



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 116655397 B

(45) 授权公告日 2023.10.27

(21) 申请号 202310941177.0

(22) 申请日 2023.07.28

(65) 同一申请的已公布的文献号
申请公布号 CN 116655397 A

(43) 申请公布日 2023.08.29

(73) 专利权人 浙江德鸿碳纤维复合材料有限公司

地址 314100 浙江省嘉兴市嘉善县魏塘街道万盈路199号4号、5号厂房

(72) 发明人 谭俊文 李海波 甘晶晶 李小龙

(74) 专利代理机构 广州三环专利商标代理有限公司 44202

专利代理师 黄盼

(51) Int. Cl.

C04B 35/83 (2006.01)

C04B 35/532 (2006.01)

C04B 35/622 (2006.01)

C04B 35/84 (2006.01)

(56) 对比文件

CN 103097116 A, 2013.05.08

CN 103568385 A, 2014.02.12

CN 104945854 A, 2015.09.30

CN 105541365 A, 2016.05.04

CN 106747552 A, 2017.05.31

CN 108238809 A, 2018.07.03

CN 109809829 A, 2019.05.28

CN 110002888 A, 2019.07.12

CN 113831147 A, 2021.12.24

CN 110105077 A, 2019.08.09

JP H06305832 A, 1994.11.01

JP 2003212673 A, 2003.07.30

US 2003136502 A1, 2003.07.24

CN 101591178 A, 2009.12.02

JP H10167849 A, 1998.06.23

CN 115387148 A, 2022.11.25

CN 115572174 A, 2023.01.06

CN 115259881 A, 2022.11.01

CN 111908936 A, 2020.11.10

审查员 龚希珂

权利要求书2页 说明书12页 附图2页

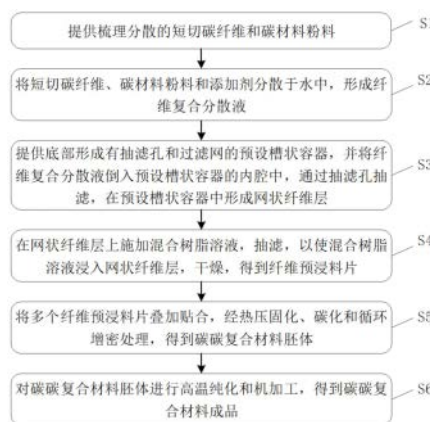
(54) 发明名称

一种基于短碳纤维的碳/碳复合材料及其制备方法

(57) 摘要

本申请涉及碳材料技术领域,特别涉及一种基于短碳纤维的碳/碳复合材料及其制备方法,包括:提供梳理分散的短切碳纤维和碳材料粉料;将短切碳纤维、碳材料粉料和添加剂分散于水中,形成纤维复合分散液;提供底部形成有抽滤孔和过滤网的预设槽状容器,并将纤维复合分散液倒入预设槽状容器的内腔中,通过抽滤孔抽滤,在预设槽状容器中形成网状纤维层;在网状纤维层上施加混合树脂溶液,抽滤,以使混合树脂溶液浸入网状纤维层,干燥,得到纤维预浸料片;将多个纤维预浸料片叠加贴合,经热压固化、碳化和循环增密处理,得到碳/碳复合材料胚体;对碳/碳复合材料胚体进行高温纯化和机加工,得到碳/碳复合材料成品。

经高温纯化和机加工后得到碳/碳复合材料成品。本申请有效提升材料力学性能和密度均匀性。



CN 116655397 B

1. 一种基于短碳纤维的碳/碳复合材料制备方法,其特征在于,所述制备方法包括:
 - S1,提供梳理分散的短切碳纤维和碳材料粉料;
 - S2,将所述短切碳纤维、所述碳材料粉料和添加剂分散于水中,形成纤维复合分散液;
 - S3,提供底部形成有抽滤孔和过滤网的预设槽状容器,并将所述纤维复合分散液倒入所述预设槽状容器的内腔中,通过所述抽滤孔抽滤,在所述预设槽状容器中形成网状纤维层;
 - S4,在所述网状纤维层上施加混合树脂溶液,抽滤,以使所述混合树脂溶液浸入所述网状纤维层,干燥,得到纤维预浸料片;
 - S5,将多个所述纤维预浸料片叠加贴合,经热压固化、碳化和循环浸渍增密处理,得到碳/碳复合材料胚体;
 - S6,对所述碳/碳复合材料胚体进行高温纯化和机加工,得到碳/碳复合材料成品,所述碳/碳复合材料成品的密度 $\geq 1.5\text{g}/\text{cm}^3$;所述将多个所述纤维预浸料片叠加贴合包括:

在所述纤维预浸料片表面涂布所述混合树脂溶液,置于模具中,然后叠层另一所述纤维预浸料片,重复涂布所述混合树脂溶液和叠层所述纤维预浸料片的步骤,至所述模具中的纤维预浸料片达到目标层数,得到叠层贴合的纤维预浸料片。
2. 根据权利要求1中所述的制备方法,其特征在于,所述制备方法满足下述特征中的至少之一:

所述S3中抽滤过程中采用的抽滤真空泵的真空压力为20-80KPa,抽滤气量为 $50-280\text{m}^3/\text{h}$;

所述S4中抽滤过程中采用的抽滤真空泵的真空压力为10-60KPa,抽滤气量为 $80-400\text{m}^3/\text{h}$ 。
3. 根据权利要求1中所述的制备方法,其特征在于,所述纤维预浸料片上所述混合树脂溶液的涂布面密度为 $100-1000\text{g}/\text{m}^2$;

所述叠层贴合的纤维预浸料片的密度为 $0.2-1.0\text{g}/\text{cm}^3$ 。
4. 根据权利要求1中所述的制备方法,其特征在于,所述循环浸渍增密处理包括:

将经热压固化和碳化后的碳/碳成型材料反复进行树脂浸渍和碳化处理,至所述碳/碳成型材料达到预设密度,得到所述碳/碳复合材料胚体;

所述预设密度为 $1.5\text{g}/\text{cm}^3$ 以上;所述树脂浸渍的浸渍压力为10-15MPa。
5. 根据权利要求1-4中任一项所述的制备方法,其特征在于,所述制备方法满足下述特征中的至少之一:

分散的短切碳纤维呈毛丝状,所述短切碳纤维的长度为20-70mm;

所述网状纤维层的厚度为0.5-8mm;

所述网状纤维层的纤维面密度为 $30-250\text{g}/\text{m}^2$ 。
6. 根据权利要求1-4中任一项所述的制备方法,其特征在于,所述碳材料粉料满足下述特征中的至少之一:

所述碳材料粉料包括石墨粉、碳粉、碳化硅粉中的一种或多种;

所述碳材料粉料的粒径小于等于 $20\mu\text{m}$ 。
7. 根据权利要求1-4中任一项所述的制备方法,其特征在于,所述添加剂包括分散剂和

水性酚醛树脂,所述分散剂为羟丙基甲基纤维素、羟乙基甲基纤维素、聚乙二醇中的一种或多种。

8. 根据权利要求7所述的制备方法,其特征在于,
所述短切碳纤维与碳材料粉料间的质量比为4:1~20:1;
所述短切碳纤维与水间的质量比为1:10~1:100;
所述分散剂与水间的质量比为1:50~1:250;
所述水性酚醛树脂与水间的质量比为1:4~1:50。

9. 根据权利要求1-4中任一项所述的制备方法,其特征在于,所述混合树脂溶液包括苯并噁嗪树脂、酚醛树脂、糠醇溶剂和脱泡剂;

所述混合树脂溶液满足下述特征中的至少之一:

所述苯并噁嗪树脂为BPA型苯并噁嗪树脂、BPF型苯并噁嗪树脂和MDA型苯并噁嗪树脂中的一种或多种;

所述酚醛树脂为PF8402、PF8218、PF9501、PF9502中的一种或多种;

所述苯并噁嗪树脂与所述酚醛树脂间的质量比为1:0.3~1:5;

所述脱泡剂为聚合物型脱泡剂,所述脱泡剂不含有机硅;

所述脱泡剂在所述混合树脂溶液中的质量占比为0.1-0.7%;

所述混合树脂溶液的粘度为300~2000MPa·s。

10. 一种基于短碳纤维的碳/碳复合材料,其特征在于,所述碳/碳复合材料采用如权利要求1-9中任一项所述的制备方法制得。

一种基于短碳纤维的碳/碳复合材料及其制备方法

技术领域

[0001] 本申请涉及碳材料技术领域,特别涉及一种基于短碳纤维的碳/碳复合材料及其制备方法。

背景技术

[0002] 碳/碳复合材料是碳纤维增强的碳基体复合材料,具有低密度、高比模、高比强、耐高温、耐腐蚀、热膨胀系数小、生物相容性好等一系列优异性能,广泛应用于光伏热场、真空高温炉、航空航天等领域。目前的碳/碳复合材料主要通过碳纤维束针刺成型的预制体或碳纤维布预浸料叠层成型的预制体进行增密制得,针刺预制体内部存在许多大小不一的孔隙,在增密过程中易出现表层孔隙先填充,而内部细小孔隙难以填充密实的问题,从而造成成品的密度均匀性差,影响性;后一种预制体形成的材料成品拉伸强度较高,但层间结合性差,在使用过程中易出现分层问题。

发明内容

[0003] 针对现有技术的上述问题,本申请提供一种基于短碳纤维的碳/碳复合材料及其制备方法,能够有效提升材料力学性能,具体技术方案如下:

[0004] 一方面,本申请提供一种基于短碳纤维的碳/碳复合材料制备方法,制备方法包括:

[0005] S1,提供梳理分散的短切碳纤维和碳材料粉料;

[0006] S2,将短切碳纤维、碳材料粉料和添加剂分散于水中,形成纤维复合分散液;

[0007] S3,提供底部形成有抽滤孔和过滤网的预设槽状容器,并将纤维复合分散液倒入预设槽状容器的内腔中,通过抽滤孔抽滤,在预设槽状容器中形成网状纤维层;

[0008] S4,在网状纤维层上施加混合树脂溶液,抽滤,以使混合树脂溶液浸入网状纤维层,干燥,得到纤维预浸料片;

[0009] S5,将多个纤维预浸料片叠加贴合,经热压固化、碳化和循环增密处理,得到碳/碳复合材料胚体;

[0010] S6,对碳/碳复合材料胚体进行高温纯化和机加工,得到碳/碳复合材料成品。

[0011] 可能的实施方式中,S3中抽滤过程中采用的抽滤真空泵的真空压力为20-80KPa,抽滤气量为50-280m³/h。

[0012] 可能的实施方式中,S4中抽滤过程中采用的抽滤真空泵的真空压力为10-60KPa,抽滤气量为80-400m³/h。

[0013] 可能的实施方式中,将多个纤维预浸料片叠加贴合包括:

[0014] 在纤维预浸料片表面涂布混合树脂溶液,置于模具中,然后叠层另一纤维预浸料片,重复涂布混合树脂溶液和叠层纤维预浸料片的步骤,至模具中的纤维预浸料片达到目标层数,得到叠层贴合的纤维预浸料片;

[0015] 纤维预浸料片上混合树脂溶液的涂布面密度为100-1000g/m²;

- [0016] 叠层贴合的纤维预浸料片的密度为 $0.2-1.0\text{g}/\text{cm}^3$ 。
- [0017] 可能的实施方式中,循环增密处理包括:
- [0018] 将经热压固化和碳化后的碳/碳成型材料反复进行树脂浸渍和碳化处理,至碳/碳成型材料达到预设密度,得到碳/碳复合材料胚体;
- [0019] 预设密度为 $1.15\text{g}/\text{cm}^3$ 以上;树脂浸渍的浸渍压力为 $10-15\text{MPa}$ 。
- [0020] 可能的实施方式中,分散的短切碳纤维呈毛丝状,短切碳纤维的长度为 $20-70\text{mm}$ 。
- [0021] 可能的实施方式中,所述网状纤维层的厚度为 $0.5-8\text{mm}$ 。
- [0022] 可能的实施方式中,网状纤维层的纤维面密度为 $30-250\text{g}/\text{m}^2$ 。
- [0023] 可能的实施方式中,碳材料粉料包括石墨粉、碳粉、碳化硅粉中的一种或多种。
- [0024] 可能的实施方式中,碳材料粉料的粒径小于等于 $20\mu\text{m}$ 。
- [0025] 可能的实施方式中,添加剂包括分散剂和水性酚醛树脂,分散剂为羟丙基甲基纤维素、羟乙基甲基纤维素、聚乙二醇中的一种或多种。
- [0026] 可能的实施方式中,短切碳纤维与碳材料粉料间的质量比为 $4:1\sim 20:1$ 。
- [0027] 可能的实施方式中,短切碳纤维与水间的质量比为 $1:10\sim 100$ 。
- [0028] 可能的实施方式中,分散剂与水间的质量比为 $1:50\sim 1:250$ 。
- [0029] 可能的实施方式中,水性酚醛树脂与水间的质量比为 $1:4\sim 1:50$ 。
- [0030] 可能的实施方式中,混合树脂溶液包括苯并噁嗪树脂、酚醛树脂、糠醇溶剂和脱泡剂。
- [0031] 可能的实施方式中,苯并噁嗪树脂为BPA型苯并噁嗪树脂、BPF型苯并噁嗪树脂和MDA型苯并噁嗪树脂中的一种或多种。
- [0032] 可能的实施方式中,酚醛树脂为PF8402、PF8218、PF9501、PF9502中的一种或多种。
- [0033] 可能的实施方式中,苯并噁嗪树脂与酚醛树脂间的质量比为 $1:0.3\sim 1:5$ 。
- [0034] 可能的实施方式中,脱泡剂为聚合物型脱泡剂,脱泡剂不含有机硅。
- [0035] 可能的实施方式中,脱泡剂包括BYK-066N和BYK-054型号脱泡剂中的一种或两种的混合。
- [0036] 可能的实施方式中,脱泡剂在混合树脂溶液中的质量占比为 $0.1-0.7\%$ 。
- [0037] 可能的实施方式中,混合树脂溶液的粘度为 $300\sim 2000\text{MPa}\cdot\text{s}$ 。
- [0038] 可能的实施方式中,碳化处理的碳化温度为 $650-950^\circ\text{C}$ 。
- [0039] 可能的实施方式中,高温纯化处理的纯化温度为 $1800-2400^\circ\text{C}$ 。
- [0040] 可能的实施方式中,S4中干燥处理的干燥温度为 $60\sim 90^\circ\text{C}$,干燥时为长 $1\sim 3\text{h}$ 。
- [0041] 可能的实施方式中,热压固化的固化温度为 $180-210^\circ\text{C}$,保温 $2-4\text{h}$,热压压力从 1MPa 逐渐升压至预设压力保压,预设压力为 $10-12\text{MPa}$ 。
- [0042] 可能的实施方式中,碳/碳复合材料成品的密度 $\geq 1.5\text{g}/\text{cm}^3$,碳/碳复合材料成品的弯曲强度 $\geq 165\text{MPa}$,碳/碳复合材料成品的层间剪切强度 $\geq 10\text{MPa}$ 。
- [0043] 另一方面,本申请提供一种基于短碳纤维的碳/碳复合材料,碳/碳复合材料采用上述的基于短碳纤维的碳/碳复合材料制备方法制得。
- [0044] 另一方面,本申请提供一种如上的基于短碳纤维的碳/碳复合材料的应用,碳/碳复合材料用作为导热材料、导电材料、支撑件材料或容器材料。
- [0045] 基于上述技术方案,本申请至少具有以下有益效果:

[0046] 本申请的技术方案将梳理分散的短切碳纤维、碳材料粉料和添加剂分散于水中，形成纤维复合分散液；并将纤维复合分散液倒入底部形成有抽滤孔和过滤网的预设槽状容器中，通过抽滤孔抽滤，所形成的网状纤维层中碳纤维分布均匀，短切碳纤维间形成搭接结构，便于受力时纤维间的力传递，有利于提升成品的各向强度，优化材料力学性能，并且形成大小分布均匀的网孔，有利于后续的浸润和增密；然后在网状纤维层上施加混合树脂溶液，抽滤，干燥，得到纤维预浸料片，通过将多个纤维预浸料片叠加贴合，经热压固化、碳化和循环增密处理后，得到碳/碳复合材料胚体，进而对碳/碳复合材料胚体进行高温纯化和机加工，得到碳/碳复合材料成品。该方法能够使混合树脂溶液浸入网状纤维层，从而完全浸润毛丝状的短切碳纤维，形成良好的碳纤维和树脂结合界面，实现初步增密的同时，改善纤维预浸料片中异质结合强度和密度均一性，改善成品力学性能，结合前述均匀分布的网孔结构，使增密过程可以采用液相浸渍方式，降低成本且提升成品的密度均一性，能够有效避免气相增密过程中表面孔隙堵塞所造成的内部孔隙难以填充等问题；而且多孔纤维预浸料片的层中和层间均浸入树脂溶液，由树脂溶液在厚度方向上贯穿性的均匀连接，保证了材料的层间剪切强度，进而提升产品的层间剪切强度，降低分层概率，同时也提高了材料的均匀性。

附图说明

[0047] 为了更清楚地说明本申请的技术方案，下面将对实施例或现有技术描述中所需要使用的附图作简单的介绍。显而易见地，下面描述中的附图仅仅是本申请的一些实施例，对于本领域普通技术人员来讲，在不付出创造性劳动的前提下，还可以根据这些附图获得其它附图。

[0048] 图1是本申请实施例提供的一种基于短碳纤维的碳/碳复合材料制备方法的流程图示意图；

[0049] 图2是本申请实施例提供的一种基于短碳纤维的碳/碳复合材料板的局部照片。

具体实施方式

[0050] 下面将结合本申请实施例中的附图，对本申请实施例中的技术方案进行清楚、完整地描述，显然，所描述的实施例仅仅是本申请一部分实施例，而不是全部的实施例。基于本申请中的实施例，本领域普通技术人员在没有做出创造性劳动的前提下所获得的所有其他实施例，都属于本申请保护的范围。

[0051] 对于以下定义的术语，除非在权利要求书或本说明书中的其他地方给出一个不同的定义，否则应当应用这些定义。所有数值无论是否被明确指示，在此均被定义为由术语“约”修饰。术语“约”大体上是指一个数值范围，本领域的普通技术人员将该数值范围视为等同于所陈述的值以产生实质上相同的性质、功能、结果等。由一个低值和一个高值指示的一个数值范围被定义为包括该数值范围内包括的所有数值以及该数值范围内包括的所有子范围。

[0052] 需要说明的是，本申请的说明书和权利要求书及上述附图中的术语“第一”、“第二”等是用于区别类似的对象，而不必用于描述特定的顺序或先后次序。应该理解这样使用的数据在适当情况下可以互换，以便这里描述的本申请的实施例能够以除了在这里图示或

描述的那些以外的顺序实施。此外，术语“包括”和“具有”以及他们的任何变形，意图在于覆盖不排他的包含。

[0053] 传统的碳/碳复合材料主要有两种，一种是将碳纤维束编织成碳布和网胎后针刺结合成预制体后再进行增密处理，另一种是将碳纤维束编织成碳布后，预浸料成型，再进行增密处理。对于针刺预制体工艺的碳/碳复合材料，内部有许多大小不一的孔隙，在增密过程中很容易表层孔隙先填充，导致内部细小孔隙难以填充密实，从而造成密度均匀性较差，对性能有一定的影响，尤其是液相增密工艺的产品更是如此。2D碳布层叠板材拉伸强度高，但使用过程中容易出现碳布层间的分层。另外，传统碳/碳复合材料中增强作用的碳纤维束，一般为3K-24K的丝束编织成布，一束纤维就包含3K-24K根碳丝，且纤维束表面一般包覆有树脂胶液，丝束内部间隙很小，用液相法液相介质很难完全浸润到丝束内部，完全浸润、覆盖所有纤维表面，因而碳纤维和树脂碳的界面结合较差，影响其最终的综合力学性能，而且加工后纤维束处容易粗糙、起毛。鉴于此，本申请提供一种改进方案，以解决上述问题中的至少其一。

[0054] 以下结合图1介绍本申请实施例提供的一种基于短碳纤维的碳/碳复合材料制备方法，包括下述步骤S1-S6：

[0055] S1，提供梳理分散的短切碳纤维和碳材料粉料。

[0056] 具体地，梳理分散的短切碳纤维呈毛丝状，可以通过梳理机对短切碳纤维束进行梳理分散。如此，通过分散纤维，使树脂能够完全浸润和覆盖几乎全部纤维表面，增加纤维与树脂间的浸润面积和浸润程度，使后续胚体中具有更完整的纤维和树脂碳的结合界面，进而提升成品弯曲强度和层间剪切强度，同时，避免纤维束加工中产生的粗糙和起毛问题，减少产品缺陷，提升材料产品表面的平整度和光滑度。

[0057] 一些实施例中，短切碳纤维的长度为20-70mm；短切碳纤维的长度上限可以为70mm，65mm，60mm等，长度下限可以为20mm，25mm，30mm等，短切碳纤维的长度还可以为40mm，50mm等，可以理解地，短切碳纤维的长度可以为上述范围内的任意点值，在此不做枚举。通过控制疏散至丝状的短切碳纤维长度至上述范围，使短切碳纤维长度适中且一致性高，确保后续形成的网状纤维层中碳纤维能够分散均匀，且抽滤后呈网状搭接，同时避免纤维过长在后续工艺中造成过度扭曲和弯折，以及避免纤维过短降低搭接强度和密度均匀性。

[0058] 一些实施例中，碳材料粉料包括石墨粉、碳粉、碳化硅粉中的一种或多种；通过设置碳材料粉料为上述材质，能够与短切碳纤维形成有效填充和结合，以便于形成密度均一且力学性能优异的碳/碳复合材料成品。

[0059] 一些实施例中，碳材料粉料的粒径小于等于20 μm ；优选地，碳材料粉料的粒径小于等于15 μm ；更为优选地，碳材料粉料的粒径小于等于10 μm 。通过控制碳材料粉料的粒径至上述范围，能够保证碳材料粉料在水溶液中的分散性和流动性，使纤维水液抽滤后碳粉料均匀分布在短切碳纤维材料中，有效提高材料密度，并具有一定的增强效果，避免粒径过大造成分布不均，以及避免粒径过小造成粉料被抽滤集中到材料底层甚至随液体流失。

[0060] S2，将短切碳纤维、碳材料粉料和添加剂分散于水中，形成纤维复合分散液。

[0061] 具体地，添加剂用于提升短切碳纤维和碳材料粉料在水中的分散性。一些实施例中，添加剂包括分散剂和水性酚醛树脂，分散剂为羟丙基甲基纤维素、羟乙基甲基纤维素、聚乙二醇中的一种或多种。通过加入上述分散剂，能够提高碳纤维和碳材料粉料在水中的

分散性能,纤维丝分散均匀,防止纤维团聚和粉料颗粒团聚,形成稳定的乳浊液,提升纤维复合分散液的浓度均一性,以便于确保后续网状纤维层的密度均一性。且采用溶解均匀的树脂溶液浸润纤维,效果更好,更容易获得良好的结合界面。此外,采用水性酚醛树脂作为添加剂,使得形成的网状纤维层在未干燥充分的情况下,也能够与混合树脂溶液中疏水的树脂成分形成良好浸润,提升纤维的浸润效果。

[0062] 一些实施例中,短切碳纤维与碳材料粉料间的质量比为4:1~20:1;具体地,短切碳纤维与碳材料粉料间的质量比上限可以为20:1,18:1,17:1,15:1,12:1等,短切碳纤维与碳材料粉料间的质量比下限可以为4:1,5:1,6:1,7:1,8:1等,该质量比还可以为上述范围内的任意点值,在此不做枚举。优选地,短切碳纤维与碳材料粉料间的质量比可以为6:1~10:1。通过控制上述质量比范围,能够确保碳纤维和基体碳间的适度重量和体积比例,进而保证产品的强度和密度。

[0063] 一些实施例中,短切碳纤维与水间的质量比为1:10~1:100;具体地,短切碳纤维与水间的质量比上限可以为1:10,1:15,1:20,1:30等,短切碳纤维与水间的质量比下限可以为1:100,1:90,1:80,1:70,1:60等,该质量比还可以为上述范围内的任意点值,如1:50,1:45,1:40等。优选地,短切碳纤维与水间的质量比可以优选为1:30~1:70。通过控制短切碳纤维至上述浓度配比,确保形成均匀网状的纤维层,同时使纤维层内的网孔尺寸较均一且连通,以便于后续的树脂浸入和浸渍增密,优化树脂浸润和增密效果,进而提升产品密度和密度均匀性。

[0064] 一些实施例中,分散剂与水间的质量比为1:50~1:250;具体地,分散剂与水间的质量比上限可以为1:50,1:70,1:90,1:100等,分散剂与水间的质量比下限可以为1:250,1:230,1:200,1:180等,该质量比还可以为上述范围内的任意点值,如1:130,1:150等。通过控制分散剂至上述浓度配比,确保碳纤维和粉料的良好分散,避免浓度过低造成分散不均和团聚,以避免浓度过高造成分散液絮凝和流动性差。

[0065] 一些实施例中,水性酚醛树脂与水间的质量比为1:4~1:50;具体地,水性酚醛树脂与水间的质量比上限可以为1:50,1:70,1:90,1:100等,水性酚醛树脂与水间的质量比下限可以为1:250,1:230,1:200,1:180等,该质量比还可以为上述范围内的任意点值,如1:130,1:150等。通过控制水性酚醛树脂至上述浓度配比,确保溶液粘度较低,便于分散,且保证后续水液抽滤后纤维表层能够包裹上一层薄薄的水性酚醛树脂层,保证后续S4混合树脂溶液对其拥有更好的浸润和填充效果。

[0066] S3,提供底部形成有抽滤孔和过滤网的预设槽状容器,并将纤维复合分散液倒入预设槽状容器的内腔中,通过抽滤孔抽滤,在预设槽状容器中形成网状纤维层。

[0067] 具体地,预设槽状容器的内腔形状和尺寸可以基于产品形状和尺寸需求设定,如可以为圆形、方形或者异形结构等。容器的内腔底部设置抽滤孔和置于抽滤孔上的网孔基底,网孔基底上铺设网纱,以作为过滤介质。网孔基底可以为硬质金属基底,提供刚性支撑。

[0068] 具体地,将纤维复合分散液倒入内腔中,通过简单低成本的抽滤方式形成均匀平铺的薄层网状纤维层,确保纤维层均匀度的同时降低工艺复杂度,提升制备效率。

[0069] 具体地,网状纤维层的厚度为0.5-8mm,优选为2.0-6mm。通过控制厚度至上述范围,有利于后续的混合胶液浸透和包覆。

[0070] 具体地,网状纤维层中网孔的单边或径向尺寸为0.1-3mm。通过形成上述尺寸的网

孔,有利于胶液浸透及留存,实现树脂填充。

[0071] 一些实施例中,网状纤维层的纤维面密度为30-250g/m²;具体地,网状纤维层的纤维面密度上限可以为250g/m²,240g/m²,230g/m²,220g/m²,210g/m²,200 g/m²,180 g/m²等,网状纤维层的纤维面密度下限可以为30g/m²,40g/m²,50g/m²,60g/m²,70g/m²等,网状纤维层的纤维面密度还可以为100 g/m²,120 g/m²,130 g/m²,150 g/m²或上述范围内的任意点值,在此不做枚举。优选地,网状纤维层的纤维面密度可以为60-200g/m²;更为优选地,网状纤维层的纤维面密度可以为90-180g/m²;如此,通过控制网状纤维层的纤维面密度至上述范围,确保网状纤维层具有足够的搭接强度,同时确保纤维层厚度适中,有利于后续的树脂浸润、纤维层堆叠和液相增密。

[0072] 一些实施例中,S3中抽滤过程中采用的抽滤真空泵的真空压力为20-80KPa,抽滤气量为50-280m³/h;通过控制上述抽滤参数,能够保证短碳纤维抽滤后呈平面搭接的均匀层堆积状,结构不会坍塌和且局部太会过密实,同时保证较高的抽滤效率。

[0073] S4,在网状纤维层上施加混合树脂溶液,抽滤,以使混合树脂溶液浸入网状纤维层,干燥,得到纤维预浸料片。

[0074] 相关技术中心一般采用3K-24K的碳纤维束进行编织和针刺,由于一束纤维就包含3K-24K根碳丝,彼此间间隙很小,并且由于纤维束表面的束胶阻挡,用低温的液相法很难对纤维和基体碳进行完全浸润、纤维表面的覆盖率很低,因而碳纤维和树脂碳的界面结合差,束胶层的残碳也很低,造成碳纤维表面和树脂碳界面结合存在空隙,影响力学性能,且加工后纤维束处容易粗糙、起毛,鉴于此,相关技术通常采用气相沉积增密方式,以通过气体渗透裂解,实现基体碳填充,并在高温下,如1000℃,使纤维束表面的束胶溶化,以对纤维束内部增密,但气相增密时长很长,条件需求苛刻,成本很高;而本申请的网状纤维层中的丝状短切碳纤维网状搭接,均匀填充碳纤维粉料等基体碳,通过向网状纤维层上浇灌配置好的混合树脂溶液,对短切碳纤维和其中的基体碳进行浸润,形成完整的纤维、树脂碳间的界面结合界面,以及基体碳与树脂碳间的混合浸润,有利于提升产品的弯曲强度和层间剪切强度,以及提升材料成品的表面光滑平整度,并且通过均匀的纤维丝分散和细小网孔,能够采用液相浸渍方式进行后续的增密,无需进行气相沉积,显著降低成本,提升制备效率。

[0075] 具体地,混合树脂溶液可以通过浇灌或喷淋方式施加至网状纤维层上。在施加混合树脂溶液过程中,通过抽滤促使混合树脂溶液浸透网状纤维层,提升浸润效率和浸润效果,使树脂溶液充分浸润至纤维表面,同时实现混合树脂溶液的回收。

[0076] 一些实施例中,S4中抽滤过程中采用的抽滤真空泵的真空压力为10-60KPa,抽滤气量为80-400m³/h;通过控制上述抽滤参数,能够保证混合胶液高效的均匀渗透和包覆碳纤维网层。

[0077] 具体地,可以将浸润好的网状纤维层置于烘箱中干燥处理,出去溶剂,得到纤维预浸料片。

[0078] 一些实施例中,上述干燥处理的干燥温度为60~90℃,干燥时为长1~3h。

[0079] 一些实施例中,混合树脂溶液包括苯并噁嗪树脂、酚醛树脂、糠醇溶剂和脱泡剂;采用包含苯并噁嗪树脂和酚醛树脂以及脱泡剂的特种树脂溶液浸润碳纤维毛丝,通过苯并噁嗪树脂确保树脂溶液中固含成分的固化零收缩,固化时无小分子挥发,最大程度保留树脂成分,具有优良的粘接强度,提高材料尺寸精度的同时,能提高材料的模量和强度。通过

酚醛树脂提高碳化后的残碳率,保证材料碳化后依然有较高的密度和良好的模量和强度。并且,通过脱泡剂尽量避免树脂溶液中的气泡产生,便于树脂溶液更好地浸润到碳纤维表面,从而形成良好的界面,保证强度,以及避免加工时丝束起毛。

[0080] 需要说明的是,这里采用的酚醛树脂为疏水性酚醛树脂。具体地,该酚醛树脂是醇溶性的高固含、高残碳的酚醛树脂。

[0081] 可选地,苯并噁嗪树脂为BPA型苯并噁嗪树脂、BPF型苯并噁嗪树脂和MDA型苯并噁嗪树脂中的一种或多种。

[0082] 可选地,酚醛树脂为PF8402、PF8218、PF9501、PF9502中的一种或多种。

[0083] 一些实施例中,苯并噁嗪树脂与酚醛树脂间的质量比为1:0.3~1:5;优选地,苯并噁嗪树脂与酚醛树脂间的质量比可以为1:0.5-1:3。具体地,苯并噁嗪树脂与酚醛树脂间的质量比下限可以为1:0.5,1:0.8,1:1,1:1.5等,上限可以为1:5,1:4,1:3,1:2等;通过设置苯并噁嗪树脂与酚醛树脂间质量比至上述范围,能够保证树脂固化时减少尺寸收缩和小分子挥发,保证固化后的树脂对碳纤维拥有优良的粘接效果和较高的密度即低孔隙,避免苯并噁嗪树脂含量过高造成混合树脂残碳过低,碳化后质量损失过大,以及避免含量过低造成粘接强度效果不够高和固化密度不够高。

[0084] 一些实施例中,脱泡剂为聚合物型脱泡剂,脱泡剂不含有机硅,避免高温下,硅和碳反应生成碳化硅。

[0085] 一些实施例中,脱泡剂包括BYK-066N和BYK-054型号(德国毕克化学公司)脱泡剂中的一种或两种的混合。

[0086] 一些实施例中,脱泡剂在混合树脂溶液中的质量占比为0.1-0.7%;通过控制上述脱泡剂浓度,能够尽量避免树脂溶液气泡。

[0087] 一些实施例中,混合树脂溶液的粘度为300~2000MPa·s;混合树脂溶液的粘度上限可以为2000MPa·s,1800MPa·s,1600MPa·s,1400MPa·s,1200MPa·s等,混合树脂溶液的粘度下限可以为300MPa·s,500MPa·s,600MPa·s等;优选地,混合树脂溶液的粘度为500-1200MPa·s;通过控制混合树脂溶液的粘度至上述范围,能够确保树脂均匀粘附于纤维和基体碳表面,并能够在网状纤维层中顺畅浸入,避免粘度过高造成的浸渍困难,以及避免粘度过低造成的树脂包覆易流失残留较低等问题。

[0088] S5,将多个纤维预浸料片叠加贴合,经热压固化、碳化和循环增密处理,得到碳/碳复合材料胚体。

[0089] 一些实施例中,将多个纤维预浸料片叠加贴合可以包括:在纤维预浸料片表面涂布混合树脂溶液,置于模具中,然后叠层另一纤维预浸料片,重复涂布混合树脂溶液和叠层纤维预浸料片的步骤,至模具中的纤维预浸料片达到目标层数,得到叠层贴合的纤维预浸料片。通过三维方向连通的特种树脂胶液连接,材料的层间结合更牢,不容易出现分层现象。

[0090] 具体地,相邻纤维预浸料片之间通过涂布的混合树脂溶液进行粘合,并进一步实现层中和层间浸润,使树脂溶液在厚度方向上贯穿整个胚体的各层,形成厚度方向的强连接和碳填充。

[0091] 一些实施例中,纤维预浸料片上混合树脂溶液的涂布面密度为100-1000g/m²;混合树脂溶液的涂布面密度上限可以为1000g/m²,900g/m²,800g/m²,700g/m²,600g/m²等,混合

树脂溶液的涂布面密度下限可以为 $100\text{g}/\text{m}^2$, $200\text{g}/\text{m}^2$, $300\text{g}/\text{m}^2$, $400\text{g}/\text{m}^2$ 等, 混合树脂溶液的涂布面密度还可以为 $500\text{g}/\text{m}^2$, $520\text{g}/\text{m}^2$, $580\text{g}/\text{m}^2$ 等上述范围内的任意点值, 在此不做枚举。通过设置混合树脂溶液的涂布面密度至上述范围, 能够有效形成层间粘接和浸润, 避免树脂溶液涂布过少影响层间结合强度和树脂包覆效果, 以及避免树脂溶液涂布过多影响热压定型难度和树脂溶液浪费。

[0092] 一些实施例中, 叠层贴合的纤维预浸料片的密度为 $0.2-1.0\text{g}/\text{cm}^3$; 叠层贴合的纤维预浸料片的密度是指叠层并涂布树脂溶液粘和和进一步浸润后, 纤维预浸料片的密度; 该密度上限可以为 $1.0\text{g}/\text{cm}^3$, $0.9\text{g}/\text{cm}^3$, $0.8\text{g}/\text{cm}^3$, $0.7\text{g}/\text{cm}^3$ 等, 该密度下限可以为 $0.2\text{g}/\text{cm}^3$, $0.3\text{g}/\text{cm}^3$, $0.4\text{g}/\text{cm}^3$ 等, 该密度也可以为 $0.5\text{g}/\text{cm}^3$, $0.6\text{g}/\text{cm}^3$ 等上述范围内的任意点值, 在此不做枚举。

[0093] 进一步地, 在模具中对叠层贴合的纤维预浸料片进行热压固化成型, 得到热压成型的叠合材料。一些实施例中, 热压固化的固化温度为 $180-210^\circ\text{C}$, 优选为 200°C ; 保温时长可以为 $2-4\text{h}$, 优选为 3h ; 热压压力从 1MPa 逐渐升压至预设压力保压, 预设压力可以为 $10-12\text{MPa}$, 优选为 12MPa 。本申请通过纤维层贴合进行热压, 纤维基本分布在X、Y平面内, Z方向上没有过多纤维丝束, 所需的成型压力小, 且在受压过程中避免纤维弯折, 热压效果好。本申请的方法更容易提高纤维含量, 增强纤维在平面方向的力学性能, 更适用于板状或类板状碳/碳复合材料产品。并且, 采用的设备相对简单, 成本更低, 更容易制造大尺寸的类板状结构和进行大批量生产。

[0094] 具体地, 热压固化后所得到的热压成型的叠合材料密度为 $1.2-1.6\text{g}/\text{cm}^3$, 以确保后续碳化后形成适当密度的碳/碳成型材料, 以便于浸渍增密。

[0095] 进一步地, 将热压成型的叠合材料置于碳化炉中碳化处理, 以使其中的树脂碳等碳化, 得到碳/碳成型材料, 然后进行循环增密处理。一些实施例中, 碳化处理的碳化温度为 $650-950^\circ\text{C}$ 。

[0096] 一些实施例中, 循环增密处理包括: 将经热压固化和碳化后的碳/碳成型材料反复进行树脂浸渍和碳化处理, 至碳/碳成型材料达到预设密度, 得到碳/碳复合材料胚体。具体地, 将碳/碳成型材料浸入树脂溶液进行液相浸渍增密, 取出后装入碳化炉碳化, 然后再浸入树脂溶液进行重复的液相浸渍增密, 进而取出碳化, 如此往复, 至达到预设密度。一个实施例中, 重复两次树脂浸渍和碳化的循环增密过程, 即达到预设密度。优选地, 采用前述的混合树脂溶液进行浸渍。需要说明的是, 也可以采用其它常用树脂进行组增密, 用于填充孔隙。

[0097] 具体地, 碳化后的碳/碳成型材料中具备均匀分布的孔隙, 孔隙为微孔尺寸。

[0098] 具体地, 碳化后的碳/碳成型材料的密度为 $1.15-1.50\text{g}/\text{cm}^3$, 优选为 $1.15-1.4\text{g}/\text{cm}^3$ 。

[0099] 一些实施例中, 预设密度为 $1.5\text{g}/\text{cm}^3$ 以上; 树脂浸渍的浸渍压力为 $10-15\text{MPa}$; 碳化温度为 $650-950^\circ\text{C}$ 。

[0100] S6, 对碳/碳复合材料胚体进行高温纯化和机加工, 得到碳/碳复合材料成品。

[0101] 一些实施例中, 高温纯化处理的纯化温度可以为 $1800-2400^\circ\text{C}$, 以去除胚体内的灰分杂质, 提升整体强度, 然后机加工后得到所需尺寸的碳/碳复合材料成品。

[0102] 具体地, 碳/碳复合材料成品的密度 $\geq 1.5\text{g}/\text{cm}^3$, 弯曲强度 $\geq 165\text{MPa}$, 层间剪切强

度 $\geq 10\text{MPa}$,力学性能、导电和导热性能优异。

[0103] 综上,本申请通过采用梳理分散的短切碳纤维分散后抽滤成层,使细丝状碳纤维呈分散的网状搭接,再通过水溶液分散、抽滤呈层状,纤维可以成均匀的多孔状结构,便于受力时纤维间传递受力,提升各向力学强度,且便于树脂溶液浸润细小纤维丝束表面,从而形成良好的碳纤维和树脂结合界面,界面结合更牢,优化材料的力学性能。同时,较长的短纤维在保证增强效果的同时,主要均匀分布在平面内,保证了材料具有优良的弯曲强度。而且多孔的层状纤维分布由树脂溶液在厚度方向上贯穿性的均匀连接起来,保证了材料的层间剪切强度,显著降低分层概率,同时也提高了材料的均匀性。此外,采用上述成型方式,碳化后得到的碳/碳成型材料表面平整、光滑,孔隙分布均匀,基本为微孔大小,使纤维间更容易直接通过相对低成本的液相浸渍进行增密,均匀填充基体碳,从而具有更完整的纤维和树脂碳结合界面,进一步提升弯曲强度和层间剪切强度,无需进行气象增密,得到低成本、综合力学性能优良、表面光滑无毛刺且无孔洞的碳/碳复合材料,通过上述成本较低的液相成型和液相增密,该材料达到中等密度后即可具备优良的弯折强度和较好的层间剪切强度。

[0104] 本申请还提供一种基于短碳纤维的碳/碳复合材料,所述碳/碳复合材料采用上述的基于短碳纤维的碳/碳复合材料制备方法制得。

[0105] 具体地,碳/碳复合材料的密度 $\geq 1.5\text{g}/\text{cm}^3$,弯曲强度 $\geq 165\text{MPa}$,层间剪切强度 $\geq 10\text{MPa}$ 。

[0106] 本申请还提供一种如上所述的基于短碳纤维的碳/碳复合材料的应用,所述碳/碳复合材料用作为导热材料、导电材料、支撑件材料或容器材料。

[0107] 以下结合上述技术方案介绍本申请的实施例。

[0108] 实施例1-8的基于短碳纤维的碳/碳复合材料采用下述方法制得:

[0109] 1.将长度为L的短切碳纤维束通过梳理机,梳理分散成毛丝状;

[0110] 2.将梳理分散后的短碳纤维毛丝,加入分散剂、碳材料粉料、水性酚醛树脂和水,搅拌分散均匀,得到纤维复合分散液;碳材料粉料的粒径 $\leq 20\mu\text{m}$,所述短切碳纤维、分散剂、碳材料粉料、水性酚醛树脂和水的重量份见表一;

[0111] 3.准备尺寸形状适合的预设槽状容器,底部带有抽滤孔,其上带有网眼钢板基底,在基底上铺上网纱,然后将步骤2中的纤维复合分散液倒入预设槽状容器的水槽中,底部进行抽滤处理,形成网状纤维层,网状纤维层的厚度为0.5-8mm;网状纤维层平铺成薄层网状,其纤维面密度为M1。

[0112] 4.使用糠醇溶解将苯并噁嗪树脂、酚醛树脂,加入适量的脱泡剂,搅拌均匀得到混合树脂溶液;苯并噁嗪树脂与酚醛树脂间的质量比为R;混合树脂溶液的粘度为 η ;

[0113] 5.将配置好的混合树脂溶液浇灌到网状纤维层上,再次抽滤,让混合树脂胶液充分浸润纤维表面;

[0114] 6.将浸润好的网状纤维层置于烘箱中,干燥处理,去除溶剂,得到纤维预浸料片,烘干温度为 $60\sim 90^\circ\text{C}$,时长为1~3h;

[0115] 7.将干燥好的纤维预浸料片表面涂布步骤D中配置的混合树脂溶液,置于模具中,再叠层另一张纤维预浸料片,重复涂布混合树脂溶液并叠层,直至达到目标层数,得到叠层贴合的纤维预浸料片;涂布面密度为M2;

[0116] 8.将叠层贴合的纤维预浸料片连同模具,置于热压机上热压固化成型,固化温度200℃,保温3h,液压压力从1MPa逐渐升压至12MPa保压,得到热压成型的叠合材料;

[0117] 9.将热压成型的叠合材料置于碳化炉中碳化处理,得到碳/碳成型材料,碳化温度650-950℃;碳/碳成型材料的密度为 ρ_1 ;

[0118] 10.对碳/碳成型材料进行两次树脂浸渍、碳化循环增密处理,得到预设密度 ρ_2 的碳/碳复合材料胚体;浸渍处理压力为10-15MPa,碳化温度为650-950℃;

[0119] 11.对碳/碳复合材料胚体进行高温纯化处理,降低材料的灰分杂质;高温纯化温度为1800-2400℃;

[0120] 12.对步骤11中的材料进行机加工,得到所需净尺寸的碳/碳复合材料成品。

[0121] 参加图2,图2为实施例提供的一张碳/碳复合材料板的局部照片,短切碳纤维长度为50mm左右,可以看到板材纤维分布均匀,呈丝状分散。

[0122] 实施例1-8的相关参数参见表1

[0123] 采用的材料参数测试方法具体如下:

[0124] 1)力学性能测试采用万能测试机,抗折强度和抗拉强度的测试标准选用GB/T 1449-2005和GB/T 33501-2017。

[0125] 2)体积密度的测试方法:通过测量长宽厚计算产品体积,控制成品机加工精度为+0.1mm,称取产品重量计算得到体积密度。

[0126] 表1

实施例编号	1	2	3	4	5	6	7	8
短切碳纤维长度L	20	30	40	50	50	60	65	70
分散剂	聚乙二醇	聚乙二醇	羟丙基甲基纤维素	聚乙二醇	羟丙基甲基纤维素	羟乙基甲基纤维素	羟乙基甲基纤维素	羟乙基甲基纤维素
碳材料粉料	碳粉	石墨粉	碳粉	石墨粉	石墨粉	碳粉	石墨粉	石墨粉
短切碳纤维、分散剂、碳材料粉料、水性酚醛树脂和水的重量份	5:0.5 :1:6: 100	6:0.7 :1:10 :130	6:0.9 :1:15 :150	7:1.2 :1:28 :210	7:1.6 :1:30 :240	8:2.5 :1:35 :300	10:4: 1:45: 400	11:7:1 :70:60 0
纤维面密度为M1 g/m ²	50	70	90	100	120	150	150	180
质量比R	3:1	3:1	2:1	1:1	1:2	1:2	1:3	1:4
粘度 η MPa·s	1500	1400	1200	1000	800	800	600	500
涂布面密度 M2	150	200	300	350	400	500	600	650
密度 ρ_1 g/cm ³	0.25	0.35	0.40	0.5	0.55	0.60	0.70	0.80
预设密度 ρ_2 g/cm ³	1.50	1.52	1.53	1.55	1.56	1.55	1.52	1.51
弯曲强度 MPa	165.5	167.4	172.6	175.5	180.2	185.2	172.4	171.3
层间剪切强度 MPa	14.8	14.5	14.6	14.1	13.8	13.5	12.6	11.8

[0127]

[0128] 综上,本申请至少具有以下有益效果:本申请的技术方案将梳理分散的短切碳纤维、碳材料粉料和添加剂分散于水中,形成纤维复合分散液;并将纤维复合分散液倒入底部形成有抽滤孔和过滤网的预设槽状容器中,通过抽滤孔抽滤,所形成的网状纤维层中碳纤维分布均匀,短切碳纤维间形成搭接结构,便于受力时纤维间的力传递,有利于提升成品的各向强度,优化材料力学性能,并且形成分布均匀的细小网孔,有利于后续的浸润和增密;然后在网状纤维层上施加混合树脂溶液,抽滤,干燥,得到纤维预浸料片,通过将多个纤维预浸料片叠加贴合,经热压固化、碳化和循环增密处理后,得到碳/碳复合材料胚体,进而对碳/碳复合材料胚体进行高温纯化和机加工,得到碳/碳复合材料成品。该方法能够使混合树脂溶液浸入网状纤维层,从而完全浸润毛丝状的短切碳纤维,形成良好的碳纤维和树脂结合界面,实现初步增密的同时,改善纤维预浸料片中异质结合强度和密度均一性,改善成品力学性能,结合前述均匀分布的网孔结构,使增密过程可以采用液相浸渍方式,降低成本且提升成品的密度均一性,能够有效避免气相增密过程中表面孔隙堵塞所造成的内部孔隙难以填充等问题;而且多孔纤维预浸料片的层中和层间均浸入树脂溶液,由树脂溶液在厚

度方向上贯穿性的均匀连接,保证了材料的层间剪切强度,进而提升产品的层间剪切强度,降低分层概率,同时也提高了材料的均匀性。

[0129] 本申请制得的基于短碳纤维的碳/碳复合材料的密度可达 $1.5\text{g}/\text{cm}^3$ 以上,弯曲强度 $\geq 165\text{MPa}$,层间剪切强度 $\geq 10\text{MPa}$;优选实施例中,在短切纤维长度 $40\text{-}60\text{mm}$,短切碳纤维与碳材料粉料质量比 $6:1\text{-}8:1$,纤维面密度 $90\text{-}150\text{g}/\text{m}^2$,苯并噁嗪树脂与酚醛树脂质量比为 $2:1\text{-}1:2$ 参数范围下,密度可达 $1.53\text{g}/\text{cm}^3$ 以上,弯曲强度 $\geq 172\text{MPa}$,层间剪切强度 $\geq 13.5\text{MPa}$;

[0130] 上述说明已经充分揭露了本申请的具体实施方式。需要指出的是,熟悉该领域的技术人员对本申请的具体实施方式所做的任何改动均不脱离本申请的权利要求书的范围。相应地,本申请的权利要求的范围也并不仅仅局限于前述具体实施方式。

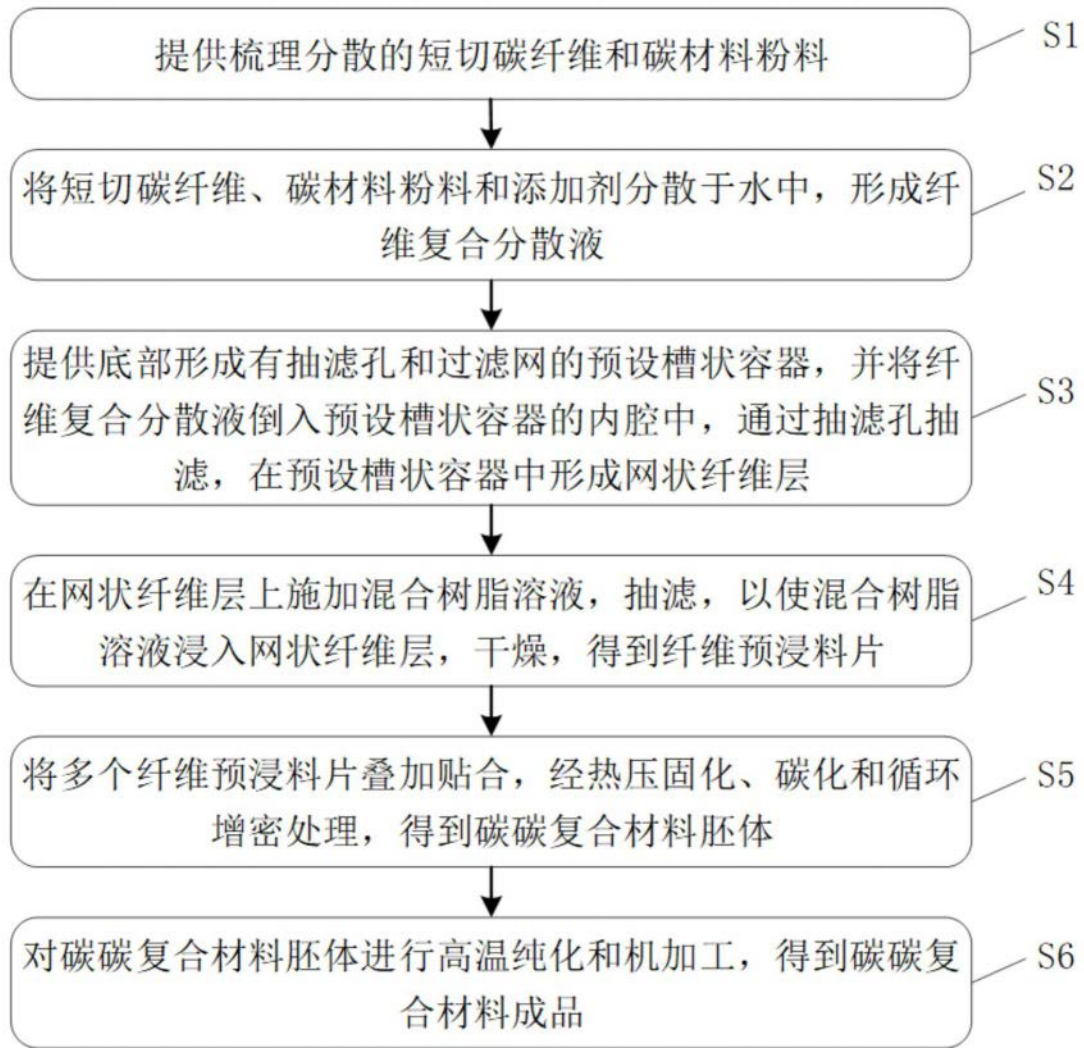


图1

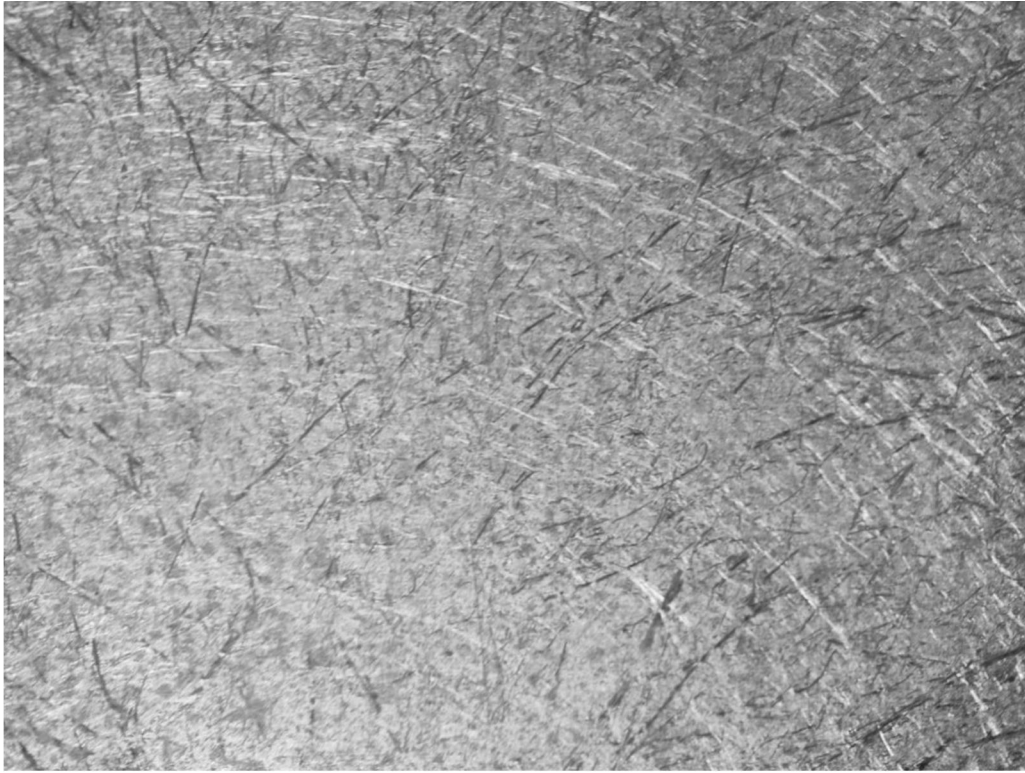


图2