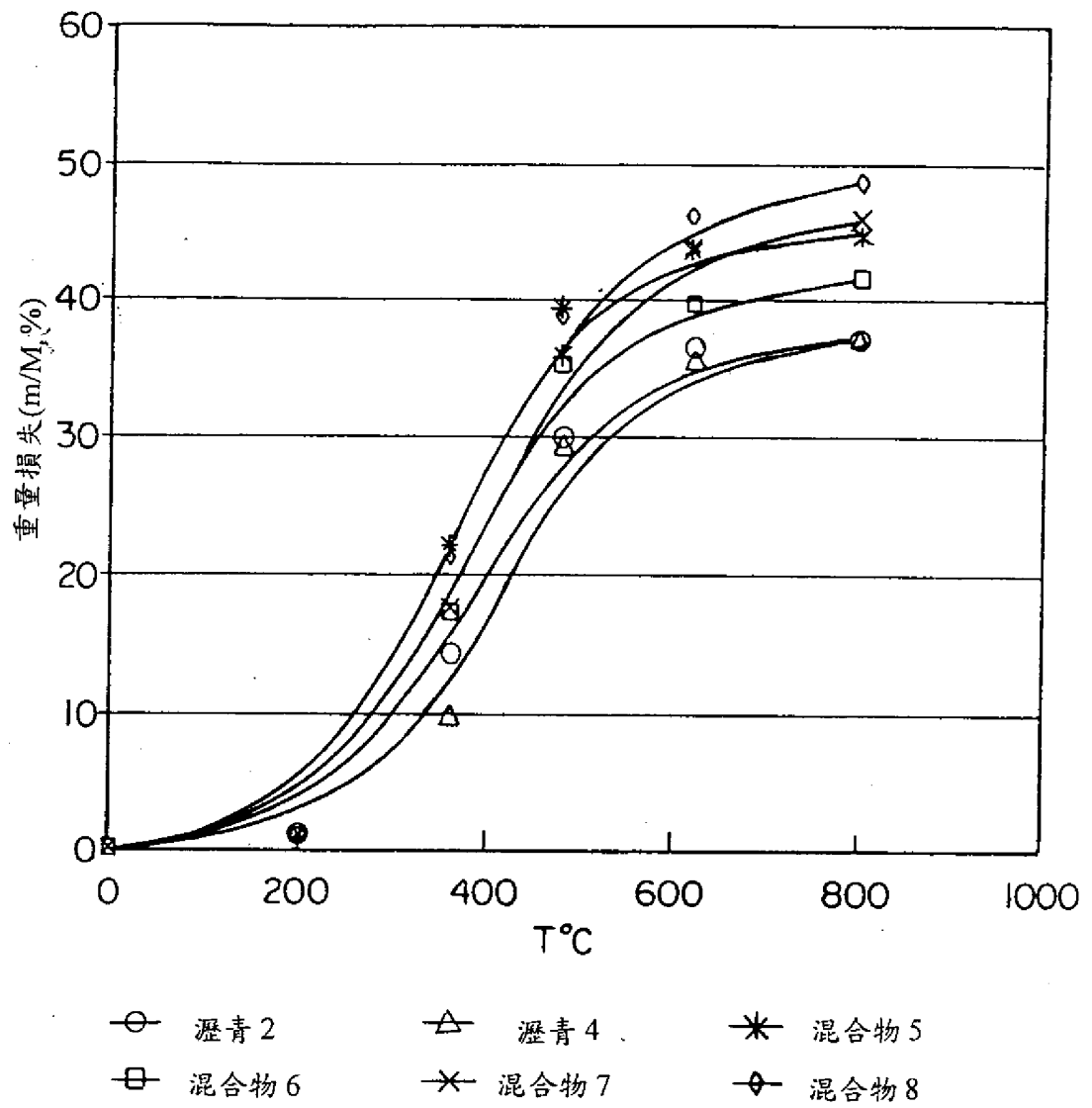


圖 2

408061

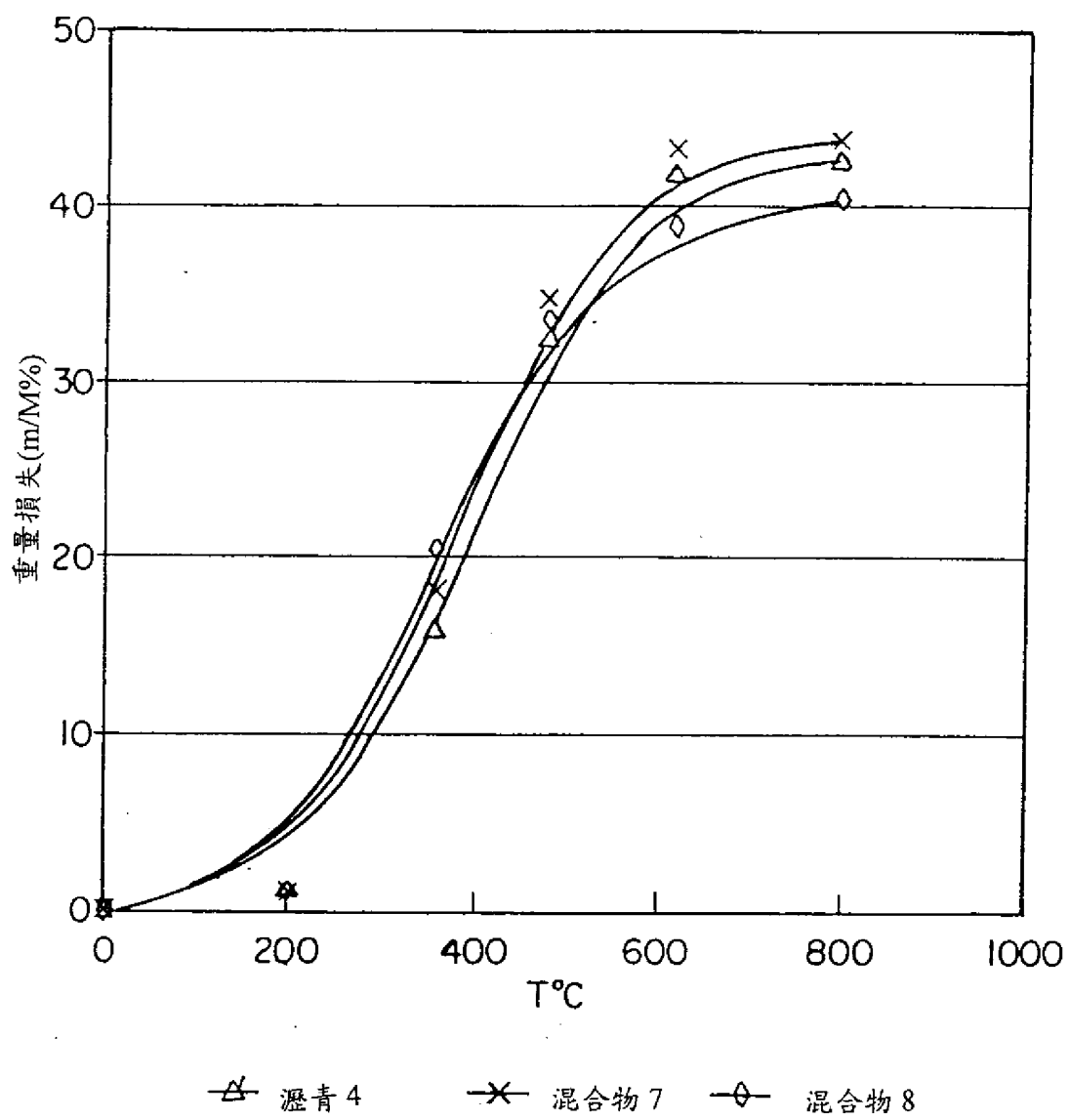


圖 3

408061

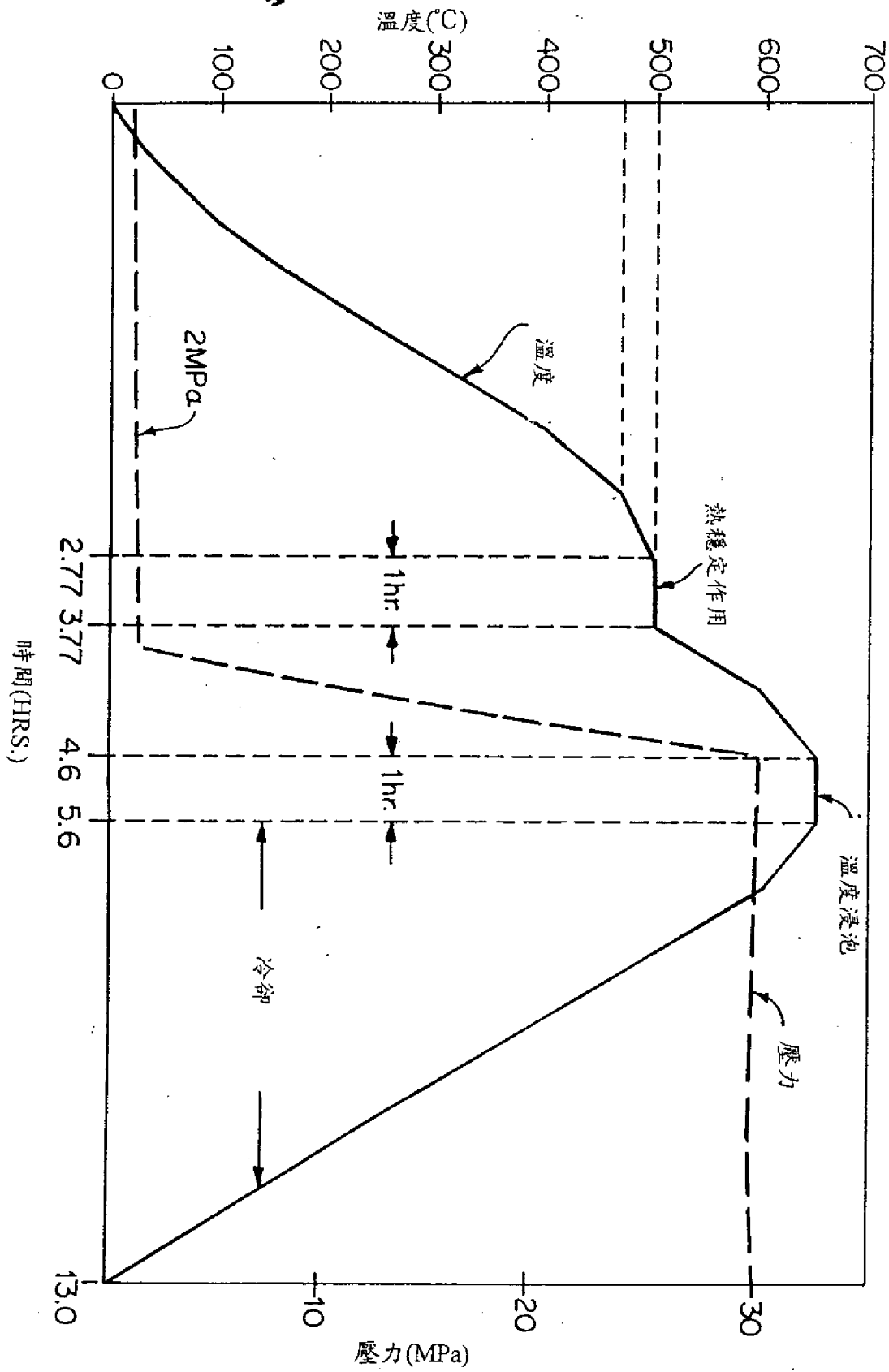


圖 4