

# 碳化温度对 C/C 复合材料微观结构及热性能的影响

周红英<sup>1,2</sup> 刘建军<sup>1,2</sup> 黄寒星<sup>2</sup>

(1 西北工业大学,西安 710072)

(2 陕西非金属材料工艺研究所,西安 710025)

**文 摘** 采用 CVI + PIC 工艺制备了四种碳毡增强碳基复合材料 (C/C), 其中对三种样品 A、B、C 在 2 500 进行了一次石墨化处理, 样品 D 未进行石墨化处理。为与 900 碳化对比, 研究了 1 500 碳化对复合材料微观结构及热性能的影响。结果表明: 碳化温度由 900 提高到 1 500 后, 样品 A 的开孔率下降 11.6% ~ 13.5%, 1 000 的  $xy$  向线膨胀系数由  $1.75 \times 10^{-6} / \text{K}$  增大到  $2.17 \times 10^{-6} / \text{K}$ ;  $xy$  向和  $z$  向的 800 热导率分别由  $65.07 \text{ W} / (\text{m} \cdot \text{K})$ 、 $45.98 \text{ W} / (\text{m} \cdot \text{K})$  增大到  $75.44 \text{ W} / (\text{m} \cdot \text{K})$ 、 $54.86 \text{ W} / (\text{m} \cdot \text{K})$ ;  $xy$  向和  $z$  向的比热容分别由  $1.70 \text{ kJ} / (\text{kg} \cdot \text{K})$ 、 $1.43 \text{ kJ} / (\text{kg} \cdot \text{K})$  增大到  $1.79 \text{ kJ} / (\text{kg} \cdot \text{K})$ 、 $2.19 \text{ kJ} / (\text{kg} \cdot \text{K})$ 。样品 B 和样品 C 也表现出基本相同的趋势; 随着碳化温度由 900 提高到 1 500, 样品 D 中微晶尺寸由 2 nm 增大到 4 nm。

**关键词** C/C 复合材料, 碳化温度, 微观结构, 热性能

## Effects of Carbonization Temperature on Microstructure and Thermal Properties of C/C Composites

Zhou Hongying<sup>1,2</sup> Liu Jianjun<sup>1,2</sup> Huang Hanxing<sup>2</sup>

(1 Northwestem Polytechnical University, Xi 'an 710072 )

(2 Shanxi Non-metal Material & Technolgy Institute, Xi 'an 710025)

**Abstract** Four kinds of carbon felt reinforced carbon matrix composites (C/C) are prepared by CVI and PIC, with three kinds (sample A, B, and C) graphitized once during PIC process at 2 500, and microstructure and thermal properties of them are characterized. The results show, when the carbonization temperature rises from 900 ~ 1 500, the void volume of sample A drops by 11.6% ~ 13.5%, and its linear expansion coefficient of  $xy$  direction at 1 000 rises from  $1.75 \times 10^{-6} \sim 2.17 \times 10^{-6} / \text{K}$ , and its thermal conductivity of  $xy$  and  $z$  direction at 800 correspondently rise from  $65.07 \sim 75.44 \text{ W} / (\text{m} \cdot \text{K})$ ,  $45.98 \sim 54.86 \text{ W} / (\text{m} \cdot \text{K})$ , and its specific thermal capacity of  $xy$  and  $z$  direction at 800 correspondently rises from  $1.70 \sim 1.79 \text{ kJ} / (\text{kg} \cdot \text{K})$ ,  $1.43 \sim 2.19 \text{ kJ} / (\text{kg} \cdot \text{K})$ , and sample B and sample C act similarly. The crystal size of ungraphitized sample D grows from 2 ~ 4 nm, when the carbonization temperature rises from 900 ~ 1 500.

**Key words** C/C composite, Carbonization temperature, Microstructure, Thermal property

### 1 前言

碳毡增强碳基复合材料 (C/C) 以碳毡为增强体,

通过化学气相渗透工艺 (CVI) 及树脂压力浸渍 碳化工  
艺 (PIC) 致密而成, 具有比强度、比模量高, 良好的耐烧

收稿日期: 2004 - 10 - 18

作者简介: 周红英, 1968 年出生, 高级工程师, 主要从事碳 碳复合材料工艺研究工作

宇航材料工艺 2005 年 第 2 期

— 47 —

蚀性能,线膨胀系数低和抗热震性优异等特点,在航空航天领域得到了广泛的应用。糠酮树脂具有良好的耐碱性、耐热性及自聚过程缓慢等特点,是液相致密常用的浸渍剂,其碳化温度目前国内为 900 左右。碳化时,随着温度的上升,坯体内树脂发生裂解、缩聚,小分子副产物 H<sub>2</sub>O、CO、CH<sub>4</sub>、H<sub>2</sub>等逐步排出,而产生的碳保留在增强体内部填充孔隙,但在所得到的碳基体中仍有残留氢存在<sup>[1]</sup>。法国 SEP 下属 Carbone industrie 公司研制的 C/C 复合材料在 PC 最后一周期的碳化处理温度则为 1 600 左右<sup>[2]</sup>,本文研究 1 500 碳化工艺对 C/C 复合材料热性能及微观结构的影响。

## 2 实验

### 2.1 材料制备

(1)选用三件预氧毡(编号为 A、B、C),碳化后经化学气相沉积工艺、树脂浸渍、碳化(900)工艺致密化,中间进行一次 2 500 石墨化处理,最后再通过树脂浸渍、碳化循环使样品的整体密度达到 1.80 g/cm<sup>3</sup> 以上。样品 A、B、C 性能见表 1。

表 1 样品 A、B、C 性能

Tab 1 Properties of sample A, B and C

| 样品<br>编号 | 预氧毡                 |       |       | 碳化后                 |       |       |
|----------|---------------------|-------|-------|---------------------|-------|-------|
|          | 密度                  | xy 向  | z 向   | 密度                  | 纤维体积  | 含碳量   |
|          | /g cm <sup>-3</sup> | 强力 /N | 强力 /N | /g cm <sup>-3</sup> | 分数 /% | /%    |
| A        | 0.269               | 442.0 | 88.4  | 0.19                | 10.8  | 94.7  |
| B        | 0.286               | 602.0 | 63.4  | 0.206               | 11.70 | 96.16 |
| C        | 0.313               | 406.0 | 76.4  | 0.22                | 12.5  | 93.09 |

(2)以编号为 D 的碳毡为增强体,首先进行了 CVD 初步致密化,然后采用糠酮树脂浸渍、900 下碳化工艺增密,使样品密度达到 1.60 g/cm<sup>3</sup> 左右。碳毡原材料性能见表 2。

表 2 样品 D 碳毡性能

Tab 2 Carbon felt properties of sample D

| 密度                  | xy 向强度 | z 向强度 | 含碳量   | 纤维体积分数 |
|---------------------|--------|-------|-------|--------|
| /g cm <sup>-3</sup> | /kPa   | /kPa  | /%    | /%     |
| 0.245               | 403    | 34.7  | 95.79 | 13.9   |

### 2.2 方法

对 A、B、C 三种样品分别在中频感应炉中进行一次 1 500 左右的高温碳化处理,在碳化前后分别取样测试材料的密度、开孔率及热性能。对样品 D 在 1 500 左右碳化前后分别取样进行 X 射线衍射分析,研究材料的微观结构变化。性能测试标准及设备见表 3。

表 3 测试标准及设备

Tab 3 Test standard and equipment

| 参数名称          | 所用设备                    | 试样尺寸 /mm | 测试标准          |
|---------------|-------------------------|----------|---------------|
| 晶面间距、<br>掠射角等 | MIAD8ADVANCE<br>X-射线衍射仪 | 粉末       | QJ2507—932    |
| 热导率、<br>比热容   | TC-3000H<br>热常数测定仪      | 10×3     | GJB1201.1—913 |
| 线膨胀系数         | RPZ-1 型<br>晶体管膨胀仪       | 6×25     | Q/GB52A—2003  |
| 密度、<br>开孔率    | HG101-4 电热<br>真空干燥箱、天平  | -        | GB1994.15—883 |

## 3 结果与讨论

### 3.1 密度及开孔率

C/C 复合材料的密度及孔隙率受热处理温度影响较大,随着碳化温度的不同而不同。对样品 A 在 900 及 1 500 碳化后分别沿 xy 向及 z 向取样加工成 50 mm×4 mm 的试样,按照排水法计算试样密度、开孔率,结果见表 4。

表 4 碳化处理温度对样品 A 密度及开孔率的影响

Tab 4 Effects of carbonization temperature on density and void content of sample A

| 试样                 | 900                     |         |                         |         | 1 500                   |         |                         |         |
|--------------------|-------------------------|---------|-------------------------|---------|-------------------------|---------|-------------------------|---------|
|                    | z                       |         | xy                      |         | z                       |         | xy                      |         |
|                    | 密度 / g cm <sup>-3</sup> | 开孔率 / % | 密度 / g cm <sup>-3</sup> | 开孔率 / % | 密度 / g cm <sup>-3</sup> | 开孔率 / % | 密度 / g cm <sup>-3</sup> | 开孔率 / % |
| 1                  | 1.85                    | 5.43    | 1.89                    | 5.63    | 1.85                    | 5.04    | 1.86                    | 5.43    |
| 2                  | 1.86                    | 5.26    | 1.86                    | 5.09    | 1.85                    | 4.93    | 1.82                    | 3.17    |
| 3                  | 1.87                    | 5.59    | 1.90                    | 5.84    | 1.84                    | 5.09    | 1.83                    | 4.98    |
| 4                  | 1.86                    | 5.23    | 1.90                    | 5.35    | 1.83                    | 4.48    | 1.84                    | 5.26    |
| 5                  | 1.87                    | 5.10    | 1.87                    | 4.98    | 1.85                    | 3.48    | 1.85                    | 4.94    |
| $\bar{x}$          | 1.862                   | 5.322   | 1.844                   | 5.378   | 1.844                   | 4.604   | 1.84                    | 4.756   |
| C <sub>v</sub> / % | 0.449                   | 3.578   | 0.964                   | 6.698   | 0.485                   | 14.616  | 0.859                   | 19.12   |

从表 4 可看出,与 900 碳化相比,1 500 碳化后,材料在  $xy$ 向、 $z$ 向的试样密度分别降低了 2.3% 及 0.97%,这是由于碳化温度为 900 左右时,树脂碳化形成的缩合苯环中仍有少量氢、氧等杂质元素未挥发掉,温度升至 1 500 左右后,内部非碳元素气体继续外逸,材料进一步失重,导致材料密度降低。

由于 C/C 复合材料工艺的复杂性决定了材料本身是一种非均质材料,其内部孔隙结构及空间分布较为复杂,且存在两种不同的气孔:开口气孔及闭口气孔,其中闭口气孔是不和外界大气相贯通的。本文按照 GB 1994.15—88 标准测试的孔隙率为开口气孔率(开孔率),未考虑材料中闭口气孔因素的影响,但开孔率的变化在一定程度上可以反映出材料内部孔隙率的变化情况。从测试结果看来,试样开孔率由于取样位置的不同表现出相对较大的离散性,而且沿  $z$ 向取样的试样开孔率总低于  $xy$ 向取样的开孔率,说明整体毡 C/C 复合材料层间孔隙或微裂纹是构成材料开孔的主要因素之一。与 900 碳化相比,1 500 碳化后,材料的  $xy$ 向、 $z$ 向试样平均开孔率分别降低了 11.6%、13.5%。

为了研究 1 500 碳化后 C/C 复合材料内部微晶的结构变化,对样品 D 在处理前后分别取样进行 X 射线衍射分析,运用 Debye-Scherrer 公式<sup>[11]</sup>及 Bragg 公式<sup>[13]</sup>计算微晶沿 C 轴方向的尺寸  $L_c$  值和晶面层间距。

$$\text{Debye-Scherrer公式为: } L_c = \frac{0.89 \cdot \cdot 57.3}{B_{00L} \cos \alpha} \quad (1)$$

式中,  $L_c$  为碳微晶沿 C 轴方向的尺寸, 为入射 X 射线的波长;  $B_{00L}$  为经过校正的 (00L) 衍射的半高宽;  $\alpha$  为与晶面 (00L) 相应的射线掠射角。

$$\text{Bragg公式为: } n \lambda = 2d \sin \theta \quad (2)$$

式中,  $d$  为晶面间距;  $\theta$  为布拉格角;  $n$  为正整数。

900 与 1 500 碳化的 (002) 面衍射峰曲线见图 1, 通过公式 (1)、(2) 分别计算出不同温度碳化后晶体的层间距  $d_{002}$  及  $L_{c(002)}$  值, 见表 5。

图 1 表明, 900 碳化后形成的无定形碳只有较弱的衍射峰, 而经过 1 500 碳化后, 衍射峰较为锐利。表 5 的计算结果也表明: 整体毡 C/C 复合材料碳化温度在 900 时, 微晶结构成熟度低,  $L_c$  值较小。经过 1 500 碳化后, 由于分子进一步取向排

列, (002) 面层间距缩小、 $L_c$  值增大。

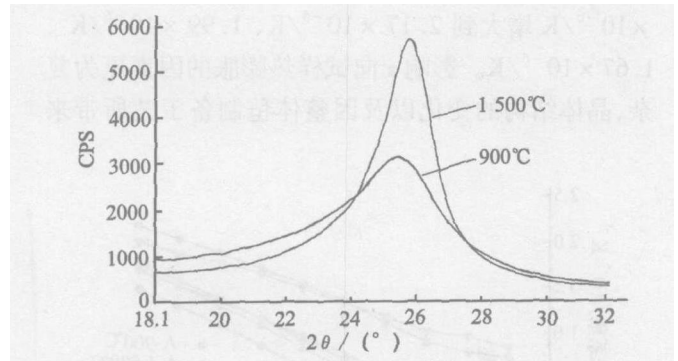


图 1 样品 D 在不同温度碳化后的 X 射线衍射图

Fig 1 X ray diffraction curves of sample D

表 5 样品 D 微晶  $d_{002}$  及  $L_{c(002)}$  值

Tab 5  $d_{002}$  and  $L_{c(002)}$  of sample D

| 碳化温度 / | $d_{002}$ / nm | $L_{c(002)}$ / nm |
|--------|----------------|-------------------|
| 900    | 0.350 4        | 2                 |
| 1 500  | 0.346 2        | 4                 |

### 3.2 线膨胀系数

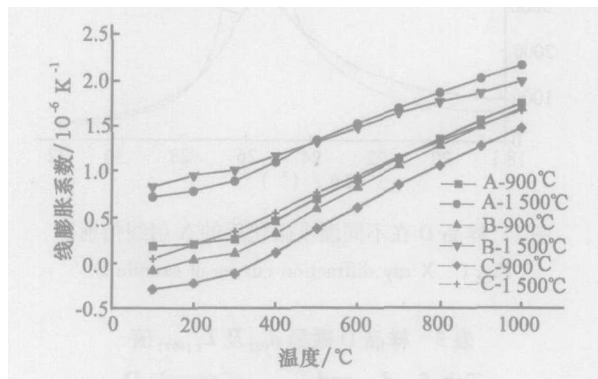
样品 A、B、C 分别在 900、1 500 碳化后, 测试了材料  $xy$  向及  $z$  向从 RT~1 000 时的线膨胀系数, 不同碳化温度后材料线膨胀系数随测试温度的变化情况见图 2。

在 C/C 复合材料中, 碳纤维的线膨胀系数较低, 并具有择优取向性, 沿纤维轴向的膨胀一般为  $(-0.72 \sim -0.90) \times 10^{-6} / K$ , 垂直纤维轴向的线膨胀系数为  $(22 \sim 32) \times 10^{-6} / K$ <sup>[41]</sup>; 树脂碳的线膨胀系数一般为  $(4 \sim 6) \times 10^{-6} / K$ <sup>[51]</sup>。由于碳毡增强体中层面  $xy$  向纤维为杂乱排列, 相互缠结, 层与层之间是依靠针刺方式引入的  $z$  向纤维来维系, 纤维含量相对较低, 因此致密化后的复合材料的性能也呈现出明显的各向异性,  $xy$  向线膨胀系数低于  $z$  向线膨胀系数。

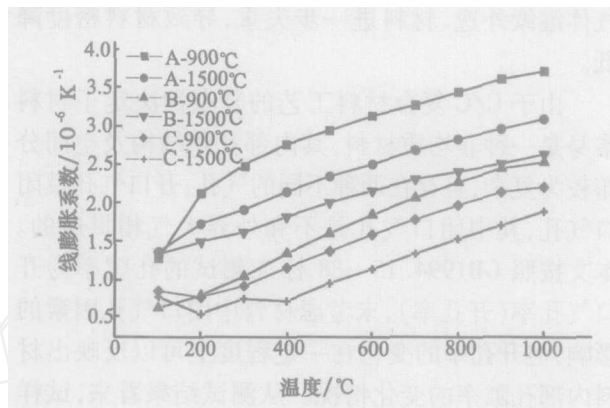
影响复合材料热膨胀的因素较多, 在增强材料方向的热膨胀主要受增强纤维的控制, 在垂直纤维的方向, 孔隙也是控制材料热膨胀的一个主要因素, 热膨胀通过材料中的狭窄孔隙来达到均衡<sup>[6]</sup>。从图 2 可看出, 样品 A、B、C 在经过 1 500 碳化后, 由于材料内部孔隙率的降低,  $xy$  向的线膨胀系数均较

处理前出现增大现象,在 1 000 时的线膨胀系数分别由碳化前的  $1.75 \times 10^{-6} / \text{K}$ 、 $1.70 \times 10^{-6} / \text{K}$ 、 $1.48 \times 10^{-6} / \text{K}$ 增大到  $2.17 \times 10^{-6} / \text{K}$ 、 $1.99 \times 10^{-6} / \text{K}$ 、 $1.67 \times 10^{-6} / \text{K}$ 。影响  $z$ 向试样热膨胀的因素更为复杂,晶体结构的变化以及因整体毡制备工艺所带来

的材料本身存在的层间结构不均匀现象均对材料的热膨胀产生影响。从测试结果来看,1 500 碳化前后三种样品  $z$ 向线膨胀系数的变化不完全一致,A、C样品高温碳化后线膨胀系数降低,而 B 试样的线膨胀系数却增大。



(a)  $xy$ 向



(b)  $z$ 向

图 2 碳化温度对样品 A、B、C 线膨胀系数的影响

Fig 2 Effects of carbonization temperature on linear expansion coefficient of sample A, B and C

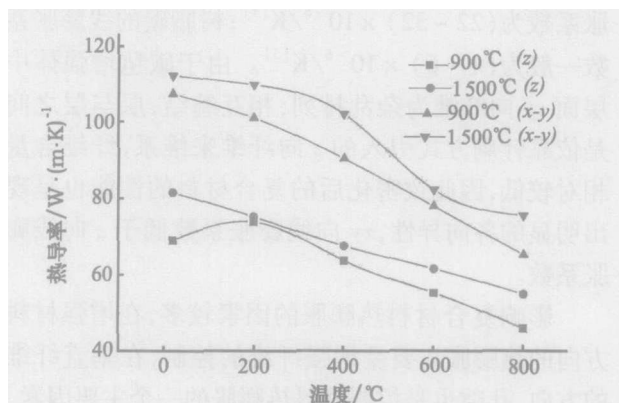
### 3.3 比热容及热导率

图 3 为样品 A 经不同碳化温度处理后的热导率、比热容随测试温度的变化情况。由图 3(a) 看出,材料的热导率均随着测试温度的升高而下降,这是由于固体材料的热导主要是由晶格的振动来实现的,晶格的振动使得热量从温度较高处向温度较低处传递。晶格振动存在两种传导机制,即光子传导及声子传导,在 C/C 复合材料中,热传导主要为声

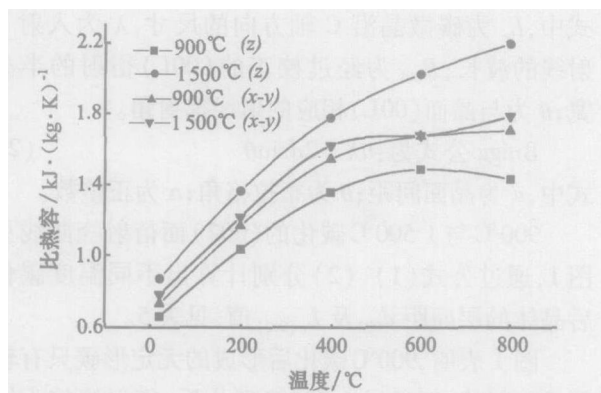
子传导机制,根据 Debye 方程<sup>[7]</sup>:  $\kappa = (1/3) c_v L$  ( $c_v$  为单位体积的热容,  $v$  为声子的传播速度,  $L$  为声子的平均自由程),热导率与声子的平均自由程成正比,温度升高时,由于热振动缩短了自由程,引起热导率减小。碳素材料热导率与孔隙率有以下的关系式:

$$K = (1 - k) K_0 \quad (3)$$

式中,  $K_0$  为孔隙率为 0 时热导率,  $K$  为被测材料的热导率,  $k$  为被测材料的实际孔隙率,  $k$  为修正系数。



(a) 热导率



(b) 比热容

图 3 碳化温度对样品 A 热导率及比热容的影响

Fig 3 Effects of carbonization temperature on thermal conductivity and specific thermal capacity of sample A

根据(3)式,C/C复合材料的热导率会随孔隙率的下降而提高,由于高温碳化后C/C复合材料晶层间距减小,微晶尺寸增大,孔隙率下降,材料的热导率提高。测试温度800时,样品A的 $xy$ 向热导率由处理前的 $65.07\text{ W}/(\text{m}\cdot\text{K})$ 增大到 $75.44\text{ W}/(\text{m}\cdot\text{K})$ , $z$ 向热导率由处理前的 $45.98\text{ W}/(\text{m}\cdot\text{K})$ 增大到 $54.86\text{ W}/(\text{m}\cdot\text{K})$ 。

从图3(b)可看出,比热容随着测试温度及热处理温度的升高而增大。与900碳化相比,样品A经过1500碳化后,其800时 $xy$ 向、 $z$ 向比热容分别增大 $0.09\text{ kJ}/(\text{kg}\cdot\text{K})$ 、 $0.76\text{ kJ}/(\text{kg}\cdot\text{K})$ 。

样品B、C在1500碳化前后的比热容及热导率也基本表现出同样的变化趋势,其中样品B在800的 $xy$ 向、 $z$ 向比热容分别增大 $0.28\text{ kJ}/(\text{kg}\cdot\text{K})$ 、 $0.48\text{ kJ}/(\text{kg}\cdot\text{K})$ ,热导率分别增大 $2.12\text{ W}/(\text{m}\cdot\text{K})$ 、 $9.66\text{ W}/(\text{m}\cdot\text{K})$ ;样品C的 $xy$ 向、 $z$ 向比热容分别增大 $0.01\text{ kJ}/(\text{kg}\cdot\text{K})$ 、 $0.20\text{ kJ}/(\text{kg}\cdot\text{K})$ , $xy$ 向热导率由处理前的 $81.56\text{ W}/(\text{m}\cdot\text{K})$ 增大到 $91.51\text{ W}/(\text{m}\cdot\text{K})$ , $z$ 向热导率的变化略有不同,即室温下的 $z$ 向热导率由处理前的 $97.45\text{ W}/(\text{m}\cdot\text{K})$ 增大到 $109.91\text{ W}/(\text{m}\cdot\text{K})$ ,随着测试温度逐渐升至800时,处理前后的热导率趋于相近,600的热导率分别为 $72.10\text{ W}/(\text{m}\cdot\text{K})$ (900碳化)、 $78.18\text{ W}/(\text{m}\cdot\text{K})$ (1500碳化),800的热导率分别为 $65.34\text{ W}/(\text{m}\cdot\text{K})$ (900碳化)、 $63.53\text{ W}/(\text{m}\cdot\text{K})$ (1500碳化),但基本趋势是1500处理后材料的热导率增大了。

#### 4 结论

碳化处理温度对C/C复合材料的微观结构及热性能有明显影响。碳化处理温度由900提高到1500后,C/C复合材料微晶尺寸增大,层间距减小,这种微观结构变化对材料的密度、开孔率及热性能产生影响。与900碳化相比,对C/C复合材料最后一个周期进行1500的高温碳化后,材料的密度及开孔率均有所降低;在热性能方面,随着碳化温度的提高,材料在测试温度下的 $xy$ 向、 $z$ 向的热导率及比热容均表现出增大趋势, $xy$ 向线膨胀系数也有所增大。影响材料 $z$ 向线膨胀系数的因素较为复杂,在1500碳化前后的变化趋势不明显。

#### 参考文献

- 1 马伯信. 碳/碳复合材料工艺基础. 西安:航天科技集团公司四院,2002:24,394
- 2 杨国华. 炭素材料(下册). 北京:中国物资出版社,1999:113
- 3 周玉. 材料分析方法. 北京:机械工业出版社,2000:18
- 4 赵渠森编译. 高模量高强度碳纤维. 燃料化学工业出版社,1972:40
- 5 Hatsuo Ishida. Interfaces in polymer, ceramic, and metal matrix composites. Elsevier Science Publishing Co., Inc., 1988:3
- 6 李瑞珍,张建艺,袁雪等译. 碳纤维增强体和碳/碳复合材料. 西安航天复合材料研究所,2003:130
- 7 邱海鹏,郭全贵,宋永忠等. 石墨材料导热性能与微晶参数关系的研究. 新型炭材料,2002;17(1):38

(编辑 李洪泉)

## 无损检测用铱 192 源

铱 192 源采用 $0.2\sim 0.3\text{ mm}$ 厚的高纯金属铱片做为靶材料,经高通量反应堆的热中子辐照后,按 $^{191}\text{Ir}(n,\gamma)^{192}\text{Ir}$ 核反应生成高比活度铱 192,然后将一定数量的放射性铱片分装在单层不锈钢包壳内,氩弧焊密封,即成无损检测用铱 192 源。采用电离室测量装置测出源在一定距离处的照射量率,然后计算出源的等效活度。不确定度好于 $\pm 7\%$ ;源的泄漏和表面放射污染采用浸泡法和单道谱仪检测;源的安全性能等级按GB4075的规定检验;铱 192所含放射性杂质采用半导体探测器多道谱仪检验。铱 192源设计合理,制造工艺先进,质量可靠使用安全。主要技术指标达到国外同类产品水平。本产品主要用于钢铁轻合金和非金属设备等的无损检测。其能量适中,使用范围广,对 $10\sim 100\text{ mm}$ 厚的钢板, $30\sim 200\text{ mm}$ 厚的轻合金板以及 $10\sim 50\text{ g}/\text{cm}^2$ 的其他材料,均有良好的探伤效果,在机电、化工、锅炉、机械、冶金等众多行业,具有广阔的使用前景,其经济效益与社会效益显著。本成果曾获部级科技进步三等奖。

(成都市 291信箱 100分箱 610005)

·李连清·