

二维 C/C 复合材料高温力学、热物理性能研究

李崇俊 郑金煌 苏红 邓红兵

(陕西非金属材料工艺研究所,西安 710025)

文 摘 研究了二维 C/C(2D - C/C) 复合材料在高温下层剪强度、弯曲强度和模量、热导率和线膨胀系数的变化规律。结果表明,所制得的 2D - C/C 复合材料的层剪强度随温度的升高变化不大、弯曲强度随测试温度的升高而增加; 2 000 的层剪强度、弯曲强度分别达到 14.8 MPa 和 227.4 MPa,较室温分别提高了 9.6%和 60%。弯曲模量在 1 000 时增加到 39.4 GPa,在 2 000 则下降,低于室温数值。2D - C/C 复合材料的热导率、线膨胀系数在 z 向和 x - y 向都具有明显的各向异性。未石墨化 2D - C/C 复合材料 200 的 z 向热导率是 4.41 W/(m·K),且随温度的升高而增加;而石墨化 2D - C/C 复合材料 200 的 z 向、x - y 向热导率分别是 18.02 W/(m·K)和 73.29 W/(m·K),随温度的升高而下降。2D - C/C 复合材料在 z 向的线膨胀系数较大,800 以内有在 8×10^{-6} /K~ 10×10^{-6} /K 之间;而在 x - y 向线膨胀系数在 800 以内都很小,基本上接近于零。

关键词 二维碳/碳复合材料,高温性能,层间剪切强度,热导率,线膨胀系数

Mechanical and Thermophysical Properties of Two Dimensional Carbon/carbon Composites at Elevated Temperatures

Li Chongjun Zheng Jinhuang Su Hong Deng Hongbing

(Shaanxi Non-metal Material & Technology Institute, Xi'an 710025)

Abstract The change features in the interlaminar shear strength (ILSS), bending strength and modulus, thermal conductivity and coefficient of thermal expansion (CTE) of two dimensional carbon/carbon composites (2D-C/C) at high temperatures are discussed. The ILSS and bending strength are improved at elevated temperatures, reaching 14.8 MPa and 227.4 MPa at 2 000 and increased by 9.6% and 60%, respectively. The bending modulus increases at 1 000 but decreases at 2 000. The thermal conductivity and CTE have characteristics of anisotropy in x-y direction and z direction. With test temperature increasing, the thermal conductivity decreases for graphitized 2D-C/C but increases for non-graphitized C/C. It is about 4.41 W/(m·K) for non-graphitized 2D-C/C at 200 in z direction. For graphitized 2D-C/C, the thermal conductivities are 18.02 W/(m·K) and 73.29 W/(m·K) at 200 in z and x-y directions, respectively. The CTE in z direction is 8×10^{-6} /K to 10×10^{-6} /K within 800, much larger than that in x-y direction, which is near zero within 800.

Key words Two dimensional carbon/carbon composite, High temperature property, Interlaminar shear strength, Thermal conductivity, Coefficient of thermal expansion (CTE)

收稿日期:2003 - 06 - 26;修回日期:2003 - 09 - 19

李崇俊,1969 年出生,博士,主要从事先进复合材料的试验和研究工作

宇航材料工艺 2004 年 第 1 期

— 33 —

1 前言

目前国内研究和应用较成熟的是多向编织 C/C 复合材料,并进行了高温性能测试与研究,2D-C/C 复合材料在纤维排列、成型工艺等方面与多向 C/C 复合材料不同,其在高温下力学和热物理性能研究较少,为了对 2D-C/C 复合材料的应用提供可靠的性能数据和理论基础,本文对其进行了高温力学、热物理性能测试,研究了其在高温下层剪强度、弯曲强度和模量、热导率和线膨胀系数的变化规律。

2 实验

2.1 原材料及制备工艺过程

原材料: PAN 基碳纤维斜纹布; 酚醛树脂 FB 树脂。

2D-C/C 复合材料的制备过程为: 碳布经酚醛树脂浸胶后制成预浸料, 然后经固化成型为树脂基复合材料(PMC)。树脂基预制体经过碳化、高温处理、CVD 致密, 最后制成 2D-C/C 复合材料——材料 A。由于 2D-C/C 复合材料具有明显的各向异性, 其性能在垂直于铺层方向(z 向)和平行于铺层方向($x-y$ 向)相差较大。为了测试厚度方向的热物理性能, 进行了厚壁 2D-C/C 复合材料的研制, 即增加铺层后在材料 A 工艺的基础上, 又进行了两个周期的沥青浸渍—碳化, 并在中间进行了一次石墨化处理, 得到材料 B。材料 A 的厚度在 3 mm~6 mm 之间, 密度在 1.55 g/cm³ 左右。材料 B 厚度达 50 mm, 最终样品的密度在 1.80 g/cm³ 左右。利用材料 B 测试了 2D-C/C 复合材料在两个方向的导热性能、线膨胀系数。

2.2 分析测试

(1) 层剪强度

采用短梁剪切方法分别测试了材料 A 在室温、1 000 及 2 000 的层剪强度, 室温试样尺寸是 35 mm × 10 mm × 5 mm, 高温试样尺寸是 70 mm × 10 mm × 4 mm。

(2) 弯曲性能

采用三点弯曲方法测试了材料 A 在室温、高温的弯曲性能, 试样尺寸是 70 mm × 10 mm × 5 mm。

(3) 比热容及热导率

从室温到 2 500 测试了材料 A 的比热容; 从室温到 800 测试了材料 A 在 z 向的热导率; 测试了材料 B 在 z 向、 $x-y$ 向的热导率, 其中 z 向从室温到 2 000, $x-y$ 向从室温到 800, 试样尺寸都是

10 mm × 3 mm。

(4) 线膨胀系数

从室温到 800, 测试了材料 B 在 z 向、 $x-y$ 向的线膨胀系数, 试样尺寸是 5 mm × 50 mm。

3 结果与讨论

3.1 层剪强度

材料 A 在室温、1 000 及 2 000 的层间剪切强度测试结果分别如下: 13.5 MPa、12.2 MPa、14.8 MPa。在 1 000 较室温下降 9.6%, 但在 2 000 时层剪强度较室温提高了 9.6%。日本学者向后保雄等采用短梁剪切方法测试了准各向同性铺层 M40/沥青碳 2D-C/C 复合材料的层剪强度, 层剪强度由室温的 12 MPa 增加到 1 900 的 18 MPa^[1]。

2D-C/C 复合材料的层剪强度主要取决于界面强度及基体碳的强度, 高温下的层剪强度是两个相反方面相互作用的结果^[2,3]。一方面, 在高温下 2D-C/C 复合材料界面的化学连接及机械连接都降低, 这引起界面强度下降, 也即降低了层剪强度。另一方面, 在高温下基体碳的塑性和强度增加; 纤维和基体热失配形成的热应力减小; 在冷却过程中形成的裂纹在高温下闭合^[4]; 在高温下基体碳的结构变化(如应力石墨化)等; 这些都会使界面的裂纹减少、钝化, 从而提高了层剪强度。在 1 000 实验条件下, 由于基体碳不会出现塑性及结构转变, 也不能消除工艺过程中的热应力, 因而引起层剪强度降低的因素起主导作用, 层剪强度下降。而在 2 000, 前述的引起层间剪切强度增加的因素起主导作用, 所以 2 000 的层剪强度较室温提高。

3.2 弯曲强度、模量

材料 A 在室温、1 000 及 2 000 的弯曲性能示于图 1。

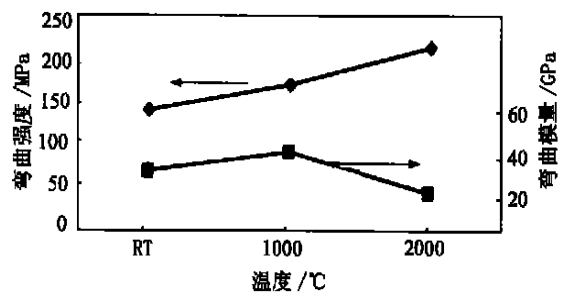


图 1 材料 A 的弯曲性能随温度变化关系

Fig. 1 The dependence of bending properties on temperature for material A

由图 1 可知,材料 A 的弯曲强度随温度升高而增加,在 2 000 达到 227.4 MPa,比室温弯曲强度提高了 60%;而弯曲模量在 1 000 时增加到 39.4 GPa,在 2 000 又下降,低于室温数值。图 2 是材料 A 在室温、1 000 及 2 000 的弯曲载荷—挠度曲线,其在室温时的挠度是 0.282 mm,在 1 000 时为 0.517 mm,而在 2 000 时达到 1.567 mm(跨距都是 50 mm,跨厚比为 10)。同时可看出曲线的起始段都表现为线弹性,但随着载荷的增加在不同的挠度下出现转折点,如室温曲线在挠度为 0.28 mm 时载荷突然减小;1 000 曲线在挠度为 0.517 mm 时载荷直线下降,后又出现一平台;而 2 000 曲线在挠度为 0.8 mm 左右时曲线呈锯齿状,并持续增加到挠度为 1.567 mm 达到最大载荷,随后载荷下降,出现平台,但强度仍可达 180 MPa。载荷—挠度曲线表明,材料 A 在高温下的韧性增大,在 2 000 下是典型的韧性断裂。

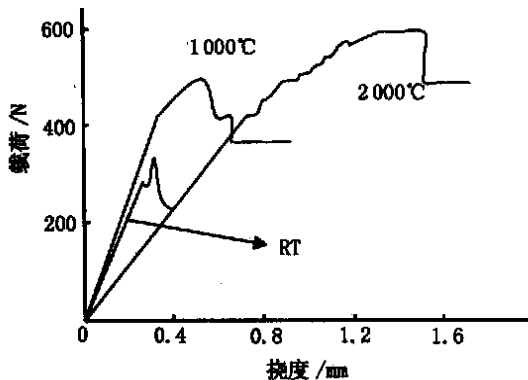


图 2 材料 A 的弯曲载荷—挠度曲线

Fig. 2 The load-flexibility curve of material A

3.3 比热容及热导率

通常 2D - C/C 复合材料具有较高的热导率,可达 $70 \text{ W}/(\text{m} \cdot \text{K}) \sim 120 \text{ W}/(\text{m} \cdot \text{K})$,基本上接近于铝的热导率。对于固体火箭发动机喷管喉衬,热导率越大,耐烧蚀性能越好,而对于喷管扩张段,大的热导率则对背壁绝热和连接带来了挑战。导热性能的测试采用非稳态法,计算公式如下:

$$= C_p$$

式中,为热导率,是材料室温密度, C_p 是比热容,是热扩散率。

各种形态碳素材料的比热容相差不大^[5]。图 3 是材料 A 的比热容测试结果。

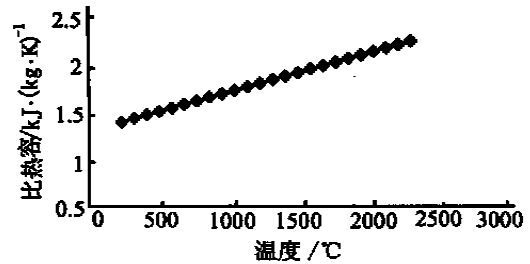


图 3 材料 A 的比热容与温度的关系

Fig. 3 The dependence of specific heat on temperature for material A

材料 A 的比热容随温度的升高而增加,但增幅不大,如 200 时是 $1.421 \text{ kJ}/(\text{kg} \cdot \text{K})$,在 2500 时也仅 $2.229 \text{ kJ}/(\text{kg} \cdot \text{K})$ 。

材料 A 在 z 向的热导率测试结果示于图 4。材料 B 在 z 向、x - y 向的热导率,结果示于图 5。

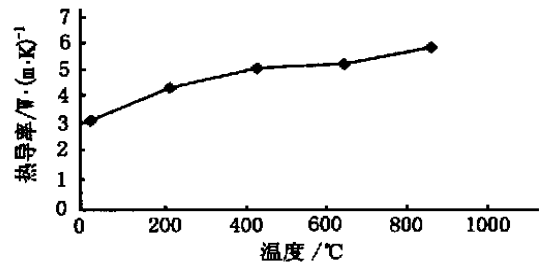


图 4 材料 A 的 z 向热导率与温度的关系

Fig. 4 The dependence of thermal conductivity on temperature for material A in the z direction

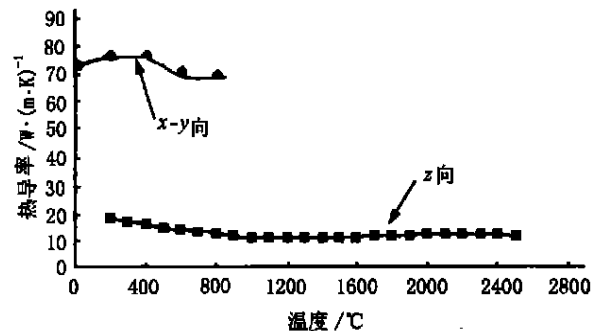


图 5 材料 B 热导率与温度的关系

Fig. 5 The dependence of thermal conductivity on temperature for material B

从图 4、图 5 可看出,材料 A、B 的热导率有以下两个特点:一是热导率与温度的关系有增加和降低两种趋势;二是热导率在 z 向及 x - y 向相差很大,具有明显的各向异性。

材料 A 在 z 向的热导率随温度的升高而增加;材料 B 在 z 向的热导率随温度的升高大致呈下降趋势。这并不是尺寸效应起作用,而是由于两种 2D-C/C 复合材料所经历的工艺过程不同。材料 A 未进行石墨化,导热性能测试过程也是对其进行石墨化过程,由于碳结构向石墨转变,因而热导率随温度的升高而增加^[4]。材料 B 进行过石墨化处理,石墨化 C/C 复合材料及石墨材料的热导率随温度的升高而降低^[6]。

2D-C/C 复合材料的热导率具有各向异性,如材料 B 在 200 时 $x-y$ 向热导率是 73.29 W/(m·K), z 向是 18.02 W/(m·K),二者相差 4 倍。这主要是由碳纤维决定的,碳纤维的导热具有明显的各向异性,对于 PAN 基高强碳纤维,径向的热导率是 0.84 W/(m·K);而轴向的热导率是 16.8 W/(m·K);而对于 PAN 基高模碳纤维,径向的热导率是 10 W/(m·K);而轴向的热导率可达 100 W/(m·K)^[7]。

对于厚壁材料 B,经过石墨化,碳纤维已由高强转变为高模,所以纤维轴向的热导率可接近 100 W/(m·K), $x-y$ 向对应于纤维轴向,热导率大;而 z 向对应于纤维径向,热导率较小。

此外,2D-C/C 复合材料在 z 向的热导率较小,如石墨化的材料 B 在 200 时 z 向热导率是 18.02 W/(m·K),未石墨化的材料 A 则为 4.41 W/(m·K),这与碳/酚醛在纤维方向的热导率约在一个数量级。而通常多向 C/C 复合材料及毡基 C/C 复合材料的热导率都在 70 W/(m·K) 以上。 z 向热导率小可以说是 2D-C/C 复合材料的一个特点,这除与上述碳纤维各向异性导热有关外,还与基体碳种类有关。树脂碳难石墨化,其热导率较沥青碳或 CVD 碳小得多^[5],这又是引起 2D-C/C 复合材料在 z 向热导率下降的一个要素。

3.4 线膨胀系数

线膨胀系数反映材料在高温下的尺寸稳定性,线膨胀系数越小,材料在高温下的尺寸稳定性越高,相应地连接部位的热应力越小,可靠性提高^[8]。对材料 B 进行了两个方向的线膨胀系数测试,温度到 800,结果示于图 6。可看出线膨胀系数具有较大的各向异性。在 $x-y$ 向,线膨胀系数为负值,接近于零;而在 z 向,线膨胀系数又较大,达到 $9.32 \times 10^{-6}/K$ 。复合材料的纤维体积分数控制线膨胀系

数的各向异性,增加纤维体积分数,增加了两个方向的线膨胀系数的比率。

2D-C/C 复合材料的线膨胀系数在两个方向相差较大主要是由碳纤维决定的。碳纤维径向的线膨胀系数较大,如 PAN 基高强碳纤维径向线膨胀系数在 $1.0 \times 10^{-5}/K \sim 2.2 \times 10^{-5}/K$ 之间,高模碳纤维在 $6 \times 10^{-6}/K \sim 10 \times 10^{-6}/K$ 之间;高模碳纤维轴向的线膨胀系数在 500 以内小于零,在 1000 大致是 $1.1 \times 10^{-6}/K$ ^[5]。对于碳布铺层 2D-C/C 复合材料, z 向对应于纤维径向,所以在 z 向具有较大的线膨胀系数;而 $x-y$ 向对应于纤维轴向,所以在 $x-y$ 向的线膨胀系数较小且接近于零。八田博志等进行了准各向同性铺层 M40/沥青基 2D-C/C 复合材料的线膨胀系数研究,在室温~1500 之间, z 向的线膨胀系数较大,在 $8 \times 10^{-6}/K \sim 10 \times 10^{-6}/K$ 之间,而 $x-y$ 向在 500 以内小于零,在 2000 大致是 $1 \times 10^{-6}/K$,与本研究结果相似^[9]。

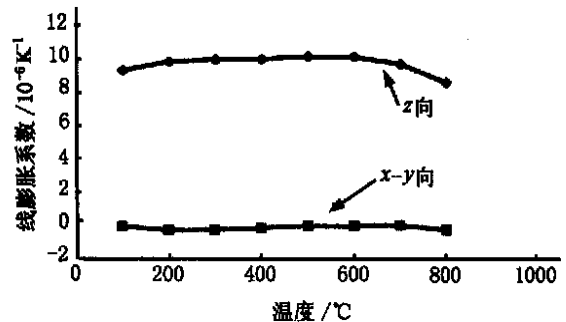


图 6 材料 B 的线膨胀系数与温度的关系

Fig. 6 The dependence of CTE on temperature for material B

4 结论

(1) 2D-C/C 复合材料 A 的层剪强度随温度升高变化不大,弯曲强度随测试温度的升高而增加;在 2000 的层剪强度、弯曲强度分别是 14.8 MPa 和 227.4 MPa,较室温分别提高了 9.6% 和 60%。弯曲模量在 1000 时增加到 39.4 GPa,在 2000 则表现为下降,低于室温数值。

(2) 2D-C/C 复合材料的导热性能、热膨胀性能在 z 向和 $x-y$ 向都具有明显的各向异性,在 $x-y$ 向的热导率明显大于 z 向。未石墨化材料 A 在 200 时 z 向的热导率是 4.41 W/(m·K),且随温度的升高而增加;而石墨化的材料 B 在 200 时 z 向、

$x - y$ 向的热导率分别是 $18.02 \text{ W}/(\text{m} \cdot \text{K})$ 和 $73.29 \text{ W}/(\text{m} \cdot \text{K})$, 随温度的升高而下降。2D - C/C 复合材料 B 在 z 向的线膨胀系数较大, 从室温到 800 在 $8 \times 10^{-6}/\text{K} \sim 10 \times 10^{-6}/\text{K}$ 之间; 而 $x - y$ 向线膨胀系数在 800 以内都很小, 基本上接近于零。

参考文献

- 1 Kogo Y, Hatta H, Fujikura M. Mechanical properties of carbon fiber-reinforced carbon composite at elevated temperature. Tanso, 1995; 166(2): 40 ~ 44
- 2 Takehara M, Matsumoto Y et al. Interlaminar shear strength of C/C composites at elevated temperature. Tanso, 1996; 173(5): 168 ~ 171
- 3 Fukuda H, Itohiya G. The influence of thermal shock on interlaminar shearing strength of woven C/C composites. 日本复合材料学会志, 1998; 24(5): 183 ~ 191
- 4 Peebles L H, Meyer R A, Jortner J. Interfaces in carbon

carbon composites; interfaces in polymer, ceramic, and metal matrix composites. Matsuo Ishide edited. Elsevier Science Publishing Co. Inc., 1988: 1 ~ 14

5 Buch J D. Graphite crystals-A general model for diverse carbon forms specifically C/C composites; high performance metal and ceramic matrix composites. Upadhy K edited. The Minerals, Metals & Materials Society, 1994: 261 ~ 278

6 陈蔚然著. 碳素材料工艺基础. 长沙: 湖南大学出版社, 1985: 231 ~ 252

7 植村益次, 牧广(日)主编, 贾丽霞, 白淳岳译. 高性能复合材料最新技术. 北京: 中国建筑工业出版社, 1989: 26 ~ 31

8 Baker C. A high temperature light weight nozzle material. AIAA 94 - 2692, 1994

9 八田博志. C/C 复合材料的高温热物性. 材料体系, 1995; 14(6): 15 ~ 23

(编辑 李洪泉)

(上接第 25 页)

- 6 莫畏, 邓国珠, 罗方承. 钛冶金(第二版). 北京: 冶金工业出版社, 1998
- 7 杰尼索夫. 钛渣电热冶炼. 国外钒钛, 1985; (3): 1 ~ 62
- 8 邓国珠, 刘水根, 郭伟等. 钛和钛白生产大型化所面临的问题. 钛工业进展, 2001; 18(6): 1 ~ 6
- 9 高兆祖. 关于发展我国钛工业的几点建议. 钛工业进展, 2002; 19(4): 13 ~ 16
- 10 王向东, 徐颜儒. 关于年产 5000t 级海绵钛现代生产技术及装备产业化项目的推荐意见. 钛工业进展, 2001; 18(4): 1 ~ 3
- 11 吴引江, 罗建军, 段庆文. 钛工业的研究开发现状. 钛工业进展, 2003; 20(1): 1 ~ 4

12 冯亮. 电解沉积生产钛. 钛工业进展, 2001; 18(2): 11 ~ 12

13 韩明臣. 钛的低成本电化学生产. 钛工业进展, 2001; 18(3): 30

14 杨冠军. 钛合金研究和加工技术的新进展. 钛工业进展, 2001; 18(3): 1 ~ 5

15 邓炬. 我国钛科学与工程的新进展. 钛工业进展, 2002; 19(5): 1 ~ 3

16 赵永庆. 高温钛合金研究. 钛工业进展, 2001; 18(1): 33 ~ 39

17 邱竹贤. 有色金属冶金学. 北京: 冶金工业出版社, 1988

(编辑 李洪泉)