

不同 T300 级碳纤维轴棒法 C/C 复合材料的导热性能

冯阳阳 崔红 李瑞珍 吴书峰

(西安航天复合材料研究所,西安 710025)

文 摘 选取两种国产 T300 级 PAN 基碳纤维,轴棒法制备 4D 预制体,以高温煤沥青为前驱体,采用液相浸渍-炭化以及石墨化相结合的技术制备 C/C 复合材料(密度 $\geq 1.95 \text{ g/cm}^3$),研究了 C/C 复合材料从室温(RT)到 800℃ 的热导率及其影响因素。研究表明,在实验温度范围内 C/C 复合材料的热导率随温度升高而降低,由于原材料自身特性和预制体编织结构具有方向性,使 C/C 复合材料的导热性能表现出各向异性,径向热导率明显高于轴向;密度高、开孔率小、石墨化程度高的 C/C 复合材料由于晶粒间连通状态好,微晶结构趋于完整,材料的热导率增大;以低压热处理为最终处理工艺的 C/C 复合材料热导率略有提高;采用国产 T300 级与东丽 T300 碳纤维制备的 C/C 复合材料的热导率相当。

关键词 碳纤维, C/C 复合材料, 轴棒法, 热导率

Thermal Conductance of Axial Carbon Rods C/C Composites Woven With Different T300 Carbon Fiber

Feng Yangyang Cui Hong Li Ruizhen Wu Shufeng

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

Abstract By taking axial carbon rods 4D preform woven with two kinds of T300 grade PAN based carbon fiber made in China as reinforcement and high temperature coal-tar pitch as matrix precursor, the C/C composites with a density up to 1.95 g/cm^3 were prepared by using combined impregnation-carbonization and graphitization techniques. Thermal conductivity of the C/C composites from RT to 800℃ and the influencing factors were discussed. The results show that thermal conductance of the C/C composites is decreased with increasing of the temperature under the experimental condition. Because of the own features of raw materials and the directivity of preform, the thermal conductivity of the C/C composites along radial direction is higher than that of axial direction. C/C composites with higher density, lower porosity and higher graphitization degree have higher thermal conductivity due to their excellent connectivity between crystal particles and gradually perfected crystal microstructure. The thermal conductivity of the C/C composites with low pressure heat treatment as its final process is higher than that after high pressure carbonization. The thermal conductivity of C/C composites prepared by T300 carbon fibers made in China is similar to that of the C/C composites prepared by Toray T300 carbon fibers.

Key words Carbon fiber, C/C composites, Axial carbon rods weaving method, Thermal conductivity

0 引言

C/C 复合材料具有优良的可设计性、优异的高温性能^[1], 特别是其在高温下具有高比强度、高比模量、良好的耐烧蚀性能、热物理性能、摩擦磨损性能等, 已成功应用于导弹的再入头锥、固体火箭发动机喷管喉衬、航天飞机结构件、飞机刹车盘等^[2]。在这些领域, 材料使役过程中要受瞬时从贮存环境温度到

工作温度(约 4 000 K)的热冲击, 材料导热性能对其抗热震性能有很大影响。作为烧蚀功能材料使用的 C/C 复合材料能否适应其工作环境的变化, 在很大程度上取决于其热性能, 以热导率为代表的热物性值是超高温热防护材料设计中不可缺少的数据^[3]。

C/C 复合材料性能的可设计性在很大程度上受纤维增强体结构的控制和影响, 碳纤维的特性及其排

收稿日期:2010-12-15

作者简介:冯阳阳, 1988 年出生, 硕士研究生, 主要从事 C/C 复合材料工艺与应用的研究。E-mail: fenggy209@163.com

布方式都直接影响 C/C 复合材料的导热性能^[4-5]。本文研究了采用两种国产 T300 级 PAN 基碳纤维轴棒法制备 C/C 复合材料的导热性能,分析其主要影响因素,并与采用日本东丽 T300 碳纤维制备的 C/C 复合材料导热性能进行对比。

1 实验

1.1 原材料及主要设备

选取两种国产 T300 级 3K PAN 基碳纤维,分别用 CF1、CF2 表示,两碳纤维的性能见表 1,前驱体为高温煤沥青浸渍剂。主要设备有浸渍罐、炭化炉、热等静压机和石墨化炉。

表 1 碳纤维的性能参数

Tab.1 Properties of carbon fibers

碳纤维	拉伸强度	拉伸模量	伸长率
	/MPa	/GPa	/%
CF1	3970	215	1.61
CF2	3500	220	1.60

1.2 轴棒法制备 C/C 复合材料

用树脂浸渍碳纤维拉挤成刚性碳纤维棒(碳棒),并截成一定长度,在模具上构成轴向增强网络,再用软碳纤维纱在水平面进行 3 个方向的编织,形成软硬混编 4D 预制体,碳棒方向为轴向,垂直轴向碳棒的方向为径向,如图 1 所示。制备三个预制体,对预制体进行高温预处理后,经多次沥青浸渍-炭化循环,使复合材料达到一定密度水平后,再经沥青浸渍-高压炭化和石墨化相结合的循环处理,使复合材料的最终密度达到 1.95 g/cm³,其中一件以高压炭化结束,两件进行最终低压热处理。

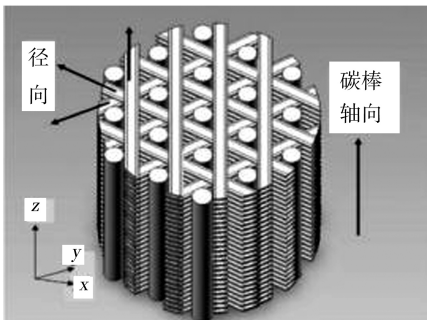


图 1 轴棒法 C/C 复合材料预制体结构
Fig.1 Preform structure of C/C composites woven by axial carbon rods

1.3 性能测试及表征

1.3.1 热物理性能

沿轴向和径向分别取 1 组试样,每组试样有效数不少于 3 个,尺寸为 $\Phi 12.7 \text{ mm} \times 3 \text{ mm}$,采用 NETZSCH LFA 457 热常数测定仪,测定试样从室温(RT)到 800℃ 的比热容和热扩散率,升温速率为

10℃/min,高纯 Ar 气保护。复合材料的热导率 λ 由式(1)计算得出。

$$\lambda = c_p \cdot \alpha \cdot \rho \quad (1)$$

式中, c_p 为比热容; α 为热扩散率; ρ 为试样的表观密度。

1.3.2 体积密度及开孔率

取一组试样(不少于 5 个),尺寸为 20 mm×20 mm×20 mm,参照 YB/T908—1997,按照真空排水法测试 C/C 复合材料的密度及开孔率。

1.3.3 石墨化度

将 C/C 复合材料磨成粉末,置于样品槽中,用 Bruker D8 ADVANCE X 射线衍射仪进行测定。石墨微晶的层间距(d_{002})和微晶堆砌厚度(L_c)利用赤道扫描图中的 002 峰计算,计算公式如下:

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

$$L_c = K \lambda / (\beta \cos \theta) \quad (3)$$

式中, λ 为 X 射线波长,取值 0.154 18 nm, θ 为 002 衍射角, β 为半峰宽, K 为校正因子,取值 1。

石墨化度 g 根据 Franklin 模式,由 Mering 和 Maire 公式计算:

$$g = \frac{0.3440 - d_{002}}{0.3440 - 0.3354} \times 100\% \quad (4)$$

式中,0.344 0 为完全未石墨化乱层结构碳的层间距;0.335 4 为理想石墨晶体的层间距。

2 结果与讨论

2.1 基本物理性能

各试验件的基本物理性能测试结果见表 2。

表 2 试验件基本性能

Tab.2 Basic properties of samples

试样	碳纤维	最终处理工艺	密度 /g·cm ⁻³	开孔率 /%	石墨化度 /%
1#	CF1	热处理	1.99	3.42	81
2-1#	CF2	热处理	2.00	3.16	85
2-2#	CF2	高压炭化	2.01	2.28	86

2.2 导热性能的各向异性

图 2 为轴棒法 C/C 复合材料轴向和径向热导率随温度变化的曲线。由图 2 可见,材料径向的热导率明显高于轴向,随着测试温度的升高,材料的轴、径向的热导率均呈下降趋势,径向热导率随温度变化幅度较大,600℃ 之后变化平缓并趋于稳定。随着温度的升高轴、径向热导率的差值减小。这样的变化规律一方面揭示了轴棒法 C/C 复合材料导热性能具有各向异性,另一方面也表明在高温状态下,材料的导热性能依然较为优异,且材料轴向和径向的热分布趋于均匀,这有利于缓解结构内部的热应力^[6]。

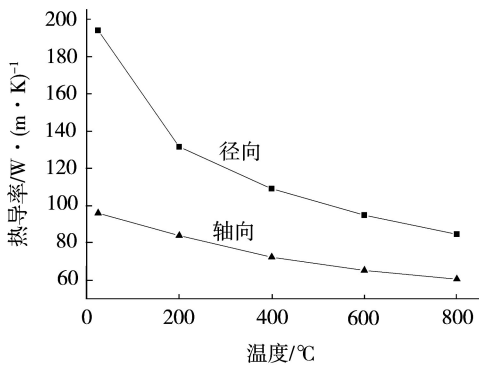


图2 C/C复合材料轴向和径向的热导率

Fig. 2 Axial and radial thermal conductivity of C/C composites

罗瑞盈曾研究了不同结晶度 C/C 复合材料的热导性能^[7], 其结果表明 C/C 复合材料的热导率随温度的变化趋势与其结晶度有很大关系, 结晶度高的石墨材料, 随温度的升高热导率逐渐降低; 结晶度低的碳材料, 热导率则变化平缓; 本实验所测为经石墨化处理的 C/C 复合材料, 故热导率表现出石墨材料的特征, 随温度的升高而降低。

文献[8-9]表明, 碳纤维的取向与热传导方向一致时热导率较高, 这是因为碳纤维具有各向异性的皮芯结构, 而在理想石墨晶体中由共轭电子组成的可以运动的高活性离域大 π 键与石墨片层平行, 石墨片层结构有利于电子的运动, 此方向的电子导热占主导, 所以沿石墨晶体层面方向的热导率可以比垂直于层面方向的大数倍到数十倍。碳纤维沿纤维径向的热导率约为 $10 \text{ W}/(\text{m}\cdot\text{K})$, 而沿纤维轴向的热导率约为 $100 \text{ W}/(\text{m}\cdot\text{K})$, 由此可知碳纤维在预制体内的取向及分布对 C/C 复合材料的热导率影响很大。本实验中预制体采用轴棒法编织, 这一特殊编织方法使得径向纤维体积分数约为 70% - 80%, 而轴向纤维体积分数约为 20% - 30%, 文献[10-11]表明: C/C 复合材料的热导率随纤维体积分数的增加而提高。碳纤维自身轴径向热导率以及预制体轴径向纤维体积分数的差异导致了 C/C 复合材料在纤维铺层方向和垂直方向上的热导率差异较大。

2.3 密度、石墨化度对导热性能的影响

经相同工艺处理所得 1# 和 2-1# 试验件的热导率见图 3。由图 3 可以看出 2-1# 其轴向和径向的热导率均高于 1#。由表 2 可知虽然二者的密度相差无几, 但是 2-1# 的开孔率较小, 石墨化度较高。文献[12]表明, C/C 复合材料的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。C/C 复合材料的开孔率小, 则晶粒间保持较好的连通状态, 声子的平均自由程大; 石墨化度提高, 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, 不完整性降低, 沿层面方向的六角环形片

状大分子中的杂质减少, 三维排列的层间距离 (d_{002}) 也相应缩小^[13]。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, 从而使热导率增大。

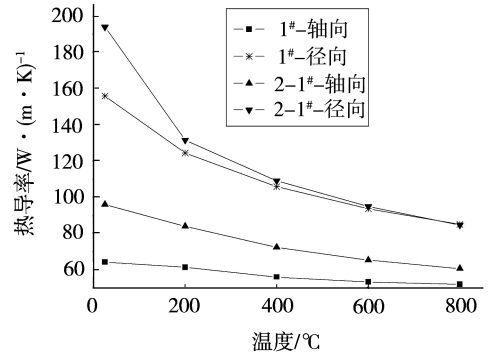


图3 1#和2-1#轴向及径向的热导率

Fig. 3 Axial and radial thermal conductivity of 1# and 2-1#

若材料的密度和墨化程度低, 则晶粒之间存在间隙、孔洞, 结构缺陷多, 微裂纹、孔洞、晶格缺陷会成为热量传导的障碍, 将引起声子的严重散射, 热传导的通道被隔断, 故热导率低。文献[14]表明: 在 20-800°C, C/C 复合材料的热导率与密度间的关系呈近似的线性关系。

2.4 最终处理工艺对热导率的影响

采用同种碳纤维制备的两试验件, 2-2# 以高压炭化状态结束, 而 2-1# 则以低压热处理结束, 图 4 所示为两试样的热导率。

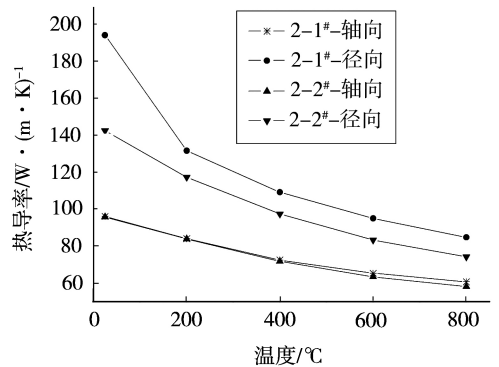


图4 2-1#和2-2#轴向及径向的热导率

Fig. 4 Axial and radial thermal conductivity of 2-1# and 2-2#

由表 2 中数据可知, 2-1# 的密度以及石墨化度与 2-2# 几乎相同, 但是开孔率变大。这是因为高压炭化时的温度只有 700°C, 压力为 50 MPa, 这样使浸渍剂沥青更容易渗入到 C/C 复合材料内部, 提高材料的密度, 但是由于在这个过程中材料处于高压密闭状态, 沥青炭化产生的杂质和气体难以排除, 容易在材料内部形成闭气孔。而低压热处理的温度为 900°C, 压力为 0.1 MPa, 处理温度升高, 材料内部非碳元素杂质、气体被排除, 导致了开孔率的升高^[15-16], 同时

热处理对基体碳的结构变化及排布也会产生一些影响,进而影响复合材料的导热性能。这说明最终低压热处理对复合材料径向的热导率影响较为显著,对轴向热导率影响不大。

2.5 与采用进口碳纤维制备的 C/C 复合材料热导率对比

表 3 所示为本实验中制备的 C/C 复合材料与采用东丽 T300 碳纤维轴棒法制备的 C/C 复合材料(记为 3[#]) 在相同温度下的热导率。

表 3 C/C 复合材料的热导率¹⁾

Tab.3 Thermal conductivity of C/C composites

试样	W/(m·K)			
	20℃		800℃	
	轴向	径向	轴向	径向
1 [#]	64.2	156	52.0	85.2
2-1 [#]	96.1	194	60.7	84.8
2-2 [#]	95.7	143	58.1	74.2
3 [#]	78.8	126	44.4	72.0

注:1)3[#]的热导率由西安航天复合材料研究所提供。

由表 3 中数据可知,同一温度下,采用 CF1、CF2 碳纤维制备的 C/C 复合材料轴、径向的热导率与 3[#] C/C 复合材料的相差不大,这表明采用国产碳纤维制备的 C/C 复合材料的导热性能已达到采用进口碳纤维制备的 C/C 复合材料的热性能标准。

3 结论

(1)采用国产碳纤维制备的轴棒法 C/C 复合材料的热导率随温度升高而降低,且轴向和径向的热导率随温度的变化表现出明显的各向异性,这与原材料自身特性以及预制体的特殊结构有关。

(2)处理工艺相同的条件下,C/C 复合材料的密度高,开孔率小,石墨化度升高,晶粒间保持较好的连通状态,石墨微晶结构渐趋完整,晶体缺陷减少,材料的热导率增大。

(3)最终低压热处理能提高 C/C 复合材料的热导率。

(4)采用国产 T300 级碳纤维制备的轴棒法 C/C 复合材料的热导率与采用东丽 T300 碳纤维制备的轴棒法 C/C 复合材料的热导率相当。

参考文献

[1] Guo Q G, Liu L, Song J R, et al. Research activities on

carbon based materials for plasma facing components of the HT-7U superconducting tokamak device in China[J]. New Carbon Materials, 2001, 16(3):64-68

[2] 李翠云,李辅安. 碳/碳复合材料的应用研究进展[J]. 化工新型材料, 2006, 34(3):18-20

[3] 于澎,刘根山,李溪滨,等. 炭/炭复合材料热导率影响因素的研究[J]. 稀有金属材料与工程, 2003, 32(3): 213-215

[4] 苏君明,崔红,苏哲安,等. 轴棒法混编 4D C/C 复合材料喉衬的研究[J]. 炭素, 2004(1): 12-16

[5] Bake C F, Dunn D R, Mills E R. Low cost, low erosion throat material for solid rocket motors[R]. AIAA-94-3178

[6] 易法军,张巍,孟松鹤,等. C/C 复合材料高温热物理性能实验研究[J]. 宇航学报, 2002, 23(5): 85-88

[7] Luo R Y, Liu T, Li J S, et al. Thermophysical properties of carbon/carbon composites and physical mechanism of thermal expansion and thermal conductivity[J]. Carbon, 2004, 42: 2887-2895

[8] 赵建国,李克智,李贺军,等. C/C 复合材料比热容和热扩散率的研究[J]. 宇航材料工艺, 2005, 35(6): 41-43

[9] 刘涛,罗瑞盈,等. 炭/炭复合材料的热物理性能[J]. 炭素技术, 2005, 24(5): 29-32

[10] 陈洁,熊翔,肖鹏. 纤维体积分数对单向 C/C 复合材料热导率的影响[J]. 北京工业大学学报, 2008, 34(9): 965-970

[11] Craig W, Ohlhorst, Wallace L, et al. Thermal conductivity database of various structural carbon/carbon composites materials[R]. NASA Technical Memorandum 4787, 1997, 1-3

[12] 赵建国,李克智,李贺军,等. 碳/碳复合材料导热性能的研究[J]. 航空学报, 2005, 26(4): 501-504

[13] 张福勤,黄伯云,黄启忠,等. 炭布叠层/热解炭复合材料热导率与石墨化度的关系[J]. 功能材料, 2003, 34(4): 464-467

[14] 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[J]. 复合材料学报, 2002, 19(5): 43-46

[15] Manocha L M, Warriar A, Manocha S et al. Thermo-physical properties of densified pitch based carbon/carbon materials- II. Bidirectional composites[J]. Carbon, 2006, 44: 488-495

[16] 周红英,刘建军,黄寒星. 碳化温度对 C/C 复合材料微观结构及热性能的影响[J]. 宇航材料工艺, 2005, 35(2): 47-51

(编辑 李洪泉)