

高导热 C/C 复合材料的发展现状

孔清 樊桢 余立琼 冯志海

(航天材料及工艺研究所,先进功能复合材料技术重点实验室,北京 100076)

文 摘 高导热 C/C 复合材料具有高热导率、低密度、低热胀系数和高温下高强度等性能,成为近年来最具发展前景的散热材料之一。本文综述了国内外高导热 C/C 复合材料的发展现状,分析了 C/C 复合材料的热物理性能及影响其热导率的因素,介绍了 C/C 复合材料的导热机理、碳纤维、基体炭的导热性能,以及高导热 C/C 复合材料的制备和改性等。

关键词 C/C 复合材料,热导率,碳纤维,导热机理

中图分类号: TQ342⁺. 74

DOI:10.3969/j.issn.1007-2330.2014.01.002

Progress of High-Thermal Conductivity Carbon/Carbon Composites

KONG Qing FAN Zhen YU Liqiong FENG Zhihai

(Science and Technology on Advanced Functional Composites Laboratory, Aerospace Research Institute of Materials & Processing Technology, Beijing 100076)

Abstract Carbon/carbon composites are attractive candidates for heat dissipation due to their high thermal conductivity, low density, low dilatibility and excellent mechanical properties. The paper summaries the research and development of high-thermal conductive C/C composites domestic and overseas, the thermophysical properties of C/C composites and the factors affecting on thermal conductivity are discussed. The thermal conductive mechanism of C/C composites, carbon fibers and matrix carbon are introduced, and the preparation and modification of C/C composites are also recommended.

Key words C/C composites, Thermal conductivity, Carbon fiber, Thermal conductive mechanism

0 引言

随着科学技术的迅猛发展,散热成为许多领域发展的关键技术。航天飞行器热控系统的电子设备趋于小型高效化、质量轻质化、结构紧凑化,运行过程中会产生和积累大量的热量,对所用材料有着特殊而苛刻的要求^[1];卫星等空间飞行器的大面积薄板结构、导弹鼻锥体、固体火箭发动机喷管等航天领域工作较严峻的部位及核聚变堆用面对等离子体材料,需要材料具有质量轻、热导率高、力学性能良好等优异的综合性能^[2-8];高超声速飞行器在邻近空间长时间飞行驻点温度高、热应力突出,需要高导热材料及时对热量进行转移,从而简化防热设计,增加飞行器稳定性^[9];相控阵雷达核心部件 T/R 组件所用封装材料不仅要求材料的热胀系数(CTE)要与芯片材料如 Si、砷化镓(GaAs)以及陶瓷基板材料如 Al₂O₃、BeO、AlN

等相匹配,以避免芯片的热应力损坏,同时要求材料具有高导热性能可将组件运行时产生的大量热及时导出^[10],因此热导率大于 300 W/(m·K)且具有与半导体材料相匹配的新型封装材料越来越成为目前的研究热点^[11];大型计算机、笔记本电脑的 CPU 及许多民用电器装置性能的不不断提升以及元件集成度的提高,使系统产生的热量骤增,这些热量若不能被及时导出,电子器件的正常工作及系统的稳定性就会受到严重影响^[12]。另外,在某些大型车辆的发动机排气管设计中,为了将发动机产生的热量排出到车体外,保证车辆行驶安全,要求排气管沿轴向的热导率高,而沿径向的热导率很低。

相比于传统的散热金属材料,高导热 C/C 复合材料具有优异的低密度、高导热、低热胀系数和独有的高温高强度等性能成为目前最佳的高导热候选材

收稿日期:2013-11-22

基金项目:国家重点基础研究发展计划(973 计划)、“高导热碳/碳复合材料结构设计与实现机制”(2011CB605802)

作者简介:孔清,1986 年出生,硕士,主要从事 C/C 复合材料的研究工作。E-mail: kongq703@163.com

通讯作者:冯志海,1965 年出生,研究员,主要从事烧蚀防热复合材料的研究。E-mail: fengzh2006@sina.com

料^[13],在高性能火箭发动机喉衬、热装配燃烧室、新一代先进飞机刹车材料等领域有着广泛的应用^[14-16]。为了提高C/C复合材料的热导率,近年来国内外学者开展了大量的研究工作,主要在导热机理、碳纤维及其预制体、基体碳、C/C复合材料制备工艺和改性等方面。本文主要介绍了C/C复合材料在上述方面中的研究情况和发展状况。

1 C/C复合材料导热机理

现代热传导理论指出:在所有固体材料中,热传导是靠晶格原子的热振动和自由电子的流动而实现的,对于多数金属来说,自由电子的导热是主要的,对于非金属而言导热机构主要是晶格的热振动,如图1所示。量子理论认为晶格振动是量子化的,称之为“声子”。声子热导率由Makinson方程^[17]计算,公式为:

$$\lambda = 3n\bar{v}R \left[\frac{T}{\Theta} \right]^3 \int_0^{\frac{T}{\Theta}} \frac{\xi^4 e^{\xi} L(\xi T, T)}{(e^{\xi} - 1)^2} d\xi \quad (1)$$

其中, $\xi = h\omega/KT$

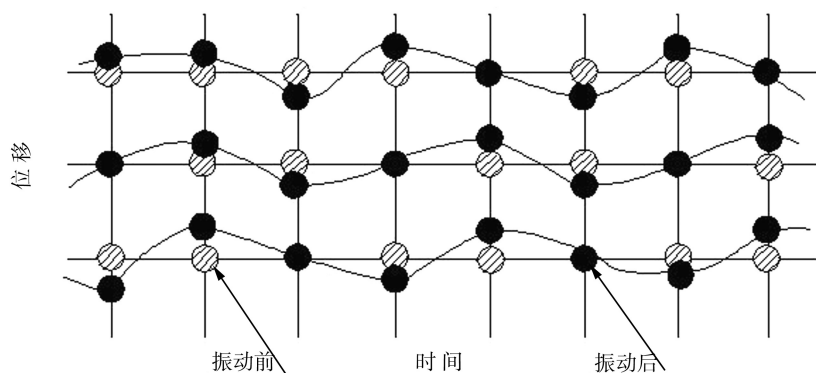


图1 晶格热振动示意图

Fig. 1 Curves of the lattice thermal vibration

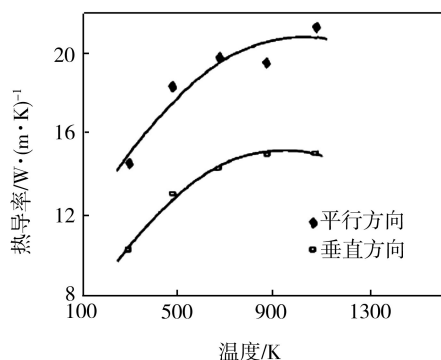


图2 C/C复合材料热导率曲线

Fig. 2 Curves of heat conductivity of C/C composites

图2是C/C复合材料热导率曲线,可以看出在实验温度范围内无论导热方向与纤维叠层方向垂直还是平行,热导率都随温度升高而增大,但增大的趋势逐渐减弱。考虑到C/C复合材料的高温热导率为温度的函数,基于傅里叶传热定律和高温烧蚀机制,黄海明等^[19]利用FORTRAN语言编程计算分析了C/C复合材料板烧蚀中热传导特性,发现低热流入射时,材料表宇航材料工艺 <http://www.yhclgy.com> 2014年 第1期

式中, \bar{v} 为声子运动的平均速度; L 为声子的自由程; K 为玻尔兹曼常数; R 为普适气体常数; h 为普朗克常数; ω 为频率; Θ 为德拜温度。由公式(1)可知,在室温下,影响 λ 的主要因素归结为声子运动的平均速度 \bar{v} 和声子的自由程 L 。声子的平均自由程 \bar{L} 可由下式计算^[18]:

$$\frac{1}{\bar{L}} = \frac{1}{L_e} + \frac{1}{L_d} \quad (2)$$

式中, L_e 为声子间散射的路程长; L_d 为不均匀相、缺陷、晶界等的间隔。C/C复合材料结构的多样性导致了两种声子机理对材料热导率的贡献不一样。对于结晶度高的材料,缺陷和晶界较少,因此 L_d 的影响较小,声子间散射路程 L_e 对整个散射起主导作用。对于结晶度低的材料,由于结构不均匀引起的声子散射比单纯的声子—声子散射要重要得多,所以 L_d 起主导作用。结晶度介于两者之间的材料, L_e 与 L_d 共同起作用。

面温度变化速率与内部的不同,而高热流入射时,材料表面出现烧蚀现象,温度急速升高,并维持在某一温度值保持动态平衡; Gaab等^[20]分析了C/C复合材料对热和热力耦合的情况下导致其机械应变影响的情况; Palaninathan^[21]研究了在集中热载荷下C/C复合材料的性能,用三维有限元法得到了温度场分布情况进行了瞬态热分析; 陈富利等^[22]研究了含非均匀界面相纤维增强复合材料的宏观等效传热性能,采用广义自治法和复变函数理论,推导并递推出了均匀界面相和理想零厚度界面的封闭公式,可用于计算多涂层纤维增强复合材料的热导率; 陈洁等^[23]通过计算得出结论:平板导热的并、串联模型能对单向C/C复合材料沿纤维方向和垂直纤维方向的导热性能进行较为准确的模拟和预测; 刘冬欢等^[24]建立了内置高温热管的C/C复合材料的热防护结构模型,推导出顺序耦合的热力耦合的有限元格式; 雷宝灵等^[25]研究了C/C复合材料飞机刹车盘制动过程的温度场问题,采用有限元方法结合惯性实验台对其温度场进行了分析研究。

2 影响 C/C 复合材料热导率的因素

2.1 增强体

2.1.1 聚丙烯腈基碳纤维

聚丙烯腈基碳纤维是由单体丙烯腈经自由基聚合反应而得到外观为白色粉末状的聚丙烯腈,然后经熔融纺丝,预氧化碳化后得到的碳纤维。碳纤维中微晶的取向度和结晶度越高,其热导率也越大。聚丙烯腈基碳纤维具有优异的力学性能,在结构材料增强领域应用广泛,但其热导率并不高,如美国 Amoco 公司生产的 Thornel T300 和 T650 型 PAN 基碳纤维的轴向热导率分别为 5 和 14 W/(m·K)。日本东丽公司生产的 PAN 基碳纤维轴向热导率为 7~150 W/(m·K)^[26], Celanese 公司生产的 PAN 基碳纤维的热导率最高可达 175 W/(m·K)。

2.1.2 沥青基碳纤维

中间相沥青(MP)是一种由相对分子质量为 370~2 000 的多种扁盘状稠环芳烃组成的混合物,高性能沥青基碳纤维是由中间相沥青经纺丝、不熔化、炭化等转化而成,液晶中固有分子的定向排列被保留下来并且在后处理过程中形成了接近于石墨单晶的结构^[27],因此具有密度低、高导热、导电等性能,室温下热导率可达 1 120 W/(m·K)^[28-29]。日本东洋纺公司开发出热导率超过 900 W/(m·K)的沥青基碳纤维,并加入树脂中,制造散热部件;新日本制铁公司采用氢化煤沥青和特制的缩流喷丝板纺出 10 μm 的沥青纤维,再经不熔化、炭化和石墨化制得了直径 4~8 μm 的高性能沥青基碳纤维,其拉伸强度为 4.0 GPa,拉伸模量为 980 GPa,热导率为 1 230 W/(m·K);美

国 Clemson 大学 Edie 研究团队^[30]制备的宽度为 20~30 μm 的中间相沥青基带状石墨纤维的室温热导率高达 800~900 W/(m·K)。高导热沥青基碳纤维的典型代表是美国阿莫科公司的 P 系列碳纤维,其导热性能如表 1 所示。

表 1 美国 BP Amoco 公司沥青基碳纤维的导热性能^[31]

Tab.1 Thermal conductivity of pitch-based carbon fiber in BP Amoco corporation

碳纤维牌号	热导率/W·(m·K) ⁻¹	线胀系数/10 ⁻⁶ K ⁻¹
P-25	22	-0.60
P-30X	50	-
P-55S	120	-1.3
P-75S	185	-1.4
P-100S	520	-1.45
P-120S	640	-1.45
K-800X	800~900	-1.45
K-1100	950~1100	-1.45

目前,中间相沥青基碳纤维的研究热点是其结构与性能的关系,例如刘均庆等^[32]研究了不同炭化温度下得到的中间相沥青碳纤维的径向结构,探究了中间相沥青碳纤维辐射结构的形成机理;袁观明等人^[33]对高导热中间相沥青基碳纤维的微观结构和形貌进行了研究,如图 3 所示,结果表明中间相沥青基碳纤维具有的高导热特性源于其内部三维有序堆积的类石墨层状结构和较为完整生长的石墨晶体;Ma Zhaokun 等^[14]研究了径向结构对纤维的性能影响,发现辐射型碳纤维具有较高的热导率。

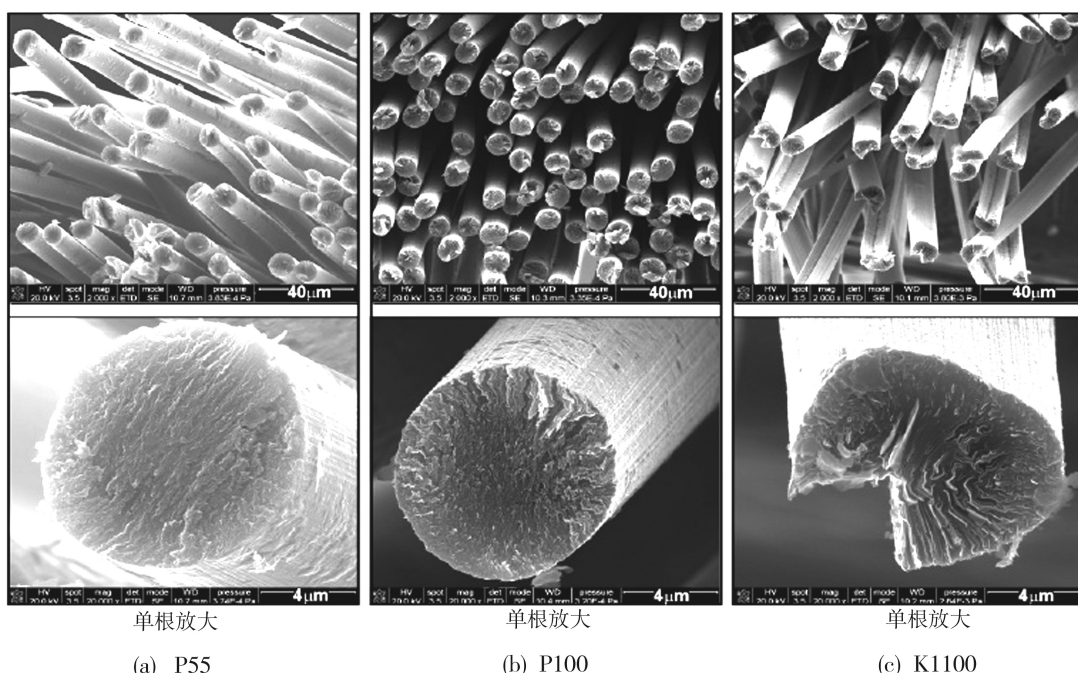


图 3 不同型号中间相沥青基碳纤维的 SEM 图^[33]

Fig.3 SEM images of MPCF

2.1.3 气相生长碳纤维(VGCF)

气相生长碳纤维(VGCF)是一种以铁或铁-镍合金等超细粒子为催化剂,在高温下直接由低碳烷(甲烷、苯等)混合气体析出的非连续纤维状碳^[34]。近些年来 VGCF 的制备技术发展迅速,通过对其热导率的测试,室温下最高可达 1 950 W/(m·K),在 160 K 时,热导率最大值为 2 500 W/(m·K),表 2 为 VGCF 及其复合材料在室温时的热导率。

表 2 VGCF 及其复合材料的室温热导率^[12]

Tab.2 Thermal conductivities at room temperature of VGCF and its composites

材料	VGCF 体积分数/%	热导率/W(m·K) ⁻¹
VGCF	-	1950
VGCF/Epoxy	36	695
VGCF/Al	36.5	642
VGCF/C	70	910

美国的 Ting 等^[35]用 VGCF 与环氧树脂进行复合制备 C/C 复合材料,其在室温下其热导率为 661 W/(m·K),采用液相沥青浸渍制备的 VGCF/C 复合材

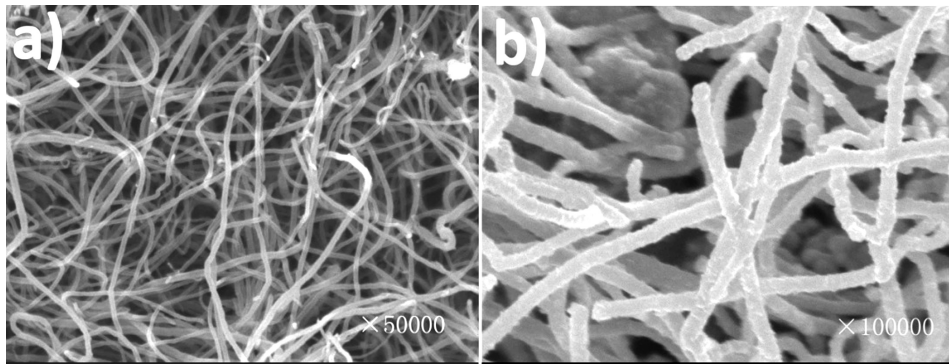


图 4 CNTs 的 SEM 图

Fig.4 SEM images of CNTs

2.2 基体碳

C/C 复合材料中的基体碳主要有三种:树脂碳、热解碳和沥青碳。通常,树脂碳为各向同性,但也可以高度取向,取向程度依赖树脂类型和工艺条件。大多数树脂在低温下易于交联,并且在高温下很难石墨化,碳纤维与树脂碳形成的复合材料,微观结构和界面结合状态随着炭化工艺的变化都会发生很大的变化。热解碳具有三种结构分别为粗糙层结构(RL)、光滑层结构(SL)、各向同性结构(ISO)。沥青碳中含有杂质及喹啉不溶物较多,因此其残碳率较低,但是易石墨化,易于与 PAN 基碳纤维结合,而且在偏光下具有光学各向异性。沥青碳转化为中间相沥青后,沥青残碳率增加且中间相沥青具有较高的石墨取向微晶结构,易于材料的热传导。

由于某些散热部件需要 C/C 复合材料具有高热导率同时具有较好的电绝缘性,因此选用具有绝缘性

料的常温热导率为 910 W/(m·K);Nysten 等人^[36]采用苯作为气源,氢气为载气,在 1 100℃ 下制备出 VGCF,经 3 000 和 3 400℃ 石墨化处理后室温轴向热导率分别为 1 300 和 1 380 W/(m·K)。

2.1.4 碳纳米管(CNTs)

碳纳米管(CNTs)无缝管状结构、良好的石墨化程度和纳米级的尺寸,赋予 CNTs 优异的力学和热力学性能,理论上其热导率可达 6 400 W/(m·K)^[37-39],图 4 是 CNTs 的微观结构图。

J. W. Che 等人^[40]根据纳米碳管的结构、缺陷和空穴进行模拟计算,结果表明,纳米碳管具有与金刚石相当的导热性能,长度大于 10 nm 单壁纳米碳管轴向热导率大于 2 800 W/(m·K);美国 Savas Berber^[41]根据非平衡分子动力学模拟计算单根手性为 (10, 10) 单壁纳米碳管的轴向热导率为 6 600 W/(m·K);P. Kim^[42]利用微悬浮仪测得直径为 14 nm 的多壁纳米碳管的轴向热导率大于 3 000 W/(m·K);M. A. Osman^[43]通过分子动力学研究获得了单层纳米碳管室温下的热导率范围是 1 500 ~ 3 000 W/(m·K)。

能的树脂作为基体^[44]。三菱树脂公司开发出采用高模量沥青基碳纤维长丝与树脂在 400 ~ 500℃ 惰性气体或真空中烧成 C/C 复合材料的技术,制品具有高导热同时弯曲强度和模量、拉伸强度较高,主要用于机器人手臂等。于澎等人^[45]研究了影响 C/C 复合材料热导率的主要因素,发现影响 C/C 复合材料热导率的主要因素是 CVD 热解碳结构,具有 RL 结构为主的基体碳的复合材料的热导率较高;陈洁等人^[46]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,树脂碳与碳纤维结合紧密,热处理过程中应力石墨化明显,随热处理温度的升高,树脂碳更有利于材料的热传导。

2.3 预制体结构

碳纤维是一维材料,可进行设计与编织成一维、二维、三维和多维织物预制体。预制体的结构直接影

响并决定最终材料的性能,因此预制体的制造过程是非常重要的环节。

罗瑞盈等^[47]对针刺整体毡、短碳纤维磨压和碳布叠层3种预制体结构的C/C复合材料的导热性能进行了研究,发现预制体结构对材料导热性能有很大影响。叠层碳布结构在 xy 向热导率最高, z 向最低;针刺整体毡在 z 向热导率最高, xy 向热导率次于叠层碳布;短纤维磨压结构在 xy 向热导率最低, z 向热导率次于针刺整体毡,高于叠层碳布;Wajed Zaman等^[48]利用热等静压浸渍煤焦油沥青制备3D-4方向C/C复合材料,并测试了其在不同温度下的热导率和热容,结果表明任何方向的热容随温度的升高而升高,并且 xy 向与 z 向的热容相差不大,而 xy 方向的热导率要高于 z 向;M. Araki^[49]研发了一维方向上热导率为 $500\text{ W}/(\text{m}\cdot\text{K})$ 的三维C/C复合材料,三维方向纤维比例为 $5:1:1$,然而其制备成本却远高于二维C/C复合材料的;曹翠微等^[50]采用轴棒法编织三维四向碳纤维预制体,经高压沥青浸渍碳化致密化工艺(HIPIC)制得高密度4D C/C复合材料,研究了材料轴向的热物理性能、抗烧蚀性能,并分析了材料的烧蚀机理。结果表明,轴棒法编织C/C复合材料轴向的热扩散率随着温度的升高而降低,热导率随温度的升高缓慢下降且材料的热物理性能在高温时趋于稳定。

2.4 密度、纤维体积分数、石墨化度、温度等

C/C复合材料的热导率不仅与基体碳种类及纤维取向有关,还与粘结体负载水平、纤维的体积分数、材料密度和石墨化程度等因素有着紧密的联系^[51-52];张福勤等人^[53]研究了C/C复合材料的热导率与石墨化度之间的关系,研究表明石墨化处理能增加微晶尺寸、提高晶体的有序度,随着石墨化热处理的提高,C/C复合材料在导热方面会得到改善;R. Luo, L. M. Manocha等^[54]测试了C/C复合材料在高温时的热导率,并一致认为温度是影响热导率的重要因素,因为在晶格中原子振动的振幅伴随着温度的升高而增大,因此声子-声子间反应增加,进而热导率增大;张守阳等^[55]研究了密度梯度C/C复合材料的热导率,并分析了C/C复合材料的热导率与密度间的关系,研究表明,在一定密度范围内,C/C复合材料的热导率随密度的增加而升高,热导率与密度间的关系基本符合线性关系,同时密度分布不均匀的C/C复合材料的热导率小于同一表观密度下的密度均匀材料;陈洁^[56]以化学气相渗透(CVI)增密技术制备了单向C/C复合材料,发现材料沿纤维方向的热导率在不同热处理温度下都随纤维体积分数的增加而增加,而材料垂直纤维方向的热导率在低热处理温度下随纤维体积分数的提高而略增,但在高热处理温度下随纤维体积分数的提高先增加再降低;冯阳阳

等^[57]研究了C/C复合材料从室温到 $800\text{ }^\circ\text{C}$ 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,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。

2.5 高导热C/C复合材料的制备工艺

张严文等^[58]利用中间相沥青为黏结剂,短碳纤维为增强体,一步热压成型制备C/C导热复合材料,并研究了热压模具三种不同管径比对C/C复合材料的影响。结果表明:通过热压模具空腔结构的改变可以引起碳前驱体挤出形态的变化,使得轴向基体碳有序生长与短碳纤维增强体呈现有序排列,当空腔管径比为 $3:1$,轴向热导率增大至 $115.5\text{ W}/(\text{m}\cdot\text{K})$,各向异性比减小为 1.2 ,由此所得块体C/C复合材料具有显著的二维取向结构,轴径向热导率趋于平衡。

张莹莹等^[59]通过热压成型工艺制备中间相沥青基C/C复合材料,并研究了B、Ti、Ti-B三种体系的催化石墨化效果。结果表明, $260\text{ }^\circ\text{C}$ 预氧化处理的中间相沥青纤维经热压成型可制备出高热导率的C/C复合材料,使用Ti-B催化体系催化效果明显,在此体系下制备的材料热导率高达 $996.45\text{ W}/(\text{m}\cdot\text{K})$ 。

Zhang Jincao等^[60]通过等温CVI法制备了由Isotropic(ISO) interlayer和Rough laminar(RL)组成的多层C/C复合材料,并研究了其力学性能和热性能。结果表明,Isotropic(ISO) interlayer较低的热导率导致多层C/C复合材料热性能降低。

崔鹏等^[61]采用天然气与丙烷气的混合气体为碳源气体的等温压差CVI法快速致密,不仅缩短了C/C复合材料的生产周期,还使其导热性能提高 5% 以上。

R. Jimbou^[62]研究了可用于核聚变装置第一壁材料的C/C复合材料,通过 $1700\text{ }^\circ\text{C}$ 以上温度下热压 B_4C 和碳布制备的C/C复合材料,其 $400\text{ }^\circ\text{C}$ 以上温度下的热导率远高于没有掺杂 B_4C 的C/C复合材料。

Chen Jie^[63]对PAN基碳纤维织物用硼酸处理,经 $2500\text{ }^\circ\text{C}$ 石墨化处理后CVI增密制备C/C复合材料,所得C/C复合材料具有规整的石墨片层结构和较少的缺陷,同时在碳纤维和热解碳之间有较好的界面过渡层,这些因素导致C/C复合材料热导率的提高。

J. Michalowski等^[64]通过液相浸渍酚醛树脂和丙烷为碳源气体的CVI工艺制备C/C复合材料,结果表明采用丙烷为碳源气体的CVI工艺制备的C/C复合材料具有较高的热导率,同时最终热处理过程对其热导率有重要影响。

J. Chen^[65]用分散有MWNTS呋喃树脂浸渍碳纤维预制体制备C/C复合材料,研究表明少量的MWNTS可以显著提高C/C复合材料的热导率,尤其

是垂直于纤维束的方向,过多的 MWNTS 反而不利于 C/C 复合材料热导率的提高。

J. W. Klett 与 D. D. Edie^[66] 采用连续粉末涂层工艺,采用中间相沥青粉末和碳纤维进行复合,制备出两种 1D C/C 复合材料,经 2 400℃ 石墨化处理后,平行纤维束的方向上的热导率在常温下分别为 80.5 和 135.5 W/(m·K)。

I. Golecki 等^[67] 采用 MPCF 平纹及缎纹布,经树脂浸渍或 CVI 致密后,再经 1 800~3 000℃ 热处理制成 2D C/C 复合材料,其室温面向热导率为 400~700 W/(m·K),而垂直面向的仅为 20~70 W/(m·K)。

D. A. Bowers 等^[68] 对 MPCF 单向铺排再层叠热压制备高导热 1D C/C 复合材料,其室温热导率最高可达 851 W/(m·K)。

冯阳阳等^[57] 选用国产 T300 级 PAN 基碳纤维预制品,浸渍-碳化-石墨化后制备的 C/C 复合材料与东丽 T300 碳纤维制备的 C/C 复合材料的热导率相当。

刘朗^[69-70] 发明了两种制备高导热 C/C 复合材料的制备工艺,一种是将中间相沥青基碳纤维与中间相沥青黏结剂混合均匀后热模压成型,随后对制品进行液相沥青浸渍-炭化处理,最后高温石墨化处理制得高导热 C/C 复合材料,垂直与压制方向的热导率可达 379 W/(m·K)。另一种是将中间相沥青基短切纤维与经过处理的中间相沥青按一定比例混合后热压,最后在 2 600~3 000℃ 成型制得高导热 C/C 复合材料,测得垂直成型压制方向的室温热导率可达 432 W/(m·K)。

2.6 高导热 C/C 复合材料的改性

C/C 复合材料在微观结构上是一种多相非均质混合物,其传导性能与材料的结构密切相关,可以通过对材料进行掺杂改性来调整材料的结构特征,从而制备出高导热率的 C/C 复合材料。材料石墨化程度、密度、微观结构、孔隙、缺陷等都会影响材料的导热性能,因此可对材料进行改性来提高 C/C 复合材料的石墨化程度、密度、均匀性等,降低材料内部的孔隙和缺陷^[71]。

邱海鹏等人^[72] 引入 Si、Ti、Zr 催化组元,他们采用 2 600℃ 高温热压烧结的方法制备出复合材料,沿石墨层方向室温热导率可达 494 W/(m·K),并且研究表明材料热导率与材料微晶尺寸的大小有很好的相关性。

Liu Zhenyi 等^[73] 采用 T300 碳纤维,经 CVD 致密后注入 Al 熔体制得 Al 增强 C/C 复合材料,复合材料的热导率可达 128 W/(m·K),接近由混合定律计算的理论值。

Osamu Yamamoto^[74] 制备了 C/C—WSi₂ 复合材料,并研究了 WSi₂ 对其热导率的影响,除了密度的影响外,SiC 在复合材料中的分散和 WSi₂ 在反应中形宇航材料工艺 <http://www.yhclgy.com> 2014 年 第 1 期

成的缺陷是影响复合材料热导率的重要因素。

A. Centeno^[75] 研究了掺杂有 TiC 纳米颗粒的 2D C/C 复合材料的热导率,室温下热导率由 142 升高到 185 W/(m·K)。

J. L. White^[76] 发现在 C/C 石墨化的基体中优先朝向纤维周围形成片状石墨层,但掺杂物的添加可能会破坏这种有序的结构,导致热导率的降低。

Li Jinsong^[77] 对含有不同质量分数 CNFs 的碳纤维织物,在常压下采用 ECVI 工艺增密制备 C/C 复合材料,发现当 CNFs 含量为 5wt% 时,C/C 复合材料的热导率增幅最大,相比于没有 CNFs 增强的 C/C 复合材料在 XY 向和 Z 向热导率的最大增加值分别为 24.1% 和 251.3%。

3 结语

未来邻近空间飞行器等新装备对高导热 C/C 复合材料的需求与日俱增,国外发达国家已实现了高导热 C/C 复合材料的工程化应用,我国在关键原材料的制备方面则仅限于实验室研究,不具备生产能力。未来一段时间我国在高导热 C/C 复合材料领域的研究方向重点是高性能中间相沥青的合成和高导热沥青基碳纤维的制备。国家有关部门应尽早制定研发计划,以高导热碳纤维和高导热 C/C 复合材料的应用为牵引,形成以科研院所、高校为研发基地,企业工厂为工程化基地的发展模式,培养一批具有多学科交叉背景的科研队伍,提升我国对高导热碳材料的认知水平,尽早实现高导热碳纤维和高导热 C/C 复合材料的技术突破,满足国防领域的急需。

参考文献

- [1] Lu S L, Rand B. Large diameter carbon filaments from mesophase pitch for thermal management applications [J]. *New Carbon Mater.*, 2000, 15(1): 1-5
- [2] 冯志海. 关于我国高性能碳纤维需求和发展的几点想法 [J]. *新材料产业*, 2010(9): 19-24
- [3] Hino T, Akiba M. Japanese development of fusion reaction plasma components [J]. *Fusion Eng. Des.*, 2000, 49(2): 97-105
- [4] Manocha L M, Warriar A, Manocha S, et al. Thermophysical properties of densified pitch based carbon/carbon materials-I. unidirectional composites [J]. *Carbon*, 2006, 44(3): 480-487
- [5] Gao X Q, Guo Q G, Liu L, et al. The study progress on carbon materials with high thermal conductivity [J]. *J Funct. Mater.*, 2006, 37(2): 173-7
- [6] Hino T, Akiba M. Japanese development of fusion reaction plasma components [J]. *Fusion Engineering and Design*, 2000, 49(50): 97-105
- [7] Murakami M, Nishkin K, Knakamura K, et al. High-quality and highly oriented graphite block from polycondensation [J]. *Carbon*, 1992, 30(2): 255-262
- [8] 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 [J]. *新型炭材料*,

[9] Li Tongqi, Xu Zhenghui, Hu Zijun, et al. Application of a high thermal conductivity C/C composite in a heat-redistribution thermal protection system[J]. Carbon, 2010(48): 912-928

[10] 平丽浩. 雷达热控技术现状及发展方向[J]. 现代雷达, 2009, 31(5): 1-6

[11] 苏力争, 钟剑锋, 曹俊. 高导热 T/R 组件新型封装材料现状及发展方向[J]. 电子机械工程, 2011, 27(1): 7-11

[12] 高晓晴, 郭全贵, 刘朗, 等. 高导热炭材料的研究进展[J]. 功能材料, 2006, 2(37): 173-177

[13] Xiao Min, et al. The influence of thermal treatment conditions on the structures and electrical conductivities of graphite[J]. New Carbon Mater, 2004, 19(2): 92

[14] Ma Zhaokun, Shi Jingli, Song Yan, et al. Carbon with high thermal conductivity, prepared from ribbon-shaped mesophase pitch-based fibers[J]. Carbon, 2006, 44(7): 1298-1352

[15] Luo R Y. Friction performance of C/C composites prepared using rapid directional diffused CVI processes[J]. Carbon, 2002, 40: 1279

[16] Siron O, Chollon G, Tsuda H, et al. Microstructural and mechanical properties of filler-added coal-tar pitch-based C/C composites: the damage and fraction process in correction with AE wave form parameters[J]. Carbon, 2000, 28: 1369

[17] 奚同庚. 无机材料热物性学[M]. 上海: 上海科学技术出版社, 1981

[18] Savage G. Carbon-carbon composites[M]. London: Chapman & Hall, 1993

[19] 黄海明, 焦雯, 黄国. C/C 复合材料板烧蚀中热传导的非线性分析[J]. 复合材料学报, 2012, 29(1): 49-53

[20] Gaab L, Koch D, Grathwohl G. Effects of thermal and thermomechanical induced mechanical changes of C/C composites[J]. Carbon, 2010, 48(10): 2980-2988

[21] Palaninathan R. Behavior of carbon-carbon composite under intense heating[J]. International Journal of Aerospace Engineering, 2010, 10: 1-7

[22] 陈富利, 蒋持平. 含非均匀界面相纤维增强复合材料热传导性能预测的递推公式[J]. 复合材料学报, 2009, 26(4): 151-155

[23] 陈洁, 熊翔, 肖鹏. 单向 C/C 复合材料导热系数的计算[J]. 炭素技术, 2008, 2(27): 1-4

[24] 刘冬欢, 郑小平, 王飞, 等. 内置高温热管 C/C 复合材料热防护结构热力耦合机制[J]. 复合材料学报, 2010, 27(3): 43-49

[25] 雷宝灵, 易茂中, 徐惠娟. C/C 复合材料飞机刹车盘的三维温度场[J]. 复合材料学报, 2009, 26(1): 113-117

[26] Hideyuki OHNO. High performance pitch based carbon fibers and their application[C]. Verbundwerkstoffe: 17 Symposium Verbundwerkstoffe und Werkstoffverbunde, 2009: 265-269

[27] Gallego N C, Edie D D. Structure-property relationships for high thermal conductivity carbon fibers[J]. Composites: Part A, 2001, 32: 1031

[28] Pierson H O. Handbook of carbon, graphite, diamond and fullerenes[M]. Park Ridge (NJ): Noyes; 1993: 40-60

[29] Adams P M, Katzman H A, Rellick G S, et al. Characterization of high thermal conductivity carbon fibers and a self-reinforced graphite panel[J]. Carbon, 1998, 36(3): 233-45

[30] Gallego N C, Edie D D, Nysten B, et al. The thermal conductivity of ribbon-shaped carbon fibers[J]. Carbon, 2000, 38(7): 1003-1010

[31] Minus M L, Kumars S. The processing, properties, and structure of carbon fibers[J]. JOM, 2005, 57(2): 52-58

[32] 刘均庆, 史景利, 高晓晴, 等. 中间相沥青碳纤维径向辐射结构形成机理研究[J]. 化工新型材料, 2011, 39(2): 84-87

[33] 袁观明, 李轩科, 董志军, 等. 高导热中间相沥青基碳纤维的微观结构分析[J]. 功能材料, 2011, 10(42): 1806-1809

[34] 吕瑞涛, 黄正宏, 康飞宇. 高导热炭基功能材料研究进展[J]. 材料导报, 2005, 19(11): 69-72

[35] Ting J M, Outh J R, Lakem I. Lightweight, highly thermal conductive composites for space radiators[J]. Ceramic Engineering and Science Proceeding, 1995, 16(4): 279-287

[36] Nysten B, Issi J P. Composites based on thermally hyperconductive carbon fibres[J]. Composites, 1990, 21(4): 339-343

[37] Chen T, Roditchev D, Sacks W, et al. Influence of disorder on the local density of states in high-Tc superconducting thin films[J]. Phys. Rev. Lett., 2000, 84: 148

[38] Li W, Long D H, Ling L C, et al. Structural features of polyacrylonitrile-based carbon fibers[J]. J Mater. Sci., 2012, 47(2): 919-928

[39] 王晓刚, 曾效舒, 程国安. 碳纳米管的特性及应用[J]. 中国粉体技术, 2001(6): 29-33

[40] Che J W, Cagin T, Goddard W A. Thermal conductivity of carbon nanotubes[J]. Nanotechnology, 2000, 11(2): 65-69

[41] Berber S, Kwon Y K, Tománek D. Unusually high thermal conductivity of carbon nanotubes[J]. Physical Review Letters, 2000, 84(20): 4613-4616

[42] Kim P, Shi L, Majumdar A, et al. Thermal transport measurements of individual multiwalled nanotubes[J]. Physical Review Letters, 2001, 87(21): 2155021-2155024

[43] Osman M A, Srivastava D. Temperature dependence of the thermal conductivity of single-wall carbon nanotubes[J]. Nanotechnology, 2001, 12(1): 21-24

[44] Chen Yumao, Ting Jyhming. Ultra high thermal conductivity polymer composites[J]. Carbon, 2002, 40(3): 359-362

[45] 于澎, 刘根山, 李溪滨, 等. 炭/炭复合材料导热系数影响因素的研究[J]. 稀有金属材料与工程, 2003, 32(3): 213-215

[46] 陈洁, 熊翔, 肖鹏. 不同基体碳对单向 C/C 复合材料导热性能的影响[J]. 宇航材料工艺, 2008, 38(1): 47-50

[47] 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, 14
宇航材料工艺 <http://www.yhclgy.com> 2014 年 第 1 期

[48] Zaman Wajed, Li Kezhi, Ikram Sumeera, et al. Morphology, thermal response and anti-ablation performance of 3D-four directional pitch-based carbon/carbon composites[J]. Corrosion Science,2012,61:134-142

[49] Araki M, Kube Y, Sato K, et al. Fusion technology, 1996[R]. Elsevier, Amsterdam, 1997:359-362

[50] 曹翠微,李照谦,李贺军,等. 轴棒法编织 C/C 复合材料的热物理及烧蚀性能[J]. 固体火箭技术,2011,34(1):113-118

[51] Katarzynap B, Anderson K B, Szymanski T, et al. Thermal analysis of bulk carbon-carbon composites and friction products derived from it during simulated aircraft braking[J]. Carbon,2007,45(3):524-530

[52] 易茂中,葛毅成,黄伯云. 不同基体炭结构的 C/C 复合材料摩擦表面特性与摩擦磨损机理[J]. 中国有色金属学报,2006,6(6):929-936

[53] 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[J]. 功能材料,2003,34(4):464-468

[54] 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(3):488-495

[55] 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

[56] 陈洁,熊翔,肖鹏. 纤维体积分数对单向 C/C 复合材料导热系数的影响[J]. 北京工业大学学报,2008,34(9):965-970

[57] 冯阳阳,崔红,李瑞珍,等. 不同 T300 级碳纤维轴棒法 C/C 复合材料的导热性能[J]. 宇航材料工艺,2011,41(2):113-116

[58] 张严文,金鸣林,周晓龙,等. 炭先驱体形态对 C/C 复合材料导热系数的影响[J]. 煤炭转化,2012,35(1):73-77

[59] 张莹莹,刘辉,迟伟东,等. 中间相沥青基高导热碳板的制备[J]. 科学技术与工程,2010,20(10):4958-4972

[60] Zhang Jincao, Luo Ruiying, Zhang Yunfeng, et al. Effect of Isotropic interlayers on the mechanical and thermal properties of carbon/carbon composites[J]. Materials Letters,2010,64(13):1536-1538

[61] 崔鹏,陈志军,李树杰. C/C 刹车盘快速致密化工艺及其性能[J]. 复合材料学报,2008,25(4):101-105

[62] Jimbou R, Saidoh M, Nakamura K, et al. New composite composed of boron carbide and carbon fiber with high thermal conductivity for first wall[J]. Journal of Nuclear Materials, 1996,233-237:781-786

[63] Chen Jie, Xiong Xiang, Xiao Peng, et al. The catalytic effect of boric acid on polyacrylonitrile-based carbon fibers

and the thermal conductivity of carbon/carbon composites produced from them[J]. Carbon,2010,48:2341-2346

[64] Michalowski J, Mikociak D, Konsztowicz K J, et al. Thermal conductivity of 2D C-C composites with pyrolytic and glass-like carbon matrices [J]. Journal of Nuclear Materials, 2009,93:47-53

[65] Chen J, Xiong X, Xiao P. The effect of MWNTs on the microstructure of resin carbon and thermal conductivity of C/C composites[J]. Solid State Sciences,2009,11:1890-1893

[66] Klett J W, Edie D D. Flexible towpreg for the fabrication of high thermal conductivity carbon/carbon composites[J]. Carbon,1995,33(10):1485

[67] Golecki I, Xue L, Leung R, et al. Properties of high thermal conductivity carbon-carbon composites for thermal management applications[C]. High-Temperature Electronic Materials, Devices and Sensors Conference, San Diego. CA, IEEE, 1998:190-195

[68] Bowers D A, Davis J W, Dinwiddie R B. Development of 1-D carbon composites for plasma-facing components[J]. Journal of Nuclear Materials,1994,212-215:1163-1167

[69] 刘朗,高晓晴,郭全贵. 一种高导热碳/碳复合材料的制备方法[P]. 200310109699.7

[70] 刘朗,高晓晴,郭权贵,等. 一种快速制备高导热率碳/碳复合材料的方法[P]. 200410012434.X

[71] 陈洁,熊翔,肖鹏. 高导热 C/C 复合材料的研究进展[J]. 材料导报,2006,20:431-435

[72] Qiu Haipeng, Song Yongzhong, Liu Lang. Properties and microstructure of graphitised ZrC/C or SiC/C composites [J]. Carbon,2005,43(5):1021-1025

[73] Liu Zhenyi, Li Hong, Jinliang, et al. Al infiltrated C/C hybrid composites[J]. Materials and Design,2005,26:83-87

[74] Osamu Yamamotoa, Kazuyuki Suganoa, Tadashi Sasamoto, et al. Reaction of C/C composites with WSi₂ and its effect on thermal conductivity[J]. Journal of Materials Processing Technology,2003,134:197-205

[75] Centeno A, Santamaría R, Granda M, et al. Improvement of thermal conductivity in 2D carbon-carbon composites by doping with TiC nanoparticles[J]. Materials Chemistry and Physics,2010,122:102-107

[76] Manocha L M, Warriar A, Manocha S, et al. Thermo-physical properties of densified pitch based carbon/carbon materials—I. Unidirectional composites[J]. Carbon,2006,44(3):480-487

[77] Li Jinsong, Luo Ruiying, Yan Ying. Effect of carbon nanofibers on the infiltration and thermal conductivity of carbon/carbon composites[J]. Materials Research Bulletin,2011,46:1437-1442

(编辑 李洪泉)