

不同基体碳对单向 C/C 复合材料导热性能的影响

陈洁 熊翔 肖鹏

(中南大学粉末冶金研究院国家重点实验室,长沙 410083)

文 摘 研究了不同基体碳结构对 C/C 复合材料导热性能的影响。结果表明:树脂碳与光滑层热解碳相比,树脂碳与碳纤维 C₂ 结合紧密,热处理过程中应力石墨化明显,而光滑层热解碳与碳纤维 C₂ 结合疏松,存在明显的界面裂纹,热处理过程中应力石墨化不明显。随着热处理温度的升高,树脂碳基体更有利于材料的热传导。

关键词 C/C 复合材料,导热性能,基体碳

Effect of Carbon Matrix on Thermal Property of Unidirectional C/C Composite

Chen Jie Xiong Xiang Xiao Peng

(State Key Laboratory of Powder Metallurgy, Central South University, Changsha 410083)

Abstract The effects of different carbon matrixes on thermal property were investigated based on the mechanism of thermal conductivity in C/C composite. The results show that, as for resin carbon matrix and SL pyrocarbon matrix, resin carbon matrix has close connection with carbon fiber, and takes on well stress-graphitization effect. However, SL pyrocarbon matrix has loose connection with carbon fiber, and the stress-graphitization effect is not evident. With the increase of temperature, resin carbon matrix becomes more beneficial to heat conduction compared with SL pyrocarbon matrix.

Key words C/C composite, Thermal property, Carbon matrix

0 前言

随着我国航天技术的不断发展,对航天用抗烧蚀及防热材料的性能要求越来越高。高功率密度电子器件、核聚变装置用面对等离子体材料在运行过程中会产生和积累大量的热量^[1-3],为保证设备稳态运行,需将产生的热量及时导出,因而对材料的导热性能提出很高要求^[4-5]。C/C 复合材料以其高温强度高、线胀系数小及导热率高等一系列优异性能,被认为是一种最有发展前途的新型耐高温结构材料,并已广泛应用于航天航空等领域^[6-7]。

基体碳的种类及结构对 C/C 复合材料的导热性能影响很大。本文研究了树脂碳基体和光滑层热解炭基体 C/C 复合材料的导热性能,分析了基体碳结构对 C/C 复合材料导热性能的影响机理。

1 实验

1.1 试样制备

在自制石墨夹具内叠层无纬布 (T300, 12K),得到纤

维体积分数为 31% 的单向长纤维预制体 (C₀, C₂)。将 C₂ 进行化学气相渗透 (CVI) 增密,在 CVI 炉中,以丙烯为主要碳源气,900 以上沉积至样品最终密度为 1.68 g/cm³ 左右;C₀ 采用呋喃树脂浸渍-炭化工艺同样增密至 1.68 g/cm³。最后两样品分别经 2 000、2 300、2 500 最终石墨化处理。文中用 C_x-YYYY 代表不同温度处理的样品,其中 C_x 代表样品,YYYY 代表热处理温度,如 C₀-2000 表示经过 2 000 石墨化后的 C₀ 样品。

1.2 显微结构分析

以环氧树脂为主要镶嵌料,样件镶样后在 MEF3A 金相显微镜下观察。

1.3 石墨化度的测量

石墨化度是根据 Franklin 模式,由 Mering 和 Maire 公式计算^[8],其简化形式为:

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

式中, g 为石墨化度, $d_{002} = \lambda / 2 \sin \theta$, d_{002} 为 (002) 面的层间距, λ 为入射 X 射线波长, θ 为衍射角。0.3440

收稿日期:2007-05-21;修回日期:2007-09-26

基金项目:C/C 复合材料导热机制及设计 (2006CB600907)

作者简介:陈洁,1978 年出生,博士研究生,主要从事高性能 C/C 复合材料的研究

nm为完全未石墨化碳的层间距,0.335 4 nm为理想晶体的层间距。平均微晶尺寸 $L_{C(002)}$ 由 Scherrer 公式计算:

$$L_{C(002)} = \lambda / B \cos \theta$$

式中, B 为衍射峰半高宽。

XRD测量在日本 Rigaku - 3014型 X射线衍射光谱仪上进行。采用粉末试样, Si作内标, Cu K 1单色光辐射、管电压 35 kV、电流 20 mA, 2 θ 取值范围 22 $^{\circ}$ ~29 $^{\circ}$ 间隔 0.02 $^{\circ}$ 步、速度 0.5步/s

1.4 热导率的测量

采用脉冲激光闪光法测量热扩散率,根据以下公式计算热导率^[9]:

$$k = 418.68 a C_p d$$

式中: a 为热扩散率, C_p 为比热容 [室温下通常取 C_p

$=0.171 \text{ J}/(\text{g}\cdot\text{K})$]; d 为表观密度。热扩散率测量在 JR1型热物性综合测试仪上进行。样品尺寸: 10 mm \times 4 mm,平行和垂直纤维方向取样。

2 结果与分析

2.1 测试结果

C_0 和 C_2 样品纤维种类、含量、排布、最终密度及石墨化工艺均相同,只是基体碳不同, C_0 为纯树脂碳基体, C_2 为纯热解炭基体。由表 1可知, C_0 的孔隙率小于 C_2 ,两样品石墨化度都随热处理温度的升高而增大,且 C_0 的增长幅度大于 C_2 。热处理温度较低时, C_0 -2000、 C_2 -2000两样品垂直和平行纤维方向的热导率差别不大,随着热处理温度的提高,样品两方向的热导率均增加, C_0 -2500的热导率已大大高于 C_2 -2500的,且 C_0 的热导率随温度的增长幅度明显大于 C_2 的。

表 1 材料测试性能

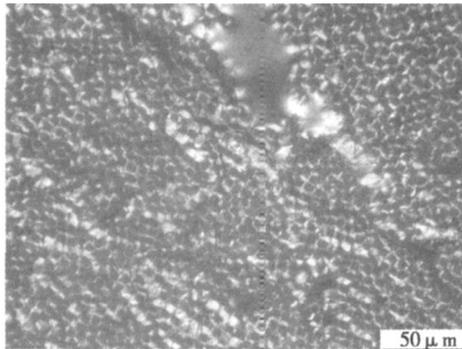
Tab 1 Properties of samples

样品	纤维体积 分数 /%	密度 /g·cm ⁻³	开孔率 /%	石墨化度 /%			热导率 /W·(m·K) ⁻¹		
				2000	2300	2500	2000	2300	2500
C_0	31	1.68	6.5	25	65.6	79.4	4.2	13.83	17.56
				//			52.92	151.55	190.41
C_2	31	1.68	7.8	19	29.9	43	4.69	7.21	10.41
				//			44.5	82.76	120.06

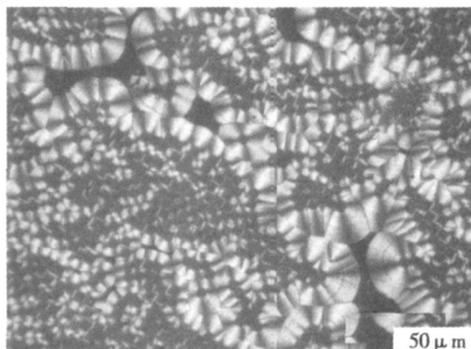
2.2 结果分析

2.2.1 显微结构

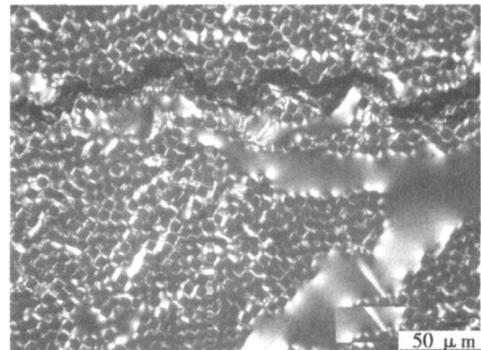
图 1为 C_0 、 C_2 样品 2 000、2 500 热处理后的偏光金相照片。



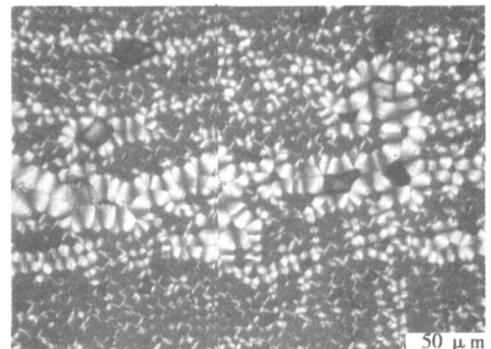
(a) C_0 - 2000



(b) C_2 - 2000



(c) C_0 - 2500



(d) C_2 - 2500

图 1 材料不同温度石墨化后的偏光金相照片

Fig 1 PLM micrographs of composites after HTT

由图 1(a)可知, C_0 材料中,树脂碳与碳纤维结合紧密,基体中孔隙较少,存在少量的层间裂纹;由图 1

(b)可知, C₂ 材料基体中存在较多的孔隙和微观裂纹,无明显层间裂纹。其中所沉积的热解碳,其表面光滑,呈现出明显的十字消光条纹,细节很少,且环绕碳纤维存在明显的同心圆裂纹,符合 SL 的结构特征^[10],为光滑层热解碳。

对于 C₀ 样品,树脂在炭化时收缩较大^[11],因此更容易在纤维间距较大的无纬布层间产生少量裂纹。对于 C₂ 样品,只有丙烯气体能顺利到达各个孔隙,并在孔壁上沉积下来,才能达到增密的效果。根据孔隙尺寸与分子运动平均自由程的相对大小,气体在多介质内的扩散传输分为 3 种方式: Fick 扩散、Knud-Sen 扩散以及过渡扩散^[12-13]。Fick 扩散在孔径尺寸比平均自由程大得多时起控制作用; Knud-Sen 扩散在孔径尺寸远小于平均自由程时起控制作用;当孔径与平均自由程的关系介于上述两种扩散之间,属过渡扩散,孔径越大受 Fick 扩散的影响也越大。Fick 扩散的有效扩散系数要远大于 Knudsen 扩散,对气体的传输十分有利。经计算在实验条件下丙烯的分子运动平均自由程为 10 μm 左右,而样品的层内纤维间距经计算约为 4 μm 左右,因此层内扩散主要受 Knud-Sen 扩散影响,有效扩散系数很小,扩散十分缓慢,沉积效率低,易形成闭孔。而层间纤维距约 100 μm 左右,在过渡扩散范围, Fick 扩散有较大的控制作用,有效扩散系数相对较大,气体传输阻力小,附近区域可以得到较好的致密化。因此形成了如图 1 (b) 的显微结构,层间致密,大量孔隙存在于基体内。

与图 1 (a)、(b) 对比, C₀ - 2500 碳纤维周围的树脂碳呈现出较强的光学活性,且距碳纤维较远的大块树脂碳也显示出一定的光学特征。这是由于高温热处理过程中碳纤维 C₂ 与树脂碳的热收缩率不同^[14],在其界面产生了一定的热应力,且树脂碳与碳纤维 C₂ 结合较紧密,因此该热应力的存在有效促进了纤维周围树脂碳石墨化过程碳原子沿纤维轴向的有序排列,即应力石墨化^[15],因而纤维周围的基体碳显示出一定的光学活性。随着热处理温度的提高, C₀ 样品中除了树脂碳基体和碳纤维本身石墨化度的提高外,由于纤维和树脂碳界面应力的存在,还存在较强的额外石墨化——应力石墨化,且热处理温度越高,应力石墨化越明显,因此 C₀ 样品石墨化度显著提高。而 C₂ 样品两温度下的偏光照片基本无差别,即 C₂ 样品的应力石墨化并不明显。这是由于:一方面光滑层热解炭本身各向同性度较高,可石墨化能力不强;另一方面,光滑层热解炭与碳纤维 C₂ 界面结合较弱,存在明显界面裂纹,因此该材料中的界面应力石墨化不明显。

宇航材料工艺 2008年 第1期

所以随着热处理温度的提高, C₂ 样品的石墨化提高程度远小于 C₀ 样品 (表 1)。

2 2 2 热导率

对于 C/C 复合材料,碳原子的晶格震动是材料热传导的基础。根据量子理论,材料中的导热可看成是声子以弹性波的形式进行传播。即 C/C 复合材料中的热传导是声子相互作用的结果,根据 Debby 公式, C/C 复合材料的热导率可表示为:

$$\lambda = \frac{1}{3} C L \quad (1)$$

式中, λ 为热导率, C 为热容, v 为声子的速度, L 为声子平均自由程。室温下碳/石墨材料热导率主要由 L 的大小决定, L 取决于声子的碰撞和散射,与材料微晶尺寸差不多成正比^[16]。声子在 C/C 复合材料中的作用方式分为两种: (1) 声子与声子的相互作用; (2) 声子与缺陷、界面的相互作用。因此 C/C 复合材料微观结构对材料的导热性能有重要的影响。

就实验两样品而言,在其他条件相同的情况下,材料的基体碳性质,孔隙率是影响两样品导热性能差异的主要因素。

热处理温度较低时 (2 000 °C), 两样品石墨化度均很低,碳纤维、基体碳还处于乱层石墨状态,因此两样品两方向的热导率都不高。随着热处理温度的升高 (2 300、2 500 °C), 材料石墨化度提高,微观结构有序度提高,两材料体现出各自的导热特征。材料沿纤维方向的热传导通道为碳纤维和基体碳,而碳纤维是主要的传热通道,文献 [17] 显示 PAN 碳纤维轴向热导率约 100 W / (m · K), 而光滑层热解炭仅为 25 W / (m · K), 材料中的热阻为基体中的孔隙,裂纹。就两材料沿纤维方向的热传导而言:一方面, C₀ 样品中的孔隙主要为无纬布层间的裂纹,该裂纹扁平,沿纤维方向,根据平板传热的并联模型^[18],层间裂纹不会改变材料沿该方向的传热路径,影响材料的传热效率。而对于 C₂ 材料,虽然预制体的层间被热解炭很好的填充,但基体内部存在较多的不规则闭孔隙,这些闭孔三维尺寸相当,是沿纤维方向热传导的热阻,将成为传热过程声子散射中心,降低该方向的传热效率。另一方面,随石墨化温度的提高, C₀ 样品中应力石墨化效应比 C₂ 样品中明显,基体碳微区石墨化度更高,因此热传导过程中声子的平均自由程更大,更有利于材料的热传导。综上,随着热处理温度的提高, C₀ 沿纤维方向的热导率大于 C₂; 对于垂直于纤维方向的热传导:碳纤维的经向导热率很低,文献 [9] 指出 PAN - 300 碳纤维经向热导率仅为 8 W / (m · K), 因此复合材

料该方向上传热的主要通道为基体碳。此时基体碳的结晶度、缺陷(孔隙、裂纹)、纤维/基体界面等对材料该方向的导热有很重要的影响。 C_2 材料中热解炭与碳纤维间结合较弱,存在较明显的界面裂纹,且光滑层热解炭本身存在绕碳纤维的同心圆裂纹,这些裂纹都沿纤维轴向,导致垂直方向传导过程中,裂纹中的传热主要靠空气的热扩散来实现,因此严重阻碍了材料该方向的热传导效率,所以 C_2 垂直纤维方向的热导率也低于 C_0 。另一方面,随着热处理温度的提高, C_0 样品应力石墨化效应明显高于 C_2 样品,造成了 C_0 样品中基体碳的碳层增大和缺陷减少幅度明显高于 C_2 。因此,高热处理后, C_0 垂直纤维方向的热导率也大于 C_2 。

3 结论

基体碳结构对C/C复合材料的导热性能有重要的影响。树脂碳和光滑层热解炭相比,树脂碳与碳纤维结合紧密,热处理过程中应力石墨化明显,而光滑层热解炭与碳纤维结合疏松,存在明显的界面裂纹,热处理过程中应力石墨化不明显。不论是沿纤维方向还是垂直纤维方向的热导率,树脂碳基体C/C复合材料都高于光滑层热解炭基体C/C复合材料,热处理温度越高,两者差别越大。

参考文献

- 1 Hino T, Akiba M. Japanese development of fusion reaction plasma components. *Fusion Engineering and Design*, 2000; 49 ~ 50: 97 ~ 105
- 2 Murakami M, Nishkin K, Nakamura K et al. High-quality and highly oriented graphite block from polycondensation polymer films. *Carbon*, 1992; 30 (2): 255 ~ 262
- 3 郭全贵, 刘朗, 宋进仁等. 中国的超导托卡马克装置 HT-7U 用炭基面对等离子体材料的研究. *新型炭材料*, 2001; 16(3): 64 ~ 68
- 4 芦时林, Rand B. 高导热大直径中间相沥青碳纤维的

研制及结构表征. *新型炭材料*, 2000; 15(1): 1 ~ 5

- 5 张光晋, 郭全贵, 刘占军等. 掺杂石墨导热性能的研究. *新型炭材料*, 2001; 16(1): 25 ~ 28
- 6 Donald L S, Kenneth E D. Unique application of carbon-carbon composite materials (part two). *Sample Journal*, 1999; 35 (4): 51 ~ 63
- 7 王海军, 王齐华, 顾秀娟. 碳/碳复合材料抗氧化行为的研究进展. *材料科学与工程*, 2003; 21(1): 117 ~ 121
- 8 Sbaizer O, Lucchini E. Influence of residual stresses on the mechanical properties of a layered ceramic composite. *J Euro Ceram. Soc.*, 1996; 16: 813 ~ 818
- 9 于澍, 刘根山, 李溪滨等. 炭/炭复合材料热导率影响因数的研究. *稀有金属材料与工程*, 2003; 32(3): 213 ~ 215
- 10 Pierson H O, Lieberman M L. The structure of pyrocarbon. *Carbon*, 1975; 13(3): 159 ~ 166
- 11 韩杰才, 赫晓东等. 碳/碳复合材料研究新进展(1). *宇航材料工艺*, 1994; 24(4): 1 ~ 5
- 12 侯向辉, 李贺军, 刘应楼. 单向碳/碳复合材料 CV 致密化机理研究. *西北工业大学学报*, 1999; 17(2): 221 ~ 225
- 13 李汝辉. *传质学基础*. 北京: 北京航空学院出版社, 1989
- 14 成会明, 张名大, 周本濂等. 短碳纤维/树脂碳复合材料石墨化行为的研究. *炭素技术*, 1989; (2): 7 ~ 10
- 15 Fuqin Zhang, Baiyun Huang, Qizhong Huang et al. Effects of the interface on the graphitization of a carbon fiber/pyrolytic carbon composite. *Carbon*, 2003; 41: 610 ~ 612
- 16 Savage G. *Carbon Carbon Composites*. London: Chapman & Hall, 1993; 309 ~ 317
- 17 Manocha L M, Ashish Warrier, Manocha S et al. Thermophysical properties of densified pitch based carbon/carbon materials—Bidirectional composites. *Carbon*, 2006; 44: 488 ~ 495
- 18 曾竟成, 罗青, 唐羽章. *复合材料理化性能*. 长沙: 国防科技大学出版社, 1998: 21 ~ 23

(编辑 吴坚)