

[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl.



[12] 发明专利申请公开说明书

B29B 11/16 (2006.01)

B29C 35/08 (2006.01)

B29C 43/52 (2006.01)

B29C 70/02 (2006.01)

[21] 申请号 200380109287.1

[43] 公开日 2006年3月8日

[11] 公开号 CN 1744974A

[22] 申请日 2003.11.25

[21] 申请号 200380109287.1

[30] 优先权

[32] 2002.12.3 [33] US [31] 60/430,497

[32] 2002.12.3 [33] US [31] 60/430,578

[86] 国际申请 PCT/US2003/037856 2003.11.25

[87] 国际公布 WO2004/050319 英 2004.6.17

[85] 进入国家阶段日期 2005.7.27

[71] 申请人 尤卡碳工业有限公司

地址 美国俄亥俄州

[72] 发明人 D·黄 R·T·路易斯

I·C·路易斯 D·斯奈德

[74] 专利代理机构 中国专利代理(香港)有限公司

代理人 刘元金 赵苏林

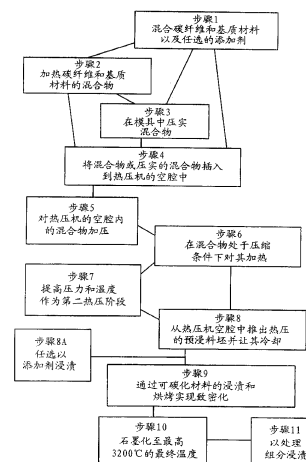
权利要求书 5 页 说明书 22 页 附图 3 页

[54] 发明名称

热压法制碳/碳复合材料

[57] 摘要

一种由含碳纤维，如中间相或各向同性沥青纤维，适当基质材料如研磨沥青组成的混合物在电阻加热该混合物的同时被压制形成一种碳化复合材料。优选的是，该碳化材料的密度至少为约 $1.30\text{g}/\text{cm}^3$ 。优选的是，该复合材料在不足 10min 内形成。这比传统方法大大缩短，后者一般需要几天并且制成的材料密度也较低。可将一种处理组分浸渍到复合材料中。结果，采用沥青或其它碳质材料充填复合材料中的空洞并再烘烤一个或多个渗入循环可轻易地获得最终密度为约 $1.6 \sim 1.8\text{g}/\text{cm}^3$ 或更高的碳/碳复合材料。



1. 一种成形复合材料的方法, 包括:

合并一种包括含碳纤维的增强材料与一种可碳化基质材料从而形成一种混合物;

5 将该混合物加热到足以使至少一部分基质材料熔融的温度;加热步骤包括:

对混合物施加电流以便在混合物内部产生热;并

在加热该混合物的同时, 对混合物施加至少 35 kg/cm^2 的压力从而形成一种压缩的复合材料;

10 提高压缩复合材料的密度:其方法是将一种可碳化材料引入到压缩复合材料中的空洞中, 随后烘烤该压缩复合材料以达到至少约 1.30 g/cm^3 的密度;以及

用一种处理组分浸渍该密度至少约 1.30 g/cm^3 的压缩复合材料。

2. 权利要求 1 的方法, 还包括:

15 在所述浸渍之前, 令密度至少约 1.30 g/cm^3 的压缩复合材料在惰性气氛中石墨化至至少 2000°C 的最终温度。

3. 权利要求 1 的方法, 其中所述处理组分包含金属、热固化树脂及其组合中的至少一种。

20 4. 权利要求 3 的方法, 其中所述减少包含铝、铜、硼及其组合中的至少一种。

5. 权利要求 3 的方法, 其中所述热固性树脂包含酚醛树脂、呋喃衍生的树脂、环氧树脂、聚酰亚胺、氰酸酯及其组合。

6. 权利要求 5 的方法, 还包含固化所述热固性树脂。

25 7. 权利要求 1 的方法, 其中所述密度至少约 1.45 g/cm^3 的压缩的复合材料包含至少一种摩擦添加剂。

8. 权利要求 1 的方法, 其中所述浸渍包括对所述密度至少约 1.45 g/cm^3 的压缩复合材料抽真空。

9. 权利要求 1 的方法, 其中所述处理组分包含热固性树脂。

30 10. 权利要求 1 的方法, 还包括热处理所述密度至少约 1.45 g/cm^3 的压缩复合材料至高于所述复合材料最高使用温度的温度。

11. 一种车辆摩擦制动总成, 包含:

具有至少一个随着车轮旋转的铸铁表面的摩擦元件;以及

一种制动元件，具有一个表面，它被对准以便可动地接合所述摩擦元件的所述铸铁表面，其中所述制动元件的至少所述表面包含用处理组分浸渍的碳/碳复合材料。

5 12. 权利要求 11 的车辆摩擦制动总成，其中所述表面还包含摩擦添加剂。

13. 权利要求 12 的车辆摩擦制动总成，其中所述摩擦添加剂的浓度沿着所述表面的厚度到处基本均一。

14. 权利要求 11 的车辆摩擦制动总成，其中所述处理组分包含金属、热固性材料及其组合的至少一种。

10 15. 权利要求 11 的车辆摩擦制动总成，其中所述摩擦元件包含刹车鼓或刹车盘。

16. 权利要求 11 的车辆摩擦制动总成，其中所述制动元件包含刹车垫。

15 17. 权利要求 11 的车辆摩擦制动总成，其中所述处理组分包含热固性材料。

18. 一种制造车辆摩擦制动总成的方法，包括：

将包含铸铁表面的摩擦元件可旋转地安装到车辆上；以及

20 对准制动元件以便可动地接合所述摩擦元件，所述制动元件包含由碳/碳复合材料和处理组分构成的表面，所述制动元件的所述表面被对准以便接合所述铸铁表面。

19. 权利要求 18 的方法，其中所述处理组分包含热固性材料、金属、金属合金及其组合中的至少一种。

20. 权利要求 18 的方法，其中所述复合材料还包含摩擦添加剂。

21. 一种成形复合材料的方法，包括：

25 合并含碳纤维、可碳化基质材料和摩擦添加剂以形成混合物；

将该混合物加热至足以使至少一部分基质材料熔融的温度，加热步骤包括：

对混合物施加电流以便在混合物内部产生热；并

30 在加热该混合物的同时，对混合物施加至少 35 kg/cm^2 的压力从而形成一种压缩的复合材料。

22. 权利要求 21 的方法，其中所述添加剂包含碳化硅、二氧化硅及其组合至少之一的颗粒。

23. 权利要求 21 的方法, 其中所述添加剂包含硅、硼、钛、钼、钒、铬、钨、铍、锆、钨及其组合的氧化物或碳化物中的至少一种。

24. 权利要求 21 的方法, 其中所述添加剂包含碳化物、氧化物、各向同性焦炭及其组合至少之一。

25. 权利要求 24 的方法, 其中所述添加剂包含所述氧化物, 并且还包括热处理所述压缩的复合材料至足够的温度持续足够长时间以便将所述氧化物转化为碳化物。

26. 权利要求 25 的方法, 还包括以可碳化材料浸渍所述压缩的复合材料。

27. 权利要求 21 的方法, 其中加热和加压的步骤包括将混合物加热至至少 500°C 的温度, 以便在 30 min 内形成密度至少约 1.3 g/cm^3 的压缩复合材料。

28. 权利要求 21 的方法, 其中含碳纤维包括基于中间相沥青的碳纤维、聚丙烯腈碳纤维及其组合中的至少一种。

29. 权利要求 21 的方法, 其中基质材料包含精细分散的沥青。

30. 权利要求 21 的方法, 其中加热的步骤包括:

通过施加第一功率水平将混合物在第一温度加热第一段时间; 以及通过施加高于第一功率水平的第二功率水平将混合物在第二温度加热第二段时间。

31. 权利要求 21 的方法, 其中合并步骤包括将约 20 ~ 77 wt% 所述含碳纤维与约 50 ~ 20 wt% 所述可碳化基质材料以及约 3 ~ 30 wt% 所述添加剂合并。

32. 权利要求 21 的方法, 还包括:

通过将可碳化材料引入到压缩的复合材料中的空隙中, 随后烘烤压缩的复合材料以达到至少约 1.6 g/cm^3 的密度, 来提高压缩的复合材料的密度。

33. 一种成形复合材料的方法, 包括:

合并含碳纤维与可碳化基质材料以形成混合物;

将该混合物加热至足以使至少一部分基质材料熔融的温度并从基质材料中赶出至少一部分挥发性组分, 加热步骤包括:

对混合物施加电流以便在混合物内部产生热; 并

在加热该混合物的同时, 对混合物施加至少 35 kg/cm^2 的压力从

而形成一种压缩的复合材料;以及

用摩擦添加剂浸渍所述压缩的复合材料。

34. 权利要求 33 的方法, 其中所述添加剂包含碳化物、氧化物、各向同性焦炭及其组合中的至少一种。

5 35. 权利要求 33 的方法, 其中所述浸渍包括将所述添加剂结合到处于真空下的所述压缩的复合材料中。

36. 权利要求 33 的方法, 其中所述添加剂包含胶态悬浮体, 它包含在液态载体中的氧化物并且所述氧化物在所述载体中的浓度至少约 20% 到最高约 75 wt%。

10 37. 权利要求 36 的方法, 还包括处理所述压缩的复合材料, 以便从所述压缩的复合材料中基本上除掉所述载体。

38. 权利要求 36 的方法, 还包括热处理所述压缩的复合材料至足够的温度持续足够的时间以便使所述氧化物转化为碳化物。

15 39. 一种成形适合车辆制动器使用的复合材料的方法, 包括下列步骤:

a) 压缩一种由碳纤维、包括沥青的基质材料, 和摩擦添加剂组成的混合物, 其中所述添加剂包含碳化物、氧化物、各向同性焦炭及其组合中的至少一种;

20 b) 在压缩步骤期间, 对混合物施加电流, 该混合物提供对该电流的足够电阻, 以致使混合物达到至少 500°C 的温度从而形成一种压缩的预浸料坯;

c) 将可碳化材料引入到压缩的预浸料坯中, 形成一种浸渍的预浸料坯;

d) 任选地, 烘烤步骤 c) 的产品, 以便使可碳化材料碳化;

25 e) 任选地, 重复步骤 c) 和步骤 d); 以及

f) 石墨化该浸渍的预浸料坯至至少约 1500°C 的最终温度, 从而形成复合材料, 该石墨化的预浸料坯的密度至少为约 1.7 g/cm³, 如果步骤 c) 重复不超过一次的话。

30 40. 一种成形适合车辆制动器使用的复合材料的方法, 包括下列步骤:

a) 压缩一种由碳纤维和包括沥青的基质材料组成的混合物;

b) 在压缩步骤期间, 对混合物施加电流, 该混合物提供对该电流

的足够电阻，以致使混合物达到至少 500℃的温度从而形成一种压缩的预浸料坯；

c)将可碳化材料引入到压缩预浸料坯中，形成一种浸渍的预浸料坯；

5 d)任选地，烘烤步骤 c)的产品，以便使可碳化材料碳化；

e)用摩擦添加剂浸渍所述压缩的复合材料，其中所述添加剂包含碳化物、氧化物、各向同性焦炭及其组合中的至少一种；

f)任选地，重复步骤 c)和步骤 d)；以及

10 g)石墨化该浸渍的预浸料坯至至少约 1500℃的最终温度，从而形成复合材料，该石墨化的预浸料坯的密度至少为约 1.7 g/cm³，如果步骤 c)重复不超过一次的话。

热压法制碳/碳复合材料

技术领域

5 [0001]本申请涉及一种成形具有一种处理组分的碳/碳复合材料的方法，该材料适合用作高温场合摩擦-承载和结构材料。它尤其可用于通过碳纤维/粘结剂混合物在施加压缩力条件下的电阻加热所成形的复合材料，在下文中将具体结合此种场合加以描述。要知道，该方法可用于凡是要求压力和温度组合效应的其它领域。

背景技术

10 [0002]碳/碳复合材料包括由纤维增强剂和由热塑性粘结剂如沥青，或热固性树脂如酚醛树脂衍生的碳基质成形的那些结构，其中纤维增强剂本身也主要由碳组成。此种材料对于那些注重高温摩擦性能和高强度/重量比的领域很有用。例如，碳/碳复合材料已知能有效提供隔热层和摩擦承载零部件，特别是在飞机、航天器和高性能陆地机动车辆中。它们往往表现出良好温度稳定性(常常高达约 3000℃或更高)、高温摩擦性能(典型摩擦系数，在 500~600℃以上，介于 0.4~0.5)、高耐热冲击的能力，部分地由于其低热膨胀行为和重量轻的缘故。由某些类型碳纤维成形的热绝缘材料表现出优异耐热流能力，即使在高温下。

15 [0003]一种成形碳/碳复合材料的常用方法首先重叠地铺置机织纤维织物或者压制一种由沥青(例如，中间相沥青或各向同性沥青)、棉、聚丙烯腈或人造丝纤维衍生的碳化纤维与可熔粘结剂如酚醛树脂或呋喃树脂的混合物。在该方法中，纤维首先浸渍以树脂而形成通常所谓的预浸料坯。将多层预浸料坯在热压机的模具中装配在一起。预浸料坯接受压缩，与此同时将模具加热到 200℃~350℃的温度并持续 6 h 或更长的时间以便使树脂完全固化。随后该纤维与固化树脂的复合材料在单独的操作中以慢速率加热至约 800℃的最终温度，以便将粘结剂转化为碳。此种碳化步骤在惰性气氛中进行并通常需要约 80 h 来完成。就典型而言，如此成形的碳复合材料的密度最高约 0.6~1.3 g/cm³。

20 [0004]对于例如制动零部件和其它摩擦承载的应用领域，一般要求约 1.7 g/cm³或更高的密度。为减少压力和热处理的预浸料坯中的空

洞和提高其密度，借助真空，随后加压，向预浸料坯中渗入酚醛树脂或其它可碳化基质材料，随后通过加热使渗入的材料碳化。致密化也常常通过化学蒸汽渗入(CVI)或化学蒸汽沉积(CVD)来实现。选择的渗入过程一般重复进行 6~10 次，才能达到要求的密度。最终加工步骤可包括通过在惰性气氛中加热至不超过约 3200℃的最终温度使预浸料坯石墨化。高于此温度，碳将趋于从复合材料中蒸发。

[0005]冗长的加热和多次渗入使此种复合材料对于许多用途来说过分昂贵和不实际。例如，可能需要大约 5 个月来成形一种碳/碳复合材料，具体取决于致密化步骤的数目。因此，在热应用领域通常采用烧结金属制品，尽管它们重量较大并且热稳定性和摩擦性能常常较差。

发明内容

[0006]本发明提供一种成形致密碳/碳复合材料的新和改良的方法，它克服了上面提到的以及其它种种问题。

[0007]按照本发明一个方面，提供一种成形复合材料的方法。该方法包括将含碳纤维、可碳化基质材料和摩擦添加剂合并以形成一种混合物并将该混合物加热到足以使至少一部分基质材料熔融的温度。加热步骤包括对该混合物施加电流使混合物内部产生热。在加热混合物的同时，至少 35 kg/cm² 的压力施加到该混合物上从而形成压缩的复合材料。

[0008]本发明的一个方面包括在碳/碳(“C/C”)复合材料中加入摩擦添加剂的第二实施方案。本发明这个方面包括将含碳纤维和可碳化基质材料合并形成一种混合物，并将该混合物加热到足以使至少一部分基质材料熔融的温度。加热步骤包括对该混合物施加电流使混合物内部产生热。在加热混合物的同时，至少 35 kg/cm² 的压力施加到该混合物上从而形成压缩的复合材料。通过浸渍将添加剂结合到压缩的复合材料中。

[0009]按照本发明另一个方面，提供一种用于成形压缩的复合材料的设备。该设备包括一个容器，它规定一个用于接受待处理材料的空腔。加压装置对空腔内的材料施加至少 35 kg/cm² 的压力(例如，双作用水压机活塞或单作用水压机活塞)。电流源通过该材料施加电流以便对材料实施电阻加热。温度检测器检测材料的温度。控制系统控制

加压装置和电流源，以便使混合物顺序地在第一温度加热并在第一压力加压第一段时间，以及在高于第一温度的第二温度加热和在高于第一压力的第二压力加压第二段时间。

[00010]按照本发明另一个方面提供一种成形适合车辆制动器用的复合材料。该方法包括压缩由碳纤维、包括沥青的基质和任选的摩擦添加剂组成的混合物。压缩步骤期间，对混合物施加电流。该混合物提供对电流的足够电阻，从而使混合物达到至少 500℃ 的温度，于是形成压缩预浸料坯。令一种可碳化材料浸渍到压缩预浸料坯中的空洞中形成浸渍的预浸料坯。该产品可通过加热使可碳化材料发生碳化。任选地重复该浸渍和烘烤的步骤。使浸渍(的)预浸料坯在至少约 2000℃ 的最终温度石墨化形成复合材料。优选的是，该复合材料的密度在 2 个浸渍和再烘烤循环内达到至少 1.7 g/cc。

[00011]按照本发明另一个方面，提供一种成形适合车辆制动器用的复合材料的方法。该方法包括压缩由碳纤维和包括沥青的基质材料组成的混合物。在压缩步骤期间，对混合物施加电流。该混合物提供对电流的足够电阻，从而使混合物达到至少 500℃ 的温度，于是形成压缩预浸料坯。令一种摩擦添加剂浸渍到压缩预浸料坯中。也可令一种可碳化材料浸渍到压缩预浸料坯的空洞中。该产品可通过加热使可碳化材料发生碳化。任选地重复该浸渍和烘烤的步骤。使浸渍预浸料坯在至少约 2000℃ 的最终温度石墨化形成复合材料。优选的是，该复合材料的密度在 2 个浸渍和再烘烤循环内达到至少 1.7 g/cc。

[00012]本发明另一个方面包括一种成形复合材料的方法。该方法包括合并含碳纤维、一种可碳化基质材料和任选的摩擦添加剂从而形成一种混合物，并将该混合物加热到足以使至少一部分基质材料熔融的温度。加热步骤包括对该混合物施加电流使混合物内部产生热。在加热混合物的同时，至少 35 kg/cm² 的压力施加到该混合物上从而形成压缩的复合材料。该压缩的复合材料可浸渍以一种处理组分。

[00013]本发明另一个方面是一种提高复合材料密度的方法。该方法包括合并一种包括含碳纤维的增强材料与一种可碳化基质材料从而形成一种混合物，和将该混合物加热到足以使至少一部分基质材料熔融的温度的步骤。加热步骤包括对混合物施加电流以便在混合物内部产生热，并在加热该混合物的同时，对混合物施加至少 35 kg/cm² 的

压力从而形成一种压缩的复合材料。提高压缩复合材料的密度:将一种可碳化材料引入到压缩复合材料中的空洞中,随后烘烤该压缩复合材料以达到至少约 1.30 g/cm^3 的密度。该方法还包括以一种处理组分浸渍该密度至少约 1.30 g/cm^3 的压缩复合材料。

5 [00014]本发明的附加方面包括一种车辆制动总成。优选的是,该总成包含具有至少一个铸铁表面的摩擦元件。优选的是,摩擦元件随同车轮一同旋转。还优选,该总成包括制动元件,后者具有被对准以便可动地接合摩擦元件的铸铁表面的表面,其中制动元件的至少该表面包含浸渍了一种处理组分的碳/碳复合材料。

10 [00015]本发明的一个方面还包括制造摩擦制动总成的方法。该方法包括将包含铸铁表面的摩擦元件可旋转地安装到车辆上,对准制动元件以便可动地接合摩擦元件。优选的是,制动元件包含由碳/碳复合材料和一种处理组分组成的表面,将该制动元件的表面对准以便接合铸铁表面。

15 [00016]本发明至少一种实施方案的优点是,碳/碳复合材料,例如,绝缘材料或制动元件材料的成形所需要的时间比传统热压方法大大缩短。

[00017]本发明至少一种实施方案的另一优点是,热压材料的密度高于传统预浸料坯,从而凭借较少致密化和碳化循环次数就能达到所要求的密度。

20 [00018]本发明至少一种实施方案的另一优点是,复合材料的成形采用较少的加工步骤。

[00019]本发明的一种附加优点是,包括摩擦添加剂的碳/碳复合材料的摩擦系数比不加添加剂的碳/碳复合材料高。另一个优点是,本发明可用于将添加剂基本上均匀地结合到整个碳/碳复合材料中去。

25 [00020]本发明包括摩擦添加剂的碳/碳复合材料的另一个优点是,与不含此种摩擦添加剂的碳/碳复合材料相比,氧化稳定性改进了。

[00021]另外,该处理组分浸渍的按照本发明制造的本发明碳/碳复合材料表现出比采用其它方法成形的复合材料改进的机加工性的优点。还有,本发明处理组分浸渍的复合材料表现出改进的衰退/性能丧失以及改进的耐侵蚀性。

[00022]本发明另一个优点是,包含处理组分的碳/碳复合材料可

用作制动元件，例如，刹车盘或刹车鼓的铸铁表面上的刹车垫。

[00023]本发明其它优点在本领域技术人员研读了下面的公开和附图说明之后就明白了。

附图说明

5 [00024]图 1 是按照本发明的热压机的侧视图。

[00025]图 2 是展示按照本发明成形具有添加剂的碳/碳复合材料的范例工艺流程的各个步骤的方框流程图。

图 2 方框图文字说明:步骤 1 混合碳纤维和基质材料以及任选的添加剂;步骤 2 加热碳纤维和基质材料的混合物;步骤 3 在模具中压实混合物;步骤 4 将混合物或压实的混合物插入到热压机的空腔中;步骤 10 对热压机的空腔内的混合物加压;步骤 6 在混合物处于压缩条件下对其加热;步骤 7 提高压力和温度作为第二热压阶段;步骤 8 从热压机空腔中推出热压的预浸料坯并让其冷却;步骤 8A 任选以添加剂浸渍;步骤 9 通过可碳化材料的浸渍和烘烤实现致密化;步骤 10 石墨化至最高 3200℃的最终温度;步骤 11 以处理组分浸渍

[00026]图 3 是具有摩擦添加剂的复合材料、不含摩擦添加剂的同样复合材料以及市售供应产品的衰退试验特性的曲线图。

具体实施方式

[00027]一种成形适用于热领域，例如，摩擦零部件，用的碳质材料的方法，采用对碳增强材料如碳纤维，与基质材料如粉末状沥青，的混合物实施电阻加热。任选地，该混合物还可包含添加剂(该添加剂也可称作“填料”)或者该添加剂可在混合物成形之后加入到碳质材料中。电阻加热步骤是通过施加机械压力以使混合物致密化来实现的。热压以后，压缩的复合材料或“预浸料坯”优选地接受采用可碳化树脂的一个或多个渗入步骤处理以提高复合材料的密度。该致密化的预浸料坯随后热处理至最高约 3200℃的最终温度，以便除掉非碳成分如氢和杂原子(例如，氮、硫和氧)，并成形为几乎唯一地是碳的碳/碳复合材料。

[00028]适合混合物的电阻加热和压缩的范例热压机 10 表示在图 1 中。该热压机包括模具箱 12，它规定了矩形空腔 14，被制成适合接受纤维、任选的添加剂和基质材料的混合物 16 的形状。空腔的四壁 18 被绝缘材料，例如，耐火材料，既电气-又热-绝缘的块或板 20 包围。

压力由上下活塞 22、24 施加在混合物上，通过对活塞之一或二者施加压缩力使其彼此相向地受到推力。要知道，压缩力可替代或附加地从混合物相对的两侧 18 施加。替代地，压力可仅又活塞 22 或 24 之一施加。在压力仅由一个活塞施加的情况下，压机可称作单作用水压机活塞。图 1 所示压机可称作双作用水压机活塞，起码基于压力是从两个活塞 22、24 施加的道理。

[00029]水压系统 30，或者其它适合对活塞 22、24 施加压力的系统，将活塞向一起推。电阻加热系统 32 对混合物施加电流。电阻加热系统包括第一和第二电极，它们与混合物处于电气接触。在优选的实施方案中，活塞 22、24 也起到导电元件的作用，即，分别作为第一和第二电极，并由导电材料如钢制成。在替代的实施方案中，电极是分开的元件，它可从与活塞 22、24 相同的方向或者从不同的方向(例如，通过热压机的侧壁 18)施加电流。

[00030]电阻加热系统 32 包括电力源，用于以低电压提供高电流，例如，一种交流(AC)电源 40。高 DC 电流也在本发明考虑范围。AC 和 DC 电源通过适当电气接线 42、44 连接到电极 22、24 上。任选的添加剂、基质材料和纤维的混合物 16 允许电流流过混合物并与第一电极 22 和第二电极 24 以及电源 40 构成完整电气回路，但又具有，随着电流流过电极 22、24 之间，足以在混合物 16 内产生热量的电阻。加热速率优选地至少是 100°C/min，并且可高达约 1000°C/min，或更高。电阻加热迅速将整个混合物 16 在数秒钟或数分钟的典型时间内加热到适合赶出挥发性材料并使基质碳化的温度，从而在混合物内造成空洞或气泡。施加压力，以便，随着外加热量赶出挥发性材料，使混合物 16 致密化。

[00031]热压机 10 优选地装在热绝缘外壳 52 的室 50 内。尾气系统(未画出)任选地将挥发性气体移出室 50。

[00032]热压机 10 的构造保证空腔 14 内的混合物 16 的所有部分受到均匀的压力和均一的电流。这导致产品沿着其整个质量具有基本上均一的特性并且基本上没有可能导致使用期间产生开裂的裂纹或其它不规则性。

[00033]控制系统 60 监测施加在混合物 16 的电流和其它系统参数。例如，混合物 16 的温度由热电偶 62 或者其它透过热压机的块 20

安装或者在与之热接触的通道内的温度监测装置测定。活塞 22、24 彼此的相对位移由位移探测器 64 检测，根据它可估计混合物密度的估计值。控制系统 60 收到来自热电偶 62 和位移检测器 64 的信号，分别对应于温度和线位移，和从电流源 40 跨过材料的电流和电压，以及来自水压系统 30 的水压压力的测定值。与控制器 60 相联系的处理器 66 比较监测的测定值与要求数值的程序设定值，并指示控制系统调节某些参数，例如，所加电流、电压和/或水压压力，以获得具有在密度、组成等方面要求特性的产品。

[00034]参见图 2，其中表示代表一种制造碳/碳复合材料的范例实施方案涉及的步骤顺序流程图。

[00035]在步骤 1 中，碳增强材料，优选地包括碳纤维与基质材料和任选地摩擦添加剂混合。基质材料起粘结剂和充填纤维之间空隙的填料作用。优选的是，混合物 16 包括约 20~80 wt%纤维和约 20~50%基质材料，更优选地小于约 40%基质材料，以及任选地约 0~30%摩擦添加剂，更优选约 3~25%摩擦添加剂，进一步优选 5~20 wt%摩擦添加剂。其它可碳化和碳质添加剂也可结合到该混合物中。例如，导电性高于纤维或基质材料的碳材料如粉末状石墨化碳，可加入到混合物中以提高混合物的电导率，如果电阻过高以致电阻加热期间流过的电流过小的话。

[00036]适合用作增强材料的碳纤维包括由沥青如中间相沥青或各向同性沥青，由聚丙烯腈(PAN)、人造丝、棉、纤维素、其它可碳化材料及其组合成形的那些。

[00037]具体碳纤维的选择视复合材料的预期最终用途而定。例如，中间相沥青碳纤维，石墨化后，提供具有良好导热率的材料。因此，由中间相沥青碳纤维成形的复合材料可给电子元件提供有效的热阱。各向同性沥青碳纤维表现出低导热率和提供良好热绝缘。PAN-基的碳纤维表现出高强度因此适合制成结构零部件。

[00038]纤维可采用诸如切断和/或研磨的方法粉碎。碳纤维优选地具有等于或大于 20:1，更优选大于 100:1 的长径比，约 2~30 mm 的长度和约 5~15 μm 的直径。碳增强剂也可采取连续长丝纱、切断的纱，或者由连续长丝制成并被称作单向纤维阵列的带状等形式。纱线可通过编织和多向机织而编织成要求的形状。纱线、织物和/或带状

可围绕着芯轴包缠或卷绕形成各种不同形状和增强剂取向。为便于操作,优选约 0.2 cm ~ 约 3 cm 长的切断长丝的丝束。每束可包含约 200 ~ 20,000 纤维单丝, 每根单丝具有约 5 ~ 15 μm 的直径。任选地, 丝束可具有不同长度, 某些丝束具有比较长的纤维(例如, 2 ~ 3 cm 长), 而其它丝束则具有较短纤维(例如, 0.2 ~ 1.0 cm 长)。这里所使用的术语“纤维”旨在涵盖所有狭长含碳增强材料, 只要其长度为纤维直径的至少 20 倍, 更优选至少 100 倍。

[00039]范例纤维包括:中间相沥青碳纤维, 从三菱化学公司, 520 Madison Ave.,纽约或者 Cytec 工业公司, 5 Garrett Mountain Plaza, West Patterson, NJ 07424 获得, 以及 PAN 碳纤维, 由 Zoltek 公司, 3101 McKelvey Rd.,St Louis, MO 63044,或者 Toray 工业(美国)公司, 600 Third Ave.,纽约, 纽约 10016 获得。

[00040]基质材料在高温热分解之后提供一种独立的碳源。基质材料为可溶的(即, 能熔融)并且含有挥发性和非挥发性组分。基质材料加热分解形成主要由碳组成的不可溶材料, 同时放出挥发分。可用于成形碳/碳复合材料的基质材料包括在熔融后将充分地变为液体或者具有足以包覆纤维的粘度的液体或固体。优选的基质材料是精细粉碎的固体。然而, 本发明不需要采用精细粉碎的固体, 非精细粉碎的固体也可用来实施本发明。范例基质材料包括沥青、呋喃树脂和酚醛树脂。粉末状沥青是特别优选的基质材料。中间相沥青和各向同性沥青, 焦化后其碳收率等于或大于 60%, 更优选等于或大于 70%者, 尤其优选作为基质材料。这些沥青由石油或煤焦油生产, 虽然也考虑到, 该沥青基质材料可由合成方法制成。沥青/硫混合物也适合作为基质材料。虽然基质材料是以磨碎的沥青粉末为例具体描述的, 但要知道, 其它基质材料也在本发明范围之内。但是, 就含碳较低的基质材料, 例如, 酚醛树脂而言, 现已发现, 其在热压期间释放的挥发性组分的数量不利于形成高密度产品。还发现, 基于沥青的基质材料生产的产品具有比采用酚醛树脂生产的那些改进的摩擦性能。

[00041]沥青或其它基质材料优选地呈粉末或其它精细粉碎的材料形式, 其平均粒度小于约 1000 μm , 更优选小于 100 μm 。该要求的粒度可通过研磨或其它方法达到。范例沥青材料包括由 Rutgers VFT AG, Reilly 工业公司和 Koppers 工业公司供应的煤焦油沥青。

[00042]基质材料和增强材料可进行“干混合”，即，在不加溶剂和在基质材料维持为固体的温度下进行混合。更优选地，混合阶段进行加热以便将基质材料的温度提高到其软化点以上，其软化点在沥青的情况下(步骤 2)，为约 70~350℃。优选的是，混合物加热到比基质材料的 Mettler 软化点高出约 30℃或更高，以降低基质材料的粘度。5 优选使用 Sigma-式混合机或类似设备以保证纤维和沥青的紧密掺混。约 10~30 min 的掺混时间一般就足够了。

[00043]虽然本发明优选在没有附加液体如水或有机溶剂的存在下实施，但也考虑到，少量有机溶剂可与基质和增强材料进行混合以起到基质材料的增塑剂作用和降低混合温度。也可采用涉及与挥发性液体一起制成淤浆，并将淤浆干燥形成预浸料坯的其它方法。10

[00044]优选的是，摩擦添加剂包含本身为碳化物或者能与已有碳原子起反应生成碳化物的元素或化合物。更优选的是，添加剂包含碳化物、氧化物及其组合中至少之一。优选的碳化物和氧化物的例子包括这样的化合物，它包括下列元素硅、硼、钛、钼、钒、铬、铪、锆、钨及其组合中至少之一。其它适合作摩擦添加剂的化合物是各向同性焦炭或微晶石墨。15

[00045]优选的是，摩擦添加剂呈颗粒形式。优选的是，该颗粒具有至少约 1 μm，更优选 3 μm 或更高，至最高约几百微米但小于约 1000 μm 的平均粒度。优选的是，摩擦添加剂的粒度按照 ASTM B 822，题为“金属粉末及相关化合物粒度分布的光散射标准试验方法”进行测定。20

[00046]继续参见图 2，在步骤 3 中，碳纤维、添加剂和沥青粉末的混合物任选地从热压机的模具箱 12 充填到单独的模具中并压缩成密度介于约 0.5~1.0 g/cm³和尺寸仅略微小于模具腔尺寸的砖块。25

[00047]在步骤 4 中，纤维、添加剂和沥青的砖块被转移到热压机模具箱 12 的空腔 14 中(图 1)。在替代的实施方案中，省略步骤 3 和/或步骤 2，纤维、添加剂和基质材料的混合物从混合机直接转移到模具箱 12 中。下活塞/电极 24 升高到使它构成模具腔 14 的底部的位置，30 然后引入混合物/砖块 16。

[00048]在步骤 5 中，施加压力以压缩混合物 16。所加压力部分地取决于所要求的复合材料的最终密度。一般而言，施加至少约 35

kg/cm²的压力。所施压力可达最高约 150 kg/cm²，或更高。

[00049]在步骤 6 中，混合物 16 进行电阻加热，其间继续对混合物施加压力。还考虑，加热可与加压同时开始或者在其开始以前开始。优选的是，加热和加压同时地进行，至少在其部分加工时间内，以便
5 随着挥发性物质的放出使材料致密化。

[00050]混合物 16 在电阻加热期间的温度优选应足以熔融沥青，并任选地从沥青中除掉至少一部分挥发分，并促使纤维基质混合物随着沥青材料的硬化而压缩。要知道，鉴于沥青通常不是均质材料，故例如基质材料的一部分可能维持不熔融(例如，喹啉不溶性固体往往不
10 熔融)，即便在大大高于其软化点的温度。另外，虽然基本上所有挥发分都在这一步骤移出，但是也考虑到，一部分挥发分仍旧残留，且不会不当地影响材料的性能。

[00051]混合物优选地达到高于碳化的温度，在沥青基质材料的情况下大约为 500℃。例如，混合物加热到至少约 700℃，更优选约 800~
15 900℃，尽管更高的温度也在考虑之列。电阻加热期间的功率输入取决于基质的电阻和所要求的温度。对于沥青和碳纤维的混合物而言，施加最高约 60 kW/kg 的功率输入，优选介于 45~60 kW/kg，持续至少一部分加热过程。例如，施加约 45~60 kW/kg 的功率输入 90 s~2
min，此前可单独加压约 3~5 min。

[00052]在另一种实施方案中，采用二阶段工艺。在第一阶段(步骤 6)，约 30 kW/kg 左右较低功率输入优选地施加约 30 s。在这阶段，
20 温度优选地介于约 300℃~500℃。大部分挥发分在这一温度范围从混合物中移出。高于一定温度，在沥青基质材料的情况下约 500℃，沥青变硬(碳化)，因此不破坏其结构要从混合物中赶出挥发分将更加困难。相应地，在第一阶段，温度优选地维持在低于基质材料的固化温
25 度的水平。

[00053]在第二阶段(步骤 7)，温度升高到较高温度(例如，高于约 700℃，更优选 800~900℃)，足以使基质材料碳化。在此阶段，功率
30 输入可介于约 45 kW/kg~约 60 kW/kg 以便将温度提高到约 800~900℃。功率在此水平保持约 1~2 min，或更长。最佳时间取决于施加的功率输入、电阻和其它因素。

[00054]第一和第二阶段优选地也与施加的不同压力相联系。在第一

一阶段(步骤 6), 例如, 压力低于第二阶段(步骤 7)的。较低的压力减少挥发性气体窝藏在混合物中的机会, 导致随着挥发分的移出对混合物的剧烈搅拌。例如, 约 $35 \sim 70 \text{ kg/cm}^2$ 的压力用于第一阶段, 而约 $100 \sim 150 \text{ kg/cm}^2$ 的提高了的压力用于第二阶段。

5 [00055]电阻加热/加压步骤(步骤 6 和/或步骤 7)耗时不足 3 h, 优选约 30 min 或更短, 更优选少于约 10 min, 最优选约 5~8 min, 这比传统加热/加压系统所要求的数日时间短得多。另外, 这一步骤形成的预浸料坯的密度优选至少是 1.3 g/cm^3 , 更优选至少 1.4 g/cm^3 , 最优选约 $1.5 \sim 1.7 \text{ g/cm}^3$ 。这大大高于按传统方法通常达到的密度, 后者的纤维/基质预浸料坯的密度介于约 $0.6 \sim 1.3 \text{ g/cm}^3$, 若不进行进一步的致密化程序的话。结果, 采用该电阻加热方法为达到最终要求的密度(一
10 般 $1.7 \sim 1.9 \text{ g/cm}^3$, 更优选 $1.75 \sim 1.85 \text{ g/cm}^3$)可采用比采用传统热压方法少的渗入循环次数(步骤 9)。这可进一步减少加工步骤数目和缩短总加工时间。例如, 在按传统方法采用 6 或更多个渗入步骤的情况下,
15 本发明方法可仅在一个或两个渗入步骤中就达到约 $1.75 \sim 1.85 \text{ g/cm}^3$ 的最终密度。而在传统方法可能需要从开始到成品需要数月的情况下, 本发明的电阻加热方法可将该时间缩短到数日或数周的水平。

[00056]在步骤 8 中, 热压的预浸料坯被从模具腔 14 中排出并冷却。优选地, 让预浸料坯迅速冷却至某一低于它, 氧化反应将不再以
20 显著速率进行的温度以下。例如, 将预浸料坯浸没在水中或者以水滴或水雾喷洒以便将其温度降低到低于约 $400 \sim 500^\circ\text{C}$ 。替代地, 冷却可采用惰性气体流达到。视碳/碳复合材料的具体用途而定, 可能优选的是, 预浸料坯以能避免预浸料坯龟裂的速率冷却。

[00057]虽然预浸料坯很容易成形为矩形砖块的形状, 但是也考虑到,
25 模具腔可以制成能生产圆柱或其它形状的预浸料坯, 从而减少或消除随后机加工以成形所要求的零部件的需要。

[00058]冷却的预浸料坯的进一步致密化将在步骤 9 中实施。在这一步骤中, 通过沥青或树脂浸渍让可碳化材料浸渍到预浸料坯体内。在每次浸渍步骤以后, 预浸料坯体优选地在步骤 9 中再烘烤以便使可
30 碳化材料碳化。现已发现, 约 $1.6 \sim 1.8 \text{ g/cm}^3$ 的目标密度仅用一个浸渍步骤便可轻易地达到。等于或大于 1.7 g/cm^3 的密度可在 2 个此种浸渍步骤之内轻易地达到。在该方法中, 预浸料坯被置于真空室内, 并

对真空室抽真空。熔融的沥青引入到室内并在压力的帮助下渗入到预浸料坯中抽成真空的空隙内。

[00059]在步骤 9 中，预浸料坯体以约 10°C/h ~ 约 20°C/h 的加热速率在炉子中慢慢加热到约 800 ~ 900°C 的最终温度。预浸料坯体优选地在此温度保持约 2 ~ 3 h，随后切断电源。然后，让预浸料坯体冷却至等于或小于约 100°C 的温度，然后从炉子中取出。预浸料坯体可慢慢冷却，例如，在 2 ~ 3 日的时间内，具体取决于预浸料坯体的尺寸。替代地，可采用冷却介质如水，通过在预浸料坯体上喷洒介质来缩短冷却时间。因此每个碳化步骤要花 5-6 天来完成。由于渗入和碳化循环的次数少，因此缩短了总致密化时间。

[00060]在替代的致密化方法中，预浸料坯暴露在气态烃的气氛中，例如，甲烷、乙烷、丙烷、苯等，或其混合物中。烃类气体分解或裂解，例如，在约 900°C ~ 约 1,200°C 的温度，从而生成元素碳，后者沉积在碳/碳复合材料内。这被称作化学蒸汽渗入(“CVI”)。

[00061]在摩擦添加剂包含氧化物的情况下，本发明实施方案可包括热处理步骤，优选在步骤 9 以后。优选的是，热处理包含将压缩的复合材料加热到足够的温度保持足够的时间以便将至少一部分氧化物摩擦添加剂转化为碳化物。例如，如果该氧化物包含二氧化硅，则热处理步骤包括将复合材料加热至至少约 1500°C 的温度，例如，至少约 1700°C ~ 约 1800°C，保持最高约 5 h，例如约 2 ~ 约 4 h。优选的是，热处理将至少一部分二氧化硅转化为碳化硅。然而，本发明的实施不要求将全部氧化物都转化为碳化物。

[00062]在步骤 10，预浸料坯体接受石墨化处理。在这一步骤中，预浸料坯体在惰性气氛，例如，在感应炉中，加热至约 1500°C 或更高的温度，更优选约 2000°C，最优选约 2400°C，以便除掉所有(或基本上所有)氢和其它杂原子并生产出碳/碳复合材料。在预浸料坯体的石墨化中，优选的是，预浸料坯体不受到等于或大于摩擦添加剂的分解温度，例如，碳化硅的约 2600°C，的处理。高于约 2400°C，复合材料将完全石墨化。该碳化温度应根据最终产品的最终用途选择，一般地高于复合材料在使用中将受到的最高温度。

[00063]碳化或石墨化处理期间，复合材料的各项物理性能，例如，热和电传导率将大大提高，从而使复合材料适合各种高温商业用途。

这一程序所需时间的计算是采用基于石墨化时间/温度动力学的传统计算，同时考虑到炉子的热负荷和质量完成的。

[00064]本发明还包括将添加剂结合到碳/碳材料中的替代实施方案。如图 2 所示，本发明可包括将添加剂结合到碳/碳复合材料中的任
5 选步骤 8A。摩擦添加剂可浸渍到压缩的复合材料中。在通过浸渍加入摩擦添加剂的情况下，添加剂的适宜形式至少包括胶态悬浮体和溶液。

[00065]优选的是，胶态悬浮体包含至少约 20%到最高约 75%，更优选至少约 25%到最高约 60%，进一步优选至少约 30%到最高约
10 50%浓度的添加剂。优选的是，添加剂采取近似微米或更小的颗粒的形式，更优选亚微米颗粒。添加剂可悬浮在任何不溶解添加剂的材料中并且该材料能轻易地蒸发，例如在添加剂包含二氧化硅的情况下，水构成适合悬浮添加剂的材料。该材料被称作液态载体。优选的摩擦添加剂的胶体溶液的例子包括一种 30%二氧化硅在水中的悬浮体，由
15 Alfa-Aesar 公司(Ward Hill,MA)供应。

[00066]在一种实施方案中，摩擦添加剂浸渍到在真空下的压缩复合材料中。例如，该复合材料可置于备有真空出口的容器中，容器内的压力被降低到低于约 50 mm 汞柱，优选低于约 10 mm 汞柱。随后通过连接阀门引入装在分开的容器中的摩擦添加剂，并将装有复合材
20 料的容器内的压力提高到大气压压力或更高。优选的是，复合材料在摩擦材料的液态载体或含有摩擦添加剂的溶液中在近似大气压或更高压力下浸泡至少约 10 min。浸渍的复合材料随后可从容器中取出以便进一步加工，或者可任选地重复步骤 8A 一次或多次，取决于复合材料中要求的摩擦添加剂的含量。在摩擦添加剂浸渍步骤的终点，可让
25 任何在容器中多余的液体流走。还有，在采用真空泵在容器内造成负压(真空)的情况下，优选的是，将真空泵与容器隔离，然后再引入摩擦添加剂。

[00067]任选地，本发明的该实施方案可包括从复合材料中移出用于悬浮添加剂的材料。例如，如果该材料是水，则压缩的复合材料在浸渍后进行干燥以除掉水。在该材料基本被移出以后，含添加剂的压
30 缩复合材料可按照上面描述的同样方式进行处理。

[00068]关于复合体以摩擦添加剂浸渍的时机，该浸渍可在石墨化

之前或以后进行，并且它也可在上面提到的预浸料坯碳致密化浸渍之前或以后进行。

[00069]虽然在上文已就作为在步骤 1 中包括摩擦添加剂(如果要求如此的话)的替代方案介绍了步骤 8A，但可以既实施涉及摩擦添加剂的步骤 1，又实施任意的步骤 8A。

[00070]本发明还包括通过以处理组分进行浸渍来提高碳/碳复合材料的密度。优选的是，处理组分包括热固化树脂、金属、金属-合金及其组合。优选的树脂的例子包括例如但不限于，酚醛树脂、环氧、聚氨酯、聚酰亚胺、氰酸酯和呋喃衍生的树脂。一种优选类型的酚醛树脂包含“可熔酚醛树脂”，它包含碱性催化的热固性酚醛型树脂包括部分缩合的酚醇。优选的是，可熔酚醛树脂的生成在碱性催化剂存在下进行，其中甲醛与苯酚的比例大于约 1，其中羟甲基酚可通过亚甲基键或通过亚甲基醚键缩合。优选的环氧类型包含环氧线型酚醛清漆。优选的是，线型酚醛清漆树脂在酸催化剂存在下生成，其中甲醛与酚醛的比例小于约 1。优选的金属的例子至少包括：铝、铜、硼及其合金。金属可呈含金属化合物的形式，例如，但不限于，金属卤化物。

[00071]在一种优选的处理组分浸渍的实施方案中，浸渍可在真空下进行。优选的是，热固性树脂的浸渍可在近似室温或较高的温度进行。金属浸渍的温度优选高于让金属处于液相所要求的温度。任选地，浸渍步骤包括令处理组分浸渍过的复合材料接受高于复合材料预期最高使用温度的温度的处理。

[00072]在采用热固性树脂处理组分的情况下，优选的是，浸渍的树脂在浸渍步骤后进行固化。优选的是，树脂浸渍的复合材料加热到等于或低于约 400℃ 的温度，更优选等于或低于约 300℃ 以便使树脂固化。合适的固化温度包含约 250℃ 或更低，甚至低至约 150℃。一旦树脂固化了，该树脂在这里将被称作热固性材料。

[00073]固化后，该树脂给复合材料提供一种非-磨蚀的特性。这在复合材料准备用于摩擦用途，例如，用于刹车垫和刹车盘，或刹车垫和刹车鼓的情况下特别重要。复合材料的树脂浸渍减少复合材料的磨蚀性并改善复合材料在接合到刹车盘和刹车鼓金属表面上时的耐侵蚀能力。这是树脂浸渍所产生的可心的效应。

[00074]关于处理组分浸渍的时机，优选的是，浸渍步骤将在碳/

碳复合材料已达到至少约 1.30 g/cm^3 的密度以后进行。处理组分浸渍的复合材料的优选密度的例子包含，至少约 1.45 g/cm^3 ，至少约 1.55 g/cm^3 ，至少约 1.60 g/cm^3 。处理组分浸渍可作为复合材料机加工前的最后加工步骤实施，例如，在石墨化以后(图 2 的步骤 10)。然而，本

5 发明不限于将处理浸渍作为最终工艺步骤实施的情况。

[00075]以处理组分浸渍复合材料的优点包括提高复合材料的密度和强度并减少孔隙率。除了增加强度和减少孔隙率的优点之外，本发明还可用来保护复合材料免遭过度磨损和减少复合材料在摩擦用途中的磨蚀性。处理组分浸渍的碳/碳复合材料的另一个优点是，它可用作

10 制动材料，例如，刹车垫，用以接触车辆刹车盘或刹车鼓的铸铁表面。优选的是，刹车盘或刹车鼓是是车辆轮子的轮毂总成的一部分。

[00076]一旦制成碳/碳复合材料制品的总体形状，该零件很容易机加工至等于或小于约 0.1 mm 数量级的精确允差范围内。另外，除了在初始制造过程中造型的可能之外还由于碳/碳复合材料的强度和可

15 机加工性，故可将碳/碳复合材料成形为各种不同的形状。

[00077]制成的碳/碳复合材料适合广泛的应用领域，包括用作制动零部件、防滑零部件和结构零部件，例如，车身板、活塞、气缸，用于交通工具，例如，飞机、高性能汽车、火车和宇宙飞船、火箭零部件，以及作为炉子中的感受器。采用电阻加热方法达到的加工时间的

20 缩短为迄今由于时间和生产成本的限制一直认为不实际的材料开启了许多其它应用领域。

[00078]由中间相沥青碳纤维和研磨沥青成形的碳/碳复合材料的典型性能如下：

预浸料坯的原封压缩密度： $1.55 \sim 1.65 \text{ g/cm}^3$ ；

25 石墨化后的最终密度： $1.75 \sim 1.82 \text{ g/cm}^3$ (经 2 个沥青浸渍/碳化循环)

挠曲强度：约 50 MPa

杨氏模量：约 35 GPa

压缩强度：约 60 MPa

导热率：约 $75 \text{ W/m} \cdot \text{K}$ 。

30 [00079]石墨化材料的电导率一般介于约 $9 \sim 10 \mu\Omega\text{-m}$ 。除了导热率之外，这些性能都是沿着垂直于纤维取向(=垂直于压制方向)的方向测定的。导热率是沿着纤维取向方向测定的。

[00080]不拟限制本发明的范围，下面的例子用于展示本发明的实施能达到的在加工时间上的改进以及其它优点。

实例 1:通过前体材料的干混合制造碳/碳复合材料

[00081]基于中间相沥青的碳纤维和 170 °C Mettler 软化点 ("SP")(ASTM D 3104)和 70%焦化收率的研磨沥青基质材料，在环境温度，在 Sigma-式掺混机和类似型号的混合机中干混合约 5 ~ 15 min。纤维与沥青基质材料的比例是 50 ~ 80 wt%纤维:20 ~ 50 wt%沥青。混合物被收集并加入到热压机的模具腔(尺寸大致为 23 x 20 cm)中，如图 1 所示。最高约 140 kg/cm²的压力施加在压机中的混合物上。混合物被压缩致密后，约 1000 ~ 2000 安培的电流(功率输入为约 30 ~ 60 kW/kg)经混物流过。混合物在此温度和压力条件下保持约 5 ~ 10 min。混合物的温度达到 800 ~ 900 °C。该热压方法使纤维/基质混合物在比传统方法短得多的时间内发生碳化和致密化。原封压制的材料(预浸料坯)具有约 1.6 g/cm³的碳化密度。预浸料坯接受 2 个沥青浸渍循环处理，每次以后接着进行碳化，从而使材料致密化。最后，预浸料坯进行石墨化，到约 3200 °C 的温度，从而获得密度约 1.75 g/cm³的产品。

实例 2:通过前体材料的热混合制造碳/碳复合材料

[00082]来自实例 1 的各种不同批次中间相沥青基碳纤维与研磨沥青在大约 200 °C 的温度在 Sigma-式掺混机和类似型号的混合机中热混合约 30 ~ 45 min。纤维与沥青基质材料的比例是 50 ~ 80 wt%纤维:20 ~ 50 wt%沥青。热混合期间，基质材料均匀地涂布在纤维上。混合物被收集并加入到热压机的模具腔中，然后如同实例 1 所述那样加热和加压。替代地，将混合物放在分开的模具中压实，达到约 0.5 ~ 1.0 g/cm³的密度，然后再热压。

[00083]最高约 140 kg/cm²的压力施加在热压机中的混合物上。混合物被压制致密后，高达 1500 ~ 2000 安培的电流(功率输入为约 45 ~ 60 kW/kg)经混物流过。混合物在此温度和压力条件下保持约 5 ~ 10 min。混合物的温度达到 800 ~ 900 °C。该热压方法使纤维/基质混合物在比传统方法短得多的时间内碳化和致密化。原封压制的材料(预浸料坯)具有约 1.4 ~ 1.65 g/cm³的碳化密度。预浸料坯接受 2 个沥青浸渍循环处理，每次以后接着进行碳化，从而使材料致密化。最后，预浸料

坯进行石墨化，达到约 3200℃ 的温度，从而获得密度约 1.70 ~ 1.75 g/cm³ 的产品。

[00084]表 1 显示由各种纤维和沥青组合物获得的原封压缩密度 (即，渗入和石墨化之前的)。

表 1

碳纤维 (wt %)	沥青粘结剂 (wt %)	原压制密度 (g/cc)
75	25	1.61
65	35	1.56
55	45	1.37
45	55	*

* 热压后砖块龟裂。

[00085]正如从表 1 看到的，原封压制的密度随着沥青粘结剂浓度的增加而降低。于是，对于要求高原封压缩密度的场合，优选将沥青粘结剂浓度维持在低于约 40 ~ 45% 的水平。

[00086]原封压缩密度为约 1.55 ~ 1.65 g/cm³ 的原封压制复合材料的样品接受 2 个浸渍/碳化循环的处理。在每一次浸渍步骤中，将石油沥青浸渍到复合材料中。待渗入的样品首先在约 250℃ 的温度加热 6 ~ 8 h，随后放入到已预热到至少 200℃ 的压力容器中。抽真空 4-6 小时，然后隔离真空泵，并向压力容器中引入液态沥青。氮气以 100 psig 的压力引入到容器中，样品以液态沥青浸渍达 10 ~ 12 h。随后从容器中放掉压力，除掉多余液态沥青之后取出浸渍的复合材料样品。

[00087]随后，浸渍的复合材料通过在炉子中加热到约 800 ~ 900℃ 的温度，其中采用 10℃/h 的加热速率，而碳化。该温度维持约 2 ~ 3 h。切断电源，让复合材料在 2 ~ 3 日内从约 900℃ 冷却至约 100℃。随后，重复该浸渍和碳化步骤。然后，碳化的复合材料在感应炉中通过以 300℃/h 的加热速率将材料加热至 3000℃ 的温度实现石墨化。该最终温度 3000℃ 维持约 1 h。对石墨化复合材料的测试得到下列结果：

石墨化的最终密度:1.75 ~ 1.82 g/cm³

挠曲强度:约 50 MPa

杨氏模量:约 35 GPa

压缩强度:约 60 MPa

导热率:约 75 W/m · K

电导率:约 9 ~ 10 $\mu\Omega\text{-m}$

5 实例 3:通过前体材料的热混合制造碳化硅/碳复合材料
直接加入固体碳化硅

[00088]平均粒度为约 10 ~ 20 μm 来自 AlfaAesar 公司的碳化硅粉末的共混物与切断的中间相沥青碳纤维和 170 $^{\circ}\text{C}$ SP 煤焦油沥青的混合物通过在约 220 $^{\circ}\text{C}$ 搅拌进行掺混。中间相沥青碳纤维为约 1/4-英寸长,
 10 由三菱化学公司供应。制成如下面表 3-1 所载共混物组合物:

表 3-1

	1	2	3	4
碳纤维	77%	69%	69%	62.5%
基质	19.2%	27.6%	17.2%	25%
SiC	3.8%	3.4%	13.8%	12.5%

[00089]该共混物经热压制成尺寸为 23 cm x 23 cm 的 3 cm 厚碳化
 15 复合材料。从压制的复合材料测定得到的密度值是:(1)=1.52, (2)=1.53,
 (3)=1.55, 和(4)=1.55 g/cc。复合材料以石油沥青浸渍, 随后再烘烤至
 900 $^{\circ}\text{C}$, 并重复该浸渍和再烘烤的步骤。2 个浸渍/再烘烤循环以后,
 复合材料通过加热至约 2500 $^{\circ}\text{C}$ 进行石墨化。复合材料的最终密度
 是:1.72 g/cc, 对于(1)和(2)而言;和 1.75 g/cc 对于(3)和(4)而言。最终复
 20 合材料分别包含约 4 和 16%均匀分布在整個复合材料中的碳化硅。

[00090]又, 按照实例 3 那样采用 10 份碳化硅粉末:25 份 170 $^{\circ}\text{C}$ SP
 沥青:65 份切断的中间相沥青碳纤维的共混物生产另一些复合材料。
 一个复合材料的人造制品接受一次石油沥青浸渍(“1 PI”), 随后再
 烘烤和石墨化处理, 而第二个复合材料样品接受 2 次沥青浸渍/再烘烤
 25 循环(“2PI”)随后石墨化处理。1 PI 复合材料的最终密度是 1.67 g/cc,
 而 2 PI 材料的是 1.73 g/cc。

碳化硅/C/C 复合材料的摩擦试验

[00091]这两种复合材料接受采用雕镂(Chase)试验的摩擦试验。雕镂干摩擦试验机描述在 Greening Testing Laboratories 公司(底特律, 密歇根)的网站中, 该公司曾做过该试验。如图 3 所示, 2 PI 的碳化硅碳/碳复合材料(“SiC/C/C”)的试验结果与同样方法但未加碳化硅(参见实例 6)的碳/碳(“C/C”)复合材料的做了比较。不加 SiC 的, 摩擦系数在低温时低, ~0.1, 在 100°C, 或更低, 并且在整个试验过程中一直低于加入摩擦添加剂的复合材料, 尽管不加摩擦添加剂的复合材料的摩擦表现的确随着温度的提高而改善。就 SiC/C/C 复合材料而言, 摩擦系数在低温仍保持很高, 为约 0.3, 并在高温上升到超过 0.4。该摩擦行为接近赛车中使用的市售碳/金属制动材料的。

实例 4:通过前体材料的热混合制造碳化硅碳/碳复合材料
加入二氧化硅, 随后热转化为碳化硅

[00092]压制热压复合材料按如下制造:将 10 份二氧化硅粉末(~2 μm, 由 Alfa Aesar 公司供应)加入到 25 份沥青粘结剂 175 SP 和 65 份纤维中。随后, 该复合材料以石油沥青浸渍一次, 并再烘烤至约 900°C。再烘烤后的密度是 1.65 g/cc。然后, 浸渍的复合材料热处理至最高~1750°C, 并在此温度保持约 5 h 以借助与复合材料中的碳起反应实现二氧化硅到碳化硅的转化。随后将复合材料加热到约 2500°C, 并在此温度保持以实现石墨化。复合材料的最终密度是 1.46 g/cc。密度的下降是由于二氧化硅转化为碳化硅导致碳的损失所致。复合材料的显微镜观察表明, 复合材料中基本上全部二氧化硅都已转化为碳化硅, 在复合材料中留下约 7%的碳化硅。

实例 5:通过以胶态二氧化硅浸渍随后热转化为碳化硅制造碳化硅
碳/碳复合材料

[00093]采用 33%煤焦油沥青粘结剂和 67%中间相沥青碳纤维制备的碳/碳复合材料以二氧化硅颗粒在水中的胶态悬浮体浸渍。不含其它添加剂的原封压制复合材料的密度, 在压制步骤中在 900°C 热处理以后, 为约 1.54 g/cc。二氧化硅由 Alfa Aesar 公司以 30%0.01 μm 颗粒的水悬浮体形式供应。浸渍是这样实施的:在 25°C 对复合材料抽至约 0.4 mm 的真空。隔离真空泵并且在隔离后, 引入二氧化硅在水中的分散体, 然后让压力平衡至 760 mm。随后, 复合材料在真空烘箱内通过慢慢加热以赶出水分而干燥。在烘箱内的最终压力为约 0.1

mm, 最终温度为约 175℃。二氧化硅的重量浸渍量(渗入量或增重)经测定为约 4.5%。

[00094]一个复合材料样品接受以二氧化硅分散体的第二浸渍处理, 并在赶出水分之后, 测定得到二氧化硅总浸渍量为约 7.5%。随后, 这两种复合材料加热至 1750℃并在此温度保持 5 h 以实施向碳化硅的转化。随后, 复合材料加热至 2500℃, 保持 1 h 以实现石墨化。最终复合材料密度经测定, 对于一次浸渍的复合材料是 1.50 g/cc, 而 2 次浸渍的复合材料是 1.47 g/cc。显微镜观察证实发生了二氧化硅向碳化硅的转化。

10 实例 6:原封压制复合材料以酚醛树脂浸渍

[00095]采用由 85%碳纤维和 15%155 SP 煤焦油沥青粘结剂组成的混合物制备的原封压制碳/碳砖块, 以稀酚醛树脂浸渍。在处理期间, 该 C/C 达到了近似 900℃的最终温度。未处理复合材料的密度经测定是 1.52 g/cc。

15 [00096]树脂浸渍液是通过将可熔酚醛树脂溶解按照 1:1 的重量比溶解在糠醛溶剂中制备的。稀释将树脂的粘度从 ~500 cp 降低到室温下大于约 100 cp 的数值。

[00097] 浸渍是这样实施的:对复合材料抽至约 0.4 mm 的真空。随后引入树脂/糠醛共混物并让压力平衡至 760 mm。随后, 通过将浸渍的复合材料在真空烘箱内加热至 250℃使树脂固化。固化后, 复合材料浸渍上了 6.5 wt%并且复合材料密度增加至 1.62 g/cc。

[00098]随后, 复合材料在 900℃下热处理以便使酚醛树脂转化为碳。达到的最终密度是 1.58 g/cc, 表明比原来成形的材料高出 0.06。

浸渍的 C/C 复合材料的摩擦试验

25 [00099]如同在实例 3 所述, 采用 75%碳纤维和 25%170SP 煤焦油沥青制备的碳/碳复合材料以沥青浸渍 2 次, 随后石墨化。密度约 1.70 g/cc 的复合材料采用 Chase 试验进行摩擦试验。该复合材料表现出在小于约 100℃的低温下的 0.1 的低摩擦系数, 但随着温度升高而增加到在约 400℃的到约 0.25 的数值。该试验结果与不含摩擦添加剂的复合材料对比地表示在图 3 中。该复合材料在抵住铸铁零件进行摩擦试验时耐受住整个温度范围的考验。另外, 该复合材料未显示传统酚醛树脂粘合的摩擦材料通常表现出的那样随温度升高摩擦衰退或损失。

实例 7:以酚醛树脂进行的后石墨浸渍

[000100]原封压制复合材料采用实例 6 的组合物制备。一个碳/碳复合材料块加热至约 3000℃以实现石墨化。第二个复合材料块进行沥青浸渍,随后在 900℃再烘烤并石墨化。这两个复合材料,随后以在实例 6 中使用的稀释的酚醛树脂浸渍并在 250℃热处理以使树脂固化。

[000101]该初始密度 1.54 g/cc 的非沥青浸渍复合材料吸入(=浸渍上)7.7%树脂(固化后),而经过一次沥青浸渍并且烘烤密度为 1.70 g/cc 的复合材料则吸入 5.2 wt%固化的树脂。浸渍并固化后,复合材料能轻易地机加工成为厚度约 250 μm 的薄条。这乃是非-处理组分浸渍的复合材料做不到的。

[000102]在按照实例 7 成形的复合材料的侵蚀试验中,酚醛树脂处理的复合材料的磨耗速度经测定为约 3.5 wt%,当抵住铸铁盘试验约 90 min 时。相比之下,用同样方法但未用酚醛树脂处理所制备的碳/碳复合材料则具有约 13.9%非常高的磨耗速率,当抵住铸铁盘摩擦试验约 90 min 时。

[000103]用于进行侵蚀试验的仪器是摩擦评估筛选试验(FAST)机。FAST 机和该试验的描述可见诸于 Link Testing Laboratories 的网页 <http://www.linktestlab.com>。实际试验是由在 Carbondale, IL 的南伊利诺斯大学高级摩擦研究中心完成的。

实例 8:用未稀释的酚醛树脂浸渍

[0000104]为了增加复合材料的酚醛树脂含量,采用未稀释的上面实例中使用的酚醛树脂实施浸渍。采用 75%纤维和 25%170SP 沥青的共混物制备碳/碳复合材料人造制品 7.5 x 10 cm。

[000105]热压以后,复合材料在近似 2600℃的石墨化温度进行热处理。石墨化的复合材料的密度经测定是 1.31 g/cc。随后,该复合材料用较高粘度液态可熔酚醛树脂而不使用稀释剂,进行浸渍。该纯树脂的粘度为约 100 cP。尽管粘度较高,该复合材料仍达到约 35 wt%的总浸渍量的透彻浸渍。如此浸渍的复合材料样品随后分别在 208 和 282℃的温度进行固化。在 208℃固化的复合材料的最终密度经测定为约 1.61 g/cc,而 282℃固化的复合材料的密度为约 1.58 g/cc。该接近 0.30 g/cc 的密度提高要比以前的实例中达到的大得多。

实例 9:用呋喃树脂浸渍

[000106]按照实例 8 制备的石墨化复合材料以含 10%的 50%氯化锌水溶液的糠醇共混物进行浸渍。该密度 1.42 g/cc 的石墨化复合材料吸入了约 16.2 wt%浸渍剂，在 280℃固化以便使树脂固化后，该密度在浸渍和固化后提高到 1.65 g/cc。

5 [000107]上面，已结合优选实施方案做了描述。显然，任何人在研读和理解了前面的详细描述之后将可想到各种修改和变换。本发明旨在涵盖所有这些修改和变换，只要它们落在所附权利要求或其等同物的范围之内。

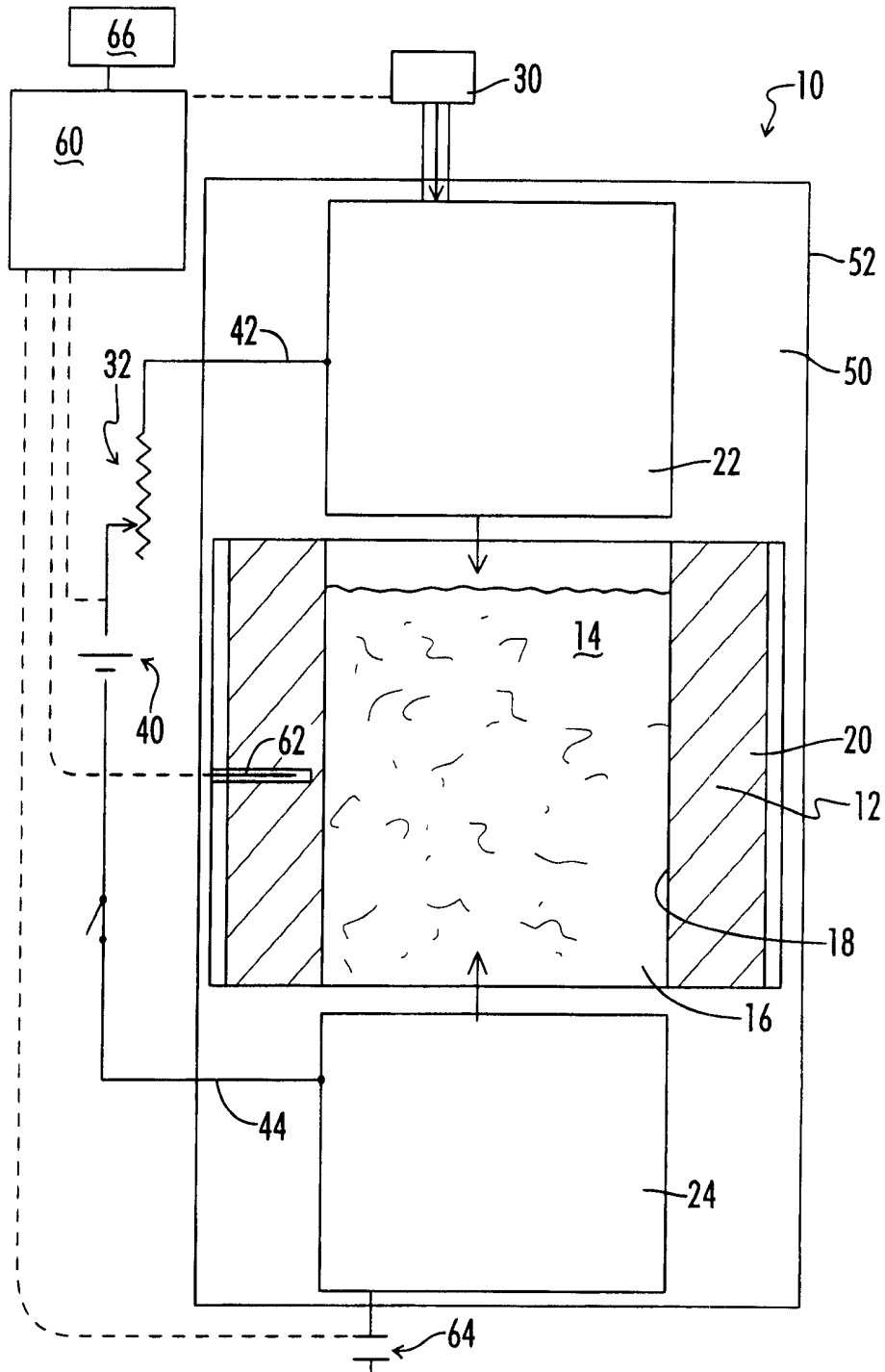


图 1

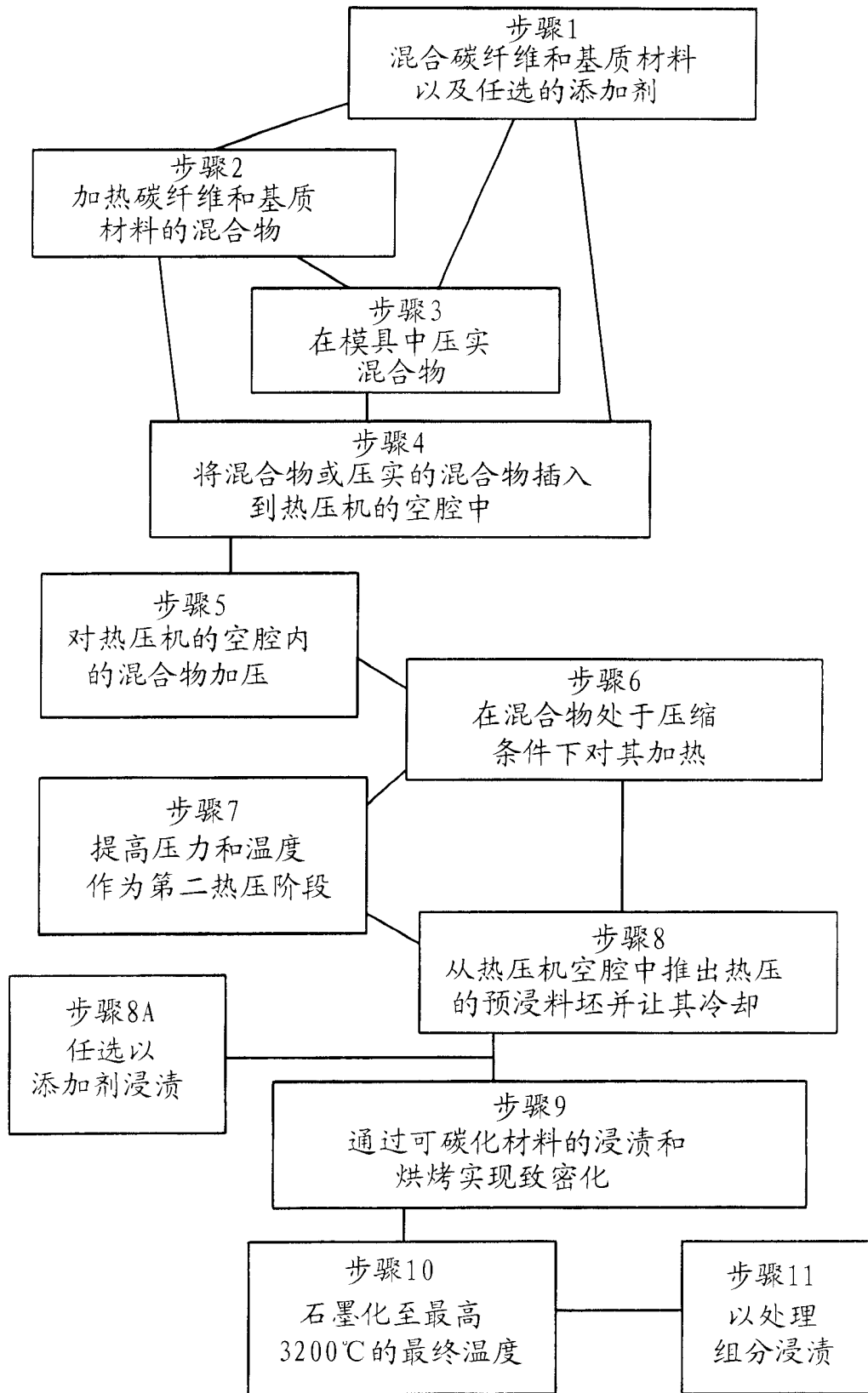


图 2

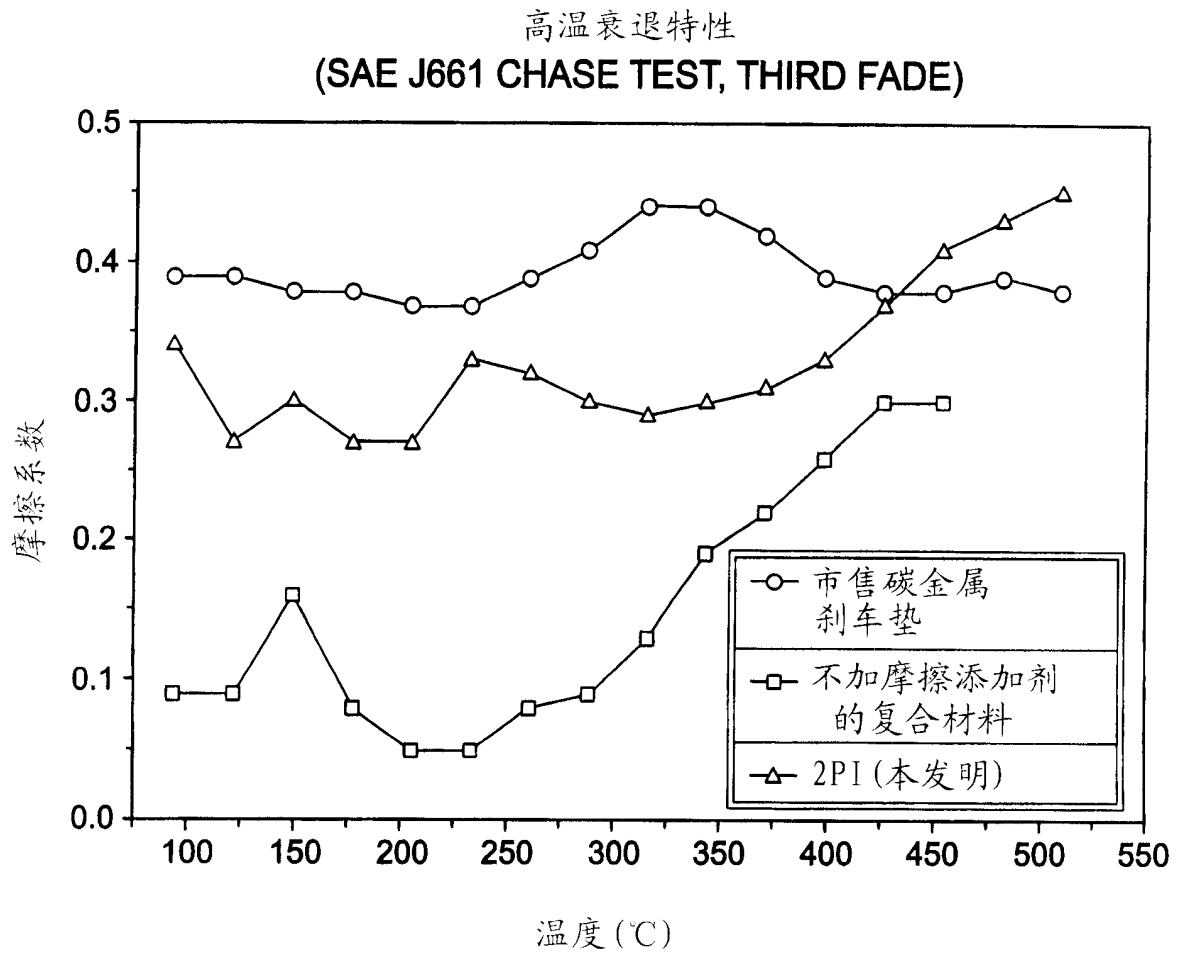


图 3