

沥青族组分对 C/C 复合材料热物理性能的影响

吴书锋 刘建军 邹武 程文 王娟

(西安航天复合材料研究所, 西安 710025)

文 摘 以整体碳毡为预制体、两种族组分不同煤沥青为前驱体,采用常压、高压相结合的液相浸渍/炭化技术制备 C/C 复合材料。研究了复合材料在 200 ~ 2000 的热物理性能。结果表明,族组分影响基体碳的微观结构,从而影响材料的热物理性能。煤沥青喹啉不溶物(QI)质量分数高(7.31%),材料的石墨化度为 86.29%,真密度为 2.13 g/cm³,微观结构为镶嵌型和域型结构为主,并有部分的流线型结构;QI含量低(0.02%),真密度为 2.22 g/cm³,其石墨化度达到 91.93%,微观结构主要以流线型为主,含有极少量的镶嵌型和域型结构。QI含量越低,复合材料真密度越大,晶体微观结构渐趋完善,石墨片层的有序度增加,石墨化度越高,材料的比热容和导热性能增强,线胀系数降低。

关键词 C/C 复合材料,煤沥青,微观结构,热物理性能

Thermo-Physical Properties of Different Components Coal - Tar Pitch Based C/C Composites

Wu Shufeng Liu Jianjun Zou Wu Cheng Wen Wang Juan

(Xi'an Aerospace Composites Research Institute, Xi'an 710025)

Abstract C/C composites were developed using natural and high pressure impregnation/carbonization technique with whole felt as reinforcement and different components coal-tar pitch as matrix precursors. Thermo-physical properties were evaluated from 200 to 2000. The results show that components of pitch influence the microstructure of composites, as well as thermo-physical properties of composites. When QI content enhances (7.31%), the graphitization degree of composites is 86.29%, real-density of composites is 2.13 g/cm³, the microstructure of composites are mainly mosaic and domain type texture, and some flow type texture. When QI content decreases (0.02%), the real-density of composites is 2.22 g/cm³, and degree of graphitization is 91.93%, the microstructure of composites are mainly flow type texture. It is obvious that with increasing of the graphitization degree and real-density of composites, the microstructure of the crystal is gradually perfected and the arrangement of laminae is ordered perfectly as well. With specific heat and thermal conductivity of composites enhancing, the coefficient of expansion decreases.

Key words C/C composites, Coal-Tar pitch, Microstructure, Thermo-Physical property

1 引言

C/C 复合材料具有突出的超高温结构强度和稳定性、优异的抗烧蚀、抗热震等性能,用于固体火箭发动机喉衬等关键热结构部件。热物理性能是 C/C 复合材料应用于高温领域,衡量其抗热震性能的重要参数,也是进行热力计算和结构设计的重要依据。由于煤沥青具有资源丰富、价格低廉、含碳量高、流动性好、易石墨化等特点^[1],而且煤沥青液体与碳纤维有

较好的相容性,与气孔壁有良好的润湿和黏附性,炭化时沥青向孔壁收缩,有利于再浸渍、循环炭化,成为碳材料生产中最重要、最基本的原料之一。目前,关于沥青基 C/C 复合材料热物理性能研究的报道较少,尤其是高温下的热物理性能更少。因此研究沥青基 C/C 复合材料高温下的热物理性能具有十分重要的意义。

2 试验

收稿日期:2007-12-26;修回日期:2008-04-08

基金项目:973项目(2006CB600902)

作者简介:吴书锋,1977年出生,硕士,主要从事 C/C 复合材料工艺与应用的研究。E-mail: shufengwu0909@126.com

2 1 原材料

2 1 1 基体先驱体

族组分不同的高温煤沥青 (A) 和浸渍剂沥青 (B), 性能参数如表 1 所示。

表 1 煤沥青的性能参数

Tab 1 Properties of coal-tar pitch

样品	软化点 /	Q 质量分数 / %	树脂质量分数 / %	树脂质量分数 / %	灰分 / %	残碳率 / %
A	11. 2	7. 31	64. 49	28. 20	0. 060	60. 21
B	77. 0	0. 02	80. 41	19. 57	0. 015	50. 48

2 1 2 增强体

为排除增强体的影响, 采用结构相同的整体炭毡, 其碳纤维含量低、层间 z 向纤维少, 体积密度为 0.18 g/cm^3 。

2 2 试样制备

制备复合材料工艺路线如图 1 所示。

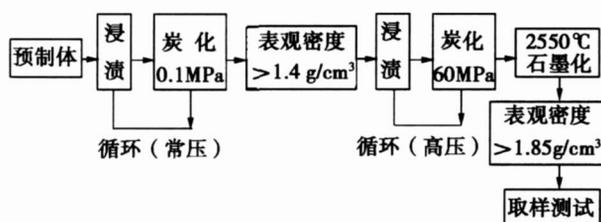


图 1 浸渍 炭化工艺简图

Fig 1 Flow process chart of impregnation/carbonization process of C/C composites

试样与煤沥青相对应, 命名为 A 和 B, 表观密度分别为 1.98 和 1.95 g/cm^3 , 真密度分别为 2.13 和 2.22 g/cm^3 。

2 3 性能测试

2 3 1 石墨化度测试及微观结构表征

靠近材料内部铍取粉末, 过 300 目筛, 用 D8 advance 型自动 X 射线衍射仪按照 QJ2507—93 测试。晶面间距 (d_{002}) 按布拉格公式计算:

$$d_{002} = K / (2 \sin \theta) \quad (1)$$

式中, $\lambda = 0.15406 \text{ nm}$, θ 为 (002) 衍射角, K 为校正因子, $K = 1$ 。

石墨化度 (g) 根据 Franklin 模式, 由 Mering 和 Maire^[21] 公式计算:

$$g = (0.3440 - d_{002}) / (0.3440 - 0.3354) \quad (2)$$

式中, 0.3440 为完全未石墨化碳的层间距, 0.3354 为理想石墨晶体的层间距。

对材料表层进行机械加工后, 取试样, 用 Axiskop 40 POL 型立式扫描电子显微 (SEM) 观察复合材料断面微观形貌。

2 3 2 热物理性能测试

2 3 2 1 比热容和热扩散系数

在材料内部沿纤维方向取试样, 采用美国 Anter 公司 LF5000 型超高温热导率测量仪, 测试试样从 $200 \sim 2000$ 的比热容和热扩散率, 升温速率为 30 /min , N_2 保护, 每个温度点保温 17 min 左右。试样尺寸为: $12.7 \text{ mm} \times 3 \text{ mm}$ 。比热容 C_p 、热扩散率、密度、热导率 之间的关系为:

$$\lambda = \frac{C_p \cdot \rho \cdot D}{1} \quad (3)$$

根据式 (3) 计算热导率。

2 3 2 2 线胀系数

采用美国 Anter 公司的 UN IHERM TM1252 型超高温膨胀仪, 测试试样从 $200 \sim 2000$ 的线胀系数。升温速率为 5 /min , N_2 保护。取样方法同上, 试样尺寸为: $9 \text{ mm} \times 50 \text{ mm}$ 。

3 结果与讨论

3 1 试样石墨化度、微观结构与沥青族组分的关系

由图 2 可知两试样 2 衍射角分别为 26.46 和 26.52 ; 代入式 (1), 计算出 d_{002} 分别为 0.3367 和 0.3361 nm , 代入式 (2) 计算出石墨化度分别为 86.27% 和 91.93% 。

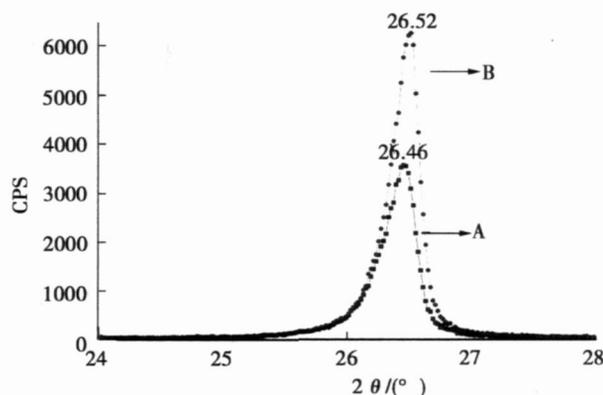
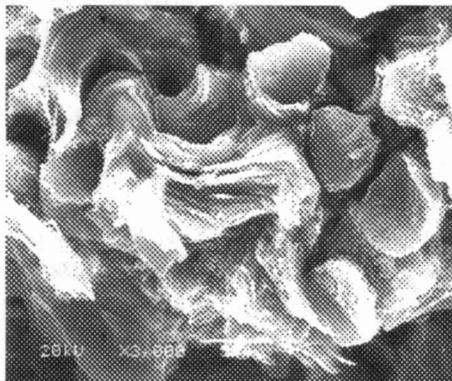


图 2 沥青基 C/C 复合材料 XRD 图

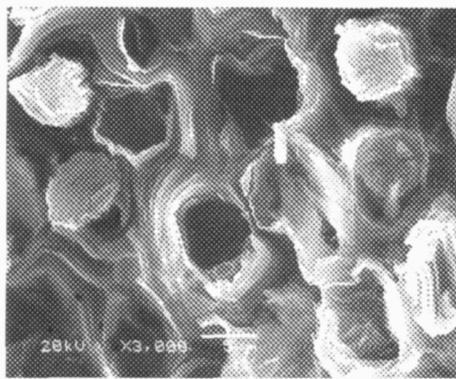
Fig 2 XRD pattern of two kinds coal-tar pitch based C/C composites

图 3 为 2550 高温处理后材料的 SEM 照片。从图 3 可以看出, 两试样的微观形貌存在明显差异,

试样 A 基体碳围绕纤维生长,呈现取向性稍差的镶嵌型、域型和片层并存的微观结构;而试样 B 基体碳形成较好的“包鞘”形状,呈现高度取向的流线型片层结构。结合 X 射线衍射分析,材料 A 的石墨化度低于试样 B,因此试样 B 的微观结构有序性较好、较完善,更接近理想石墨晶体的微观结构。Granda^[3]等的研究表明,在煤沥青的炭化过程中,原生 Q 粒子会附着在中间相小球的表面,从而阻碍中间相小球的融并,因此 Q 粒子的存在降低了沥青碳微观结构的有序性,随着 QI 含量的增加,沥青碳中小尺寸的晶体结构(镶嵌状结构)也随之而增加,当沥青中族组分 QI 含量很低时,煤沥青炭化有利于形成取向性很好、各向异性优异的流线型结构沥青碳。



(a) 试样 A



(b) 试样 B

图 3 高温处理后 C/C 复合材料的 SEM 照片 3 000 ×
Fig 3 SEM micrographs of C/C composites after high temperature treatment

3.2 热物理性能

材料的热扩散率和比热容的相互依赖性较强,而且热物理性能与材料的结构依赖性最强,结构包括宏观结构如孔隙、裂纹,微观结构如晶体的完善和取向性等。C/C 复合材料的导热机理依靠增强纤维和基体碳的微观结构以及纤维和基体中石墨片层的取向等。

3.2.1 比热容

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,宇航材料工艺 2008 年 第 4 期

吸热能力增强,比热容增大;有序化时放出潜热,比热容减小^[4]。根据德拜模型,比热容与绝对温度的三次方成正比。试样 A 和 B 的比热容最大值分别为 2.215 和 2.564 J/(g·K)⁻¹。试样的比热容与温度的关系如图 4 所示。可见,随着温度的升高,比热容均上升,但试样 B 的比热容大于试样 A。由 3.1 节内容知试样 B 微观结构较完善,石墨化度很高;而试样 A 相对来说晶面距较大,石墨化度比试样 B 低。可见比热容随材料的微观结构的变化而变化,取向性越好,比热容越大。另外材料的真密度能间接的表征材料的石墨结晶完善程度,真密度越大,碳网平面之间的堆叠就更加紧密,碳结构更加致密,试样 B 的微观结构更完善、比热容比试样 A 的大。

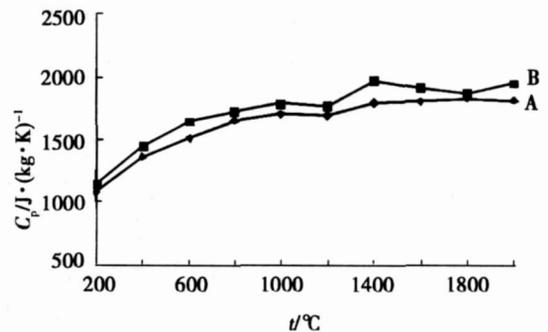


图 4 沥青基 C/C 复合材料的比热容与温度的关系

Fig 4 Temperature vs specific heat of coal-tar pitch based C/C composites

3.2.2 热扩散率和热导率

C/C 复合材料是一种多相非均质混合物,基本结构为乱层石墨结构或介于乱层石墨结构与石墨晶体结构之间的过渡形态^[5]。其导热机理介于金属材料和非金属材料之间,既有声子导热,又有电子导热。影响热扩散率和热导率的因素主要是材料的晶体结构、密度和温度。试样 A 和 B 的热导率和热扩散率的最大值分别为 123.9、191.33 W/(m·K)和 0.623、0.902 cm²/s

图 5 为 C/C 复合材料热扩散率随温度的变化曲线。可以看出,200 ~ 2 000 ,材料的热扩散率与温度近似成反比关系。根据杜隆—珀替定律^[6]在足够高的温度下,绝大多数固体物质的热容大致相等并接近常数。但声子的振幅却剧烈增大,使声子平均自由程逐渐减小,声子的平均自由程与温度关系服从佩尔斯理论^[7],即 $l \propto \frac{1}{W^2 T}$ (W 为格波角频率, T 为温度),也就使热扩散率不断降低,进而使热导率不断降低。另外,在高温时,声子振动加剧,声子间的相互作用或碰撞亦加强,对平衡位置的偏移加强,引起的散射加剧,从而使导热载体声子的平均自由程减小。

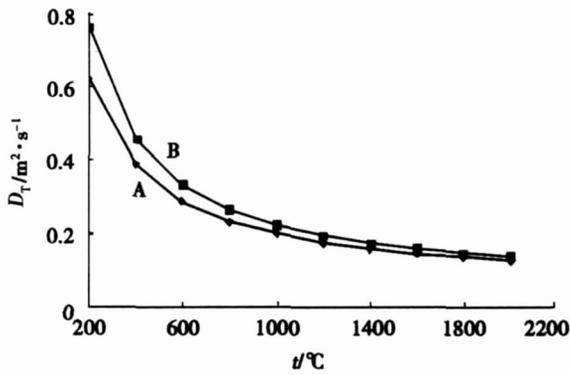


图 5 沥青基 C/C 复合材料的热扩散率与温度的关系
Fig 5 Temperature vs thermal diffusivity of coal-tar pitch based C/C composites

从图 5 可以看出,在实验温度范围内试样 A 的热扩散率小于试样 B。文献 [8] 报道,煤沥青中 Q 粒子在大的石墨平面结构中起着中断点的作用,减少了声子的平均自由程,从而降低热导率。文献 [9~10] 指出 C/C 复合材料的导热性能与其微观结构密切相关。一般来说,随着石墨化度的升高,C/C 复合材料及其组元的导热性能提高^[11~13]。石墨化度是材料微观结构规整化、有序度的标度,随着石墨微晶尺寸增大,结构渐趋完整,晶体的缺陷减少,晶体的不完整性降低,有序度增加,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,从而导致热扩散率和热导率的逐渐升高。

3.2.3 线胀系数

试样 A 和 B 的线膨胀系数最大值分别为 4.04×10^{-6} 和 $3.41 \times 10^{-6} / \text{K}$ 。图 6 为两材料的线胀系数与温度的关系。

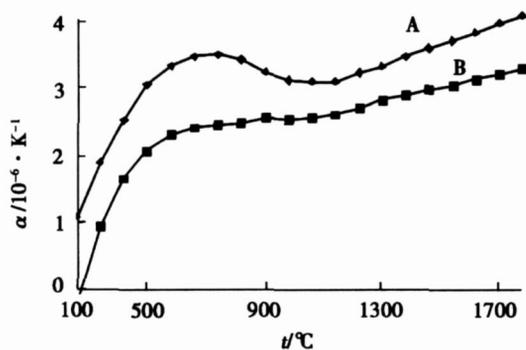


图 6 沥青基 C/C 复合材料的线胀系数与温度的关系
Fig 6 Temperature vs CTE of coal-tar pitch based C/C composites

从图 6 可以看出,随着温度的升高,线胀系数升高,但增幅逐渐变缓。线胀系数绝对值取决于碳前驱体、热处理温度和工艺条件、基体的类型和含量以及孔隙。抛开其他影响因素,由石墨化度和微观结构可

知,两材料的结晶有序度不同,试样 B 更接近石墨结构。当不考虑碳纤维的影响时,线膨胀主要反映了基体碳的特性。由于试样 A 的有序性较试样 B 的差,当温度升高时,声子对材料中的缺陷或位错的散射引起的自由程增加,导致声子的平均自由程增加,从而 C_p 不断增加,反映出线胀系数较大。

4 结论

沥青浸渍剂的特性对复合材料的热物理性能有重要的影响。煤沥青族组分 QI 含量不同,C/C 复合材料的微观结构和石墨化性能不同,材料的热物理性能存在较大的差异。

(1) 当煤沥青 QI 含量较高时,热导率、热扩散率、比热容及线胀系数的最大值分别为: $123.9 \text{ W}/(\text{m} \cdot \text{K})$ 、 $0.623 \text{ cm}^2/\text{s}$ 、 $2.215 \text{ J}/(\text{g} \cdot \text{K})$ 和 $4.04 \times 10^{-6} / \text{K}$;

(2) 当煤沥青 QI 含量较低时,试样的热导率、热扩散率、比热容及线胀系数的最大值分别为: $191.33 \text{ W}/(\text{m} \cdot \text{K})$ 、 $0.902 \text{ cm}^2/\text{s}$ 、 $2.564 \text{ J}/(\text{g} \cdot \text{K})$ 和 $3.41 \times 10^{-6} / \text{K}$ 。

参考文献

- Matzinos P D, Patrick J W, Walkr A. Coal-tar pitch as a matrix precursors for 2-D C/C composites Carbon, 1996; 34(5): 639
- 石川敏功, 长冲通著, 陆玉俊等译. 薪炭素工业 (h 册). 哈尔滨: 哈尔滨工业大学出版社, 1990
- Casal G E, Bemej J et al The influence of primary QI on the oxidation behaviour of pitch-based C/C composites Carbon, 2001; 39: 483 ~ 492
- 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
- Golecki I Rapid vapor2 phase densification of ref rectory composites Materials Science and Engineering, 1997; R20: 37 ~ 124
- 黎婉棠, 吴英凯. 固体物理学. 北京: 北京师范大学出版社, 1990
- 金属材料物理性能手册. 第一册. 金属物理性能及测试方法. 北京: 冶金工业出版社, 1987: 316
- Manocha L M, Warriar A. Thermophysical properties of densified pitch based carbon/carbon materials— . Unidirectional composites Carbon, 2006; 44(2006): 480 ~ 487
- 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
- 赵建国, 李克智, 李贺军等. C/C 复合材料导热性能的研究. 航空学报, 2005; 26(4): 1 ~ 4
- Granoff B, Pierson H O, Sshuster D M. Effect of chemical-vapor-deposition conditions on the properties of carbon-carbon composites Carbon, 1973; 11(3): 177 ~ 187
- Price R J, Koyama K Thermal expansivity and conductivity of pure and silicon-alloyed pyrocarbons Carbon, 1974; 12(2): 171 ~ 177
- Ting J M, Lake M L. Vapor-grown carbon-fiber reinforced carbon composites Carbon, 1995; 33(5): 663 ~ 667

(编辑 吴坚)

宇航材料工艺 2008 年 第 4 期