

C/C复合材料比热容和热扩散率的研究

赵建国 李克智 李贺军 席琛 翟言强

(西北工业大学材料学院,西安 710072)

文 摘 研究了 C/C复合材料的比热容、热扩散率及其影响因素。研究表明,C/C复合材料的比热容随着温度的升高而增大,在 1 300 K时比热容达到最大值 1.8 kJ/(kg·K),之后随着温度的升高,比热容保持恒定;C/C复合材料的热扩散率随着温度的升高而降低,碳纤维的取向与热传导方向一致时热扩散率最高;石墨化度高,热扩散率高;C/C复合材料的热扩散率随着材料密度的增加而增大。

关键词 C/C复合材料,比热容,热扩散率

Research on Thermal Diffusivity and Specific Heat Capacity of C/C Composites

Zhao Jianguo Li Kezhi Li Hejun Xi Chen Zhai Yanqiang

(School of Materials Science, Northwest Polytechnical University, Xi'an 710072)

Abstract Major factors affecting the thermal diffusivity and specific heat capacity of C/C composites are discussed, which shows that the specific heat capacity is increased with increasing of the temperature at the beginning while it reaches the maximum value of 1.8 kJ/(kg·K) at 1 300 K and then keeps constant. On the contrary, the thermal diffusivity of C/C composites is decreased with increasing of the temperature. C/C composites have high thermal diffusivity along the orientation of carbon fiber. The higher the graphitization degree of C/C composites, the higher the thermal diffusivity. Meanwhile, the thermal diffusivity of C/C composites is increased with increasing of its density.

Key words C/C composites, Specific heat capacity, Thermal diffusivity

1 前言

C/C复合材料的主要特点有:耐烧蚀、耐腐蚀、抗热震、高导电性、高热导率、低线膨胀系数及高温下强度和模量高等。C/C复合材料已成功地应用于导弹的再入头锥、固体火箭发动机喷管、航天飞机结构件、飞机刹车盘等^[1~3]。C/C复合材料作为高温蓄热材料,希望具有高的比热容,以期在使用中吸收更多的热量。以热扩散率和比热容为代表的热物性质是超高温热防护材料设计中不可缺少的数据。目

前关于 C/C复合材料热物性的研究报道较少,仅有一些 C/C复合材料在室温下的导热性能的研究报道^[4~9]。因此研究 C/C复合材料的比热容和热扩散率具有十分重要的意义。本文主要讨论温度对 C/C复合材料比热容和热扩散率的影响,以及材料的石墨化度、密度对热扩散率的影响。

2 实验

2.1 试样制备

采用针刺碳毡作预制体,天然气(含 98% CH₄)

收稿日期:2004-08-09;修回日期:2004-11-18

基金项目:国家自然科学基金项目(50172039)

作者简介:赵建国,1971年出生,博士研究生,主要从事 C/C复合材料制备工艺的研究

宇航材料工艺 2005年 第6期

— 41 —

作先驱体,用化学气相沉积工艺制备 C/C 复合材料,随后,在氩气保护下经 2 500 石墨化处理。

2.2 测试

按 GJB1201.1—91 标准,采用 TC-3000 热常数测定仪,用激光脉冲法测定比热容和热扩散率。比热容 C_p 、热扩散率、密度、热导率 之间的关系为:

$$= \frac{\dots}{C_p \cdot \dots} \quad (1)$$

3 结果与讨论

3.1 影响比热容的因素

从晶体结构分析,比热容与晶体的无序—有序转变和晶界缺陷的湮灭有关,晶体从有序到无序转变,吸热能力增强,比热容增大。有序化时放出潜热,比热容减小^[10]。物体的温度决定物体内质点热运动的强度,温度高则质点运动的振幅大,吸收的热量多,比热容大。

根据爱因斯坦模型和德拜模型,比热容与绝对温度的三次方成正比。不同材料的比热容趋向常数值的温度不同,它取决于材料的键强度、弹性常数和熔点。陶瓷材料的比热容在低温时的值很低,随着温度的升高而增加,在 1 000 左右到达 24.9 kJ/(kg·K) [碳材料为 2.08 kJ/(kg·K)],温度再升高,比热容值增大不明显,并且与晶体结构没有密切的关系^[10]。从图 1 可见,C/C 复合材料的比热容随温度的升高而呈非线性增大,在 1 300 K 左右达到最大值 1.80 kJ/(kg·K),之后随着温度的升高,比热容变化不大。由于试样的实际密度仅为 1.75 g/cm³,小于理论密度 2.20 g/cm³,所以比热容的实验值略小于理论值。

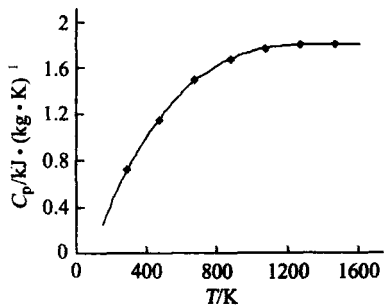


图 1 C/C 复合材料的比热容与温度的关系

Fig 1 Specific heat capacity versus temperature for C/C composites

比热容是材料储热能力的标度,与测试方向无关。图 2 的实验结果表明,C/C 复合材料的比热容与测试方向无关。图 2 中平行和垂直于纤维方向比热容的微小差异是由实验误差引起的。

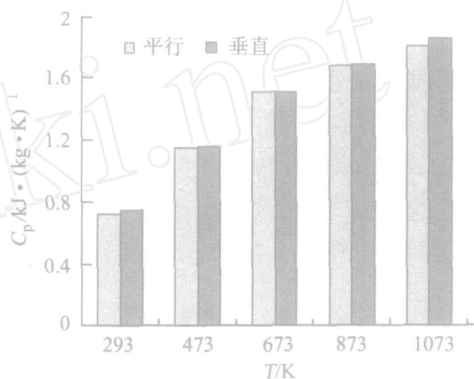


图 2 C/C 复合材料的比热容与 C 纤维方向的关系

Fig 2 Specific heat capacity versus orientation of carbon fiber for C/C composites

3.2 影响热扩散率的因素

3.2.1 温度和石墨化度对热扩散率的影响

热扩散率表征物体在加热或冷却过程中各部分温度趋于一致的速率,其物理意义是在发生瞬态传热时的温度分布速度,即表示一种温度梯度随时间的变化。它是在非稳定传热过程中决定热交换强度的主要指标。影响热扩散率的因素主要有材料的晶体结构、密度和温度。图 3 为 C/C 复合材料的热扩散率随温度的变化曲线,可见热扩散率随温度的升高而降低,温度升高会增加温度均一化的难度,所以热扩散率随着温度的升高而降低。

文献 [4~5] 指出 C/C 复合材料的导热性能与其微观结构密切相关。石墨化度是 C/C 复合材料微观结构规整化、有序度的标度。随着石墨化程度的提高,C/C 复合材料中的石墨微晶尺寸增大、结构渐趋完整,晶体的缺陷减少,晶体的不完整性降低,声子引起的散射和界面引起的散射降低。这些变化都将导致声子的平均自由程逐渐增大,自由电子数增多,声子运动的平均速度增大,声子导热与电子导热增强,从而导致热扩散率的逐渐升高。图 3 是沉积态的 C/C 复合材料和经 2 500 石墨化处理后的不同温度下的热扩散率,因为 C/C 复合材料的石墨化度随着热处理温度的升高而增大^[11],所以材料经

2 500 的高温处理后,石墨化度提高,从而导致其热扩散率较高。

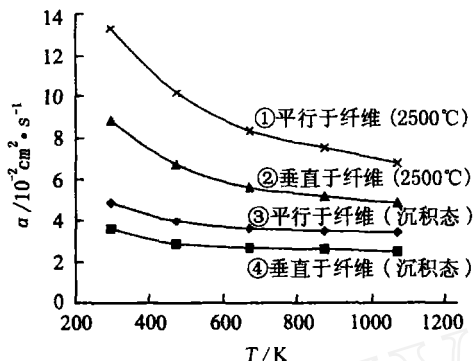


图 3 C/C 复合材料的热扩散率随温度变化曲线
Fig 3 Effect of temperature on thermal diffusivity of C/C composites

3.2.2 C 纤维取向和 C/C 复合材料密度对热扩散率的影响

C/C 复合材料热扩散率不但与其化学组成、分子结构、晶体类型相关,而且与晶粒之间的连通状态有关。图 3 中碳纤维的取向与热传导方向一致时热扩散率较高,这是因为 C/C 复合材料中的碳纤维具有皮芯结构,即沿轴向的葱皮状石墨片层结构与热解碳相比具有高的联通性。材料的密度是其内部晶粒联通状态优劣的有效表征。

图 4 为 C/C 复合材料热扩散率随密度变化的曲线。

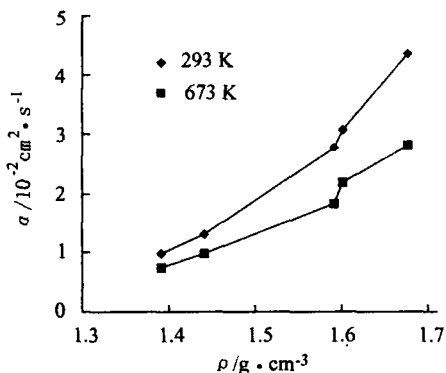


图 4 C/C 复合材料热扩散率随密度变化曲线
Fig 4 Effect of density on thermal diffusivity of C/C composites

材料的密度高,晶粒间保持较好的联通状态,晶格缺陷少,声子的平均自由程大,声子、电子在热传

导运动中道路畅通,所以热扩散率高;相反地,若材料的密度低,则晶粒之间存在间隙、孔洞,结构缺陷多,微裂纹、孔洞等是热量传导的障碍,将会引起声子的严重散射^[7]。热传导的通道被隔断,所以热扩散率低。从图 4 可见 C/C 复合材料的热扩散率随材料的密度的增加而增大。

4 结论

- (1) C/C 复合材料的比热容随着温度的升高而增大,在 1 300 K 左右比热容达到最大值 1.8 kJ/(kg·K),之后随着温度的升高,比热容变化不大;
- (2) C/C 复合材料的热扩散率随温度的升高而降低,随石墨化度的增加而升高;
- (3) C 纤维的取向与热传导方向一致时,C/C 复合材料的热扩散率较高;
- (4) C/C 复合材料热扩散率与晶粒之间的连通状态有关,随着 C/C 复合材料的密度增加,热扩散率增大。

参考文献

- 1 Savage G Carbon-Carbon Composites London: Chapman & Hall, 1993: 351 ~ 359
- 2 Golecki I Rapid vapor-phase densification of refractory composites Materials Science and Engineering, 1997; R20: 37 ~ 124
- 3 Buckley J D, Edie D D. Carbon/Carbon Materials and Composites Noyes Publications, 1993: 1 ~ 17
- 4 张守阳,李贺军,孙军. C/C 密度梯度材料的热学及力学性能研究. 复合材料学报, 2002; 19(5): 43 ~ 46
- 5 赵建国,李克智,李贺军等. 炭/炭复合材料导热性能的研究. 航空学报, 2005; 26(4): 1 ~ 4
- 6 于澍,刘根山,李溪滨等. C/C 复合材料导热系数影响因素的研究. 稀有金属材料与工程, 2003; 32(3): 213 ~ 215
- 7 张福勤,黄伯云,黄启忠等. 炭布叠层热解炭复合材料导热系数与石墨化度的关系. 功能材料, 2003; 4(34): 464 ~ 465
- 8 Ting J M, Lake M L. Vapor-grown carbon-fiber reinforced carbon composites Carbon, 1995; 33(5): 663 ~ 667
- 9 Gallego N C, Edie D D, Nysten B et al The thermal conductivity of ribbon-shaped carbon fibers Carbon, 2000; 38: 1 003 ~ 1 010
- 10 奚同庚. 无机材料热物性学. 上海:上海科学技术出版社, 1981: 92 ~ 121

(编辑 吴坚)