

## 薄毡叠层炭/炭复合材料的高温导热性能

徐惠娟, 熊翔, 易茂中, 黄伯云, 王辉

(中南大学粉末冶金国家重点实验室, 湖南长沙, 410083)

**摘要:** 对薄毡叠层结构的碳纤维预制体采用化学气相沉积(CVD)和沥青浸渍增密工艺, 制备具有粗糙层热解炭结构和光滑层热解炭与沥青炭复合结构的2种炭/炭复合材料; 用JR-3型热物性测试仪测试垂直碳纤维叠层方向室温至800℃的导热性能, 并对其导热机制进行分析。研究表明: 具有粗糙层热解炭结构的样件A的导热系数随温度升高先下降, 在400℃后导热系数变化平缓; 具有光滑层热解炭及少量沥青炭结构的样件B的导热系数随温度升高先上升, 在300℃后导热系数变化平缓; 样件A较样件B的导热系数高。2种炭/炭复合材料的导热机理主要由声子导热决定, 不同基体炭结构使得2种声子散射机理对导热性能的贡献不一样, 粗糙层热解炭结构的样件A的高温导热性能主要由声子间散射路程和比热容的综合作用所决定; 光滑层热解炭和少量沥青炭复合结构的样件B的高温导热性能主要由结构不均匀引起的声子散射和比热容的共同作用所决定。

**关键词:** 炭/炭复合材料; 薄毡叠层; 高温; 导热性能

中图分类号: TB332

文献标识码: A

文章编号: 1672-7207(2008)03-0500-06

## Thermal conductivity properties of carbon/carbon composites with thin felt laminate at high temperature

XU Hui-juan, XIONG Xiang, YI Mao-zhong, HUANG Bai-yun, WANG Hui

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

**Abstract:** Two types of carbon/carbon(C/C) composites for thin felt laminate carbon fiber perform with rough laminar(RL) pyrocarbon structure and smooth laminar(SL) pyrocarbon and pitch carbon structure were fabricated by chemical vapor deposition and impregnation of pitch. The thermal conductivity properties for perpendicular to carbon fiber piling at room temperature to 800℃ were investigated on a JR-3 thermophysical properties test apparatus. The mechanism of thermal conductivity was analyzed. The results show that the thermal conductivity coefficient of sample A with rough laminar(RL) pyrocarbon structure decreases with increasing temperature and keeps stable above 400℃. Thermal conductivity coefficient of sample B with smooth laminar(SL) pyrocarbon and pitch carbon structure increases with increasing temperature and keeps stable above 300℃. Thermal conductivity coefficient of sample A is higher than that of sample B. The mechanism of thermal conductivity for two kinds of C/C composites is determined by phonon conducting. Two kinds of phonon scatterings contribute differently to different matrix carbon. The thermal conductivity properties of sample A at high temperature are mainly determined by scattering distance between phonons and special heat. The thermal conductivity properties of sample B at high temperature are mainly determined by scattering of phonons aroused by asymmetric structure and special heat.

**Key word:** C/C composites; thin felt laminate; high temperature; thermal conductivity property

收稿日期: 2007-07-10; 修回日期: 2007-09-20

基金项目: 国家重点基础研究发展计划资助项目(2006CB600906)

通信作者: 徐惠娟(1969-), 女, 内蒙古包头人, 博士研究生, 副研究员, 从事C/C复合材料的研究; 电话: 0731-8836929; E-mail: xuhj1@126.com

炭/炭复合材料是具有特殊性能的新型超高温材料, 既具有纤维增强复合材料优良的力学性能, 又具有炭材料优异的高温性能, 特别是高温下优异的热物理性能, 炭/炭复合材料在 2 000 °C 的高温下不会熔化, 不会发生粘结现象, 也没有明显的翘曲变形, 导热性能好, 比热容大, 热膨胀系数低<sup>[1-5]</sup>, 它的独特性能可满足航空航天领域特殊使用工况的要求<sup>[6-7]</sup>。作为高温结构材料或热防护材料使用的炭/炭复合材料, 其高温导热性能的优劣直接关系到能否适应航空航天领域特殊工作环境的要求。

国内外研究人员对炭/炭复合材料的热性能进行了大量的研究, 发现其基本热性能与构成复合材料的各组分性能及使用条件关系很大, 炭纤维、炭基体、热处理条件、使用温度等对炭/炭复合材料导热系数有很大的影响。目前, 对炭/炭复合材料的导热性能研究大多限于常温条件<sup>[8-10]</sup>, 对高温条件下的导热性能研究很少<sup>[11-12]</sup>, 但是, 随着使用条件的要求, 越来越多的领域需要材料在高温下工作, 因此, 有必要对炭/炭复合材料的高温导热性能进行深入研究。

就飞机刹车用炭/炭复合材料而言, 目前预制体结构主要有薄毡叠层、炭布叠层、针刺整体毡和短纤维模压, 而基体炭主要以热解炭为主, 为了解炭/炭复合材料的高温导热性能的变化规律, 本文作者研究采用薄毡叠层的炭纤维预制体经不同的增密工艺得到不同基体炭结构的炭/炭复合材料, 对其进行高温导热性能的研究, 以探明不同微观结构的基体炭对材料导热性能的影响。

## 1 实验

### 1.1 样品制备

样品是采用薄毡叠层结构的炭纤维(CF)预制件, 样件 A 采用化学气相沉积(CVD)增密工艺得到, 样件 B 先采用化学气相沉积(CVD)工艺增密到较高密度后, 辅助沥青浸渍复合增密工艺得到, 并对 2 样件进行 2 500 °C 高温热处理。将样件 A 和 B 采用冷镶的方法<sup>[13]</sup>制成金相样品, 用 MeF3A 型金相显微镜在偏光下观察样品的显微结构。

### 1.2 高温导热性能测试

#### 1.2.1 高温比热容测试

将制得的炭/炭复合材料加工成直径×高为 14 mm×30 mm 的试样, 采用铜卡计混合法, 利用 ZBY-800 型中温比热仪测试室温到 800 °C 时试样的比热容。

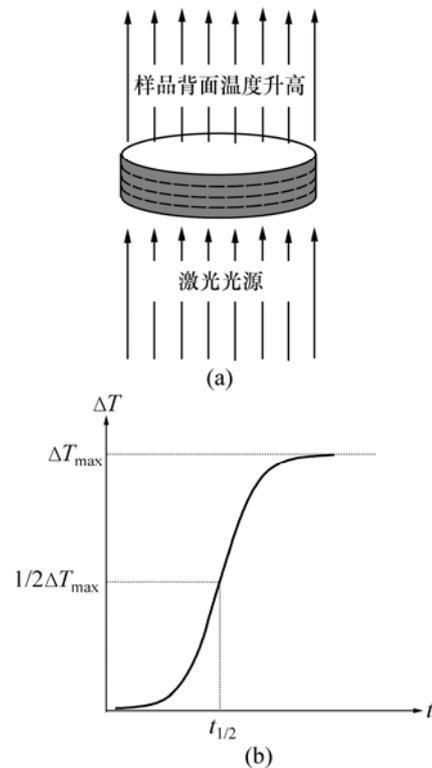
#### 1.2.2 高温热扩散率测试

将制得的炭/炭复合材料沿垂直炭纤维叠层方向加工成直径×高为 10 mm×4 mm 的试样, 采用激光闪光法, 在 JR-3 型热物性测试仪上测试样品垂直炭纤维叠层方向室温到 800 °C 的热扩散率  $\alpha$ 。图 1 所示为激光闪光法的测试原理图, 当试样的正面受一激光脉冲瞬间均匀照射后, 其所吸收的光能迅速转化为热能, 并向背面扩散, 从而导致背面温度  $T$  随时间  $t$  的增长而升高, 并达到最大值  $T_{\max}$ 。

依据不稳定导热理论<sup>[14]</sup>, 试样的热扩散率  $\alpha$  可由下式求得:

$$\alpha = 0.138 \cdot 8L^2 / t_{1/2} \quad (1)$$

式中:  $\alpha$  为试样的热扩散率,  $\text{cm}^2/\text{s}$ ;  $t_{1/2}$  为试样背面温升达到最大温升一半时所需的时间,  $\text{s}$ ;  $L$  为试样厚度,  $\text{cm}$ 。



(a) 样品受到脉冲激光的照射;  
(b) 样品背面温升与时间的关系

图 1 激光闪光法测量原理图

Fig.1 Laser flash apparatus principle

#### 1.2.3 高温导热系数计算

根据所测得的高温比热容和热扩散率, 利用下式可计算炭/炭复合材料的高温导热系数  $\lambda(T)$ :

$$\lambda(T) = 100 \cdot \alpha(T) \cdot c_p(T) \cdot \rho \quad (2)$$

式中:  $\lambda(T)$  为试样的导热系数,  $W/(m \cdot K)$ ;  $\alpha(T)$  为试样的热扩散率,  $cm^2/s$ ;  $c_p(T)$  为试样的比热容,  $J/(g \cdot K)$ ;  $\rho$  为试样的表观密度,  $g/cm^3$ 。

### 1.3 石墨化度测试

将制得的炭/炭复合材料在日本理学 Rigaku3014 型 X 射线衍射仪上测定其(002)面的层间距( $d_{002}$ )的衍射峰。为提高测量的准确性,以处理过的高纯 Si 粉做内标,根据测出的  $2\theta$  计算  $d_{002}$ ,利用下面公式计算材料的石墨化度  $g$  和微晶粒径  $L_c$ <sup>[15]</sup>:

$$g = (0.3440 - d_{002}) / (0.3440 - 0.3354) \quad (3)$$

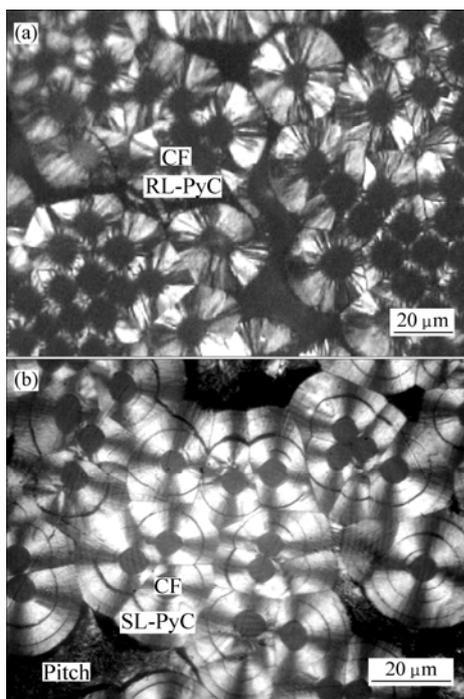
$$L_c = K\lambda / (\beta \cos \theta) \quad (4)$$

式中:  $g$  为石墨化度, %; 0.344 0 为完全未石墨化碳的层间距, nm; 0.335 4 为理想晶体的层间距, nm;  $d_{002}$  为(002)面的层间距, nm;  $L_c$  为微晶  $c$  轴堆积高度, nm;  $K$  为波形因数;  $\lambda$  为入射 X 射线的波长, nm;  $\beta$  为对衍射峰进行修正后测得的峰的半高宽, rad;  $\theta$  为布拉格角, ( $^\circ$ )。

## 2 结果与讨论

### 2.1 样件的显微结构

图 2 所示为样品 A 和 B 在偏光下的金相显微结构照片。由图 2 可见,样品 A 为典型的粗糙层(RL)结构



(a) 样品 A; (b) 样品 B

图 2 样件的偏光显微结构照片

Fig.2 Polarized optical micrographs of specimens

的热解炭基体(RL-PyC),具有呈放射状的不规则“十”字消光轮廓及粗糙的表面织构;样品 B 为典型的光滑层结构的热解炭基体(SL-PyC),在光滑层结构热解炭之间有少量的沥青炭(Pitch),光滑层热解炭具有规则的“十”字消光轮廓和环向裂纹,沥青炭与光滑层热解炭之间存在明显的裂纹。

### 2.2 样件的物理性能

样件的物理性能如表 1 所示。可见,样品 A 具有较高的石墨化度和较大的微晶粒径,样品 B 的石墨化度较低且微晶粒径较小,仅为样品 A 的一半。

表 1 样件的物理性能

Table 1 Physical properties of specimens

样件	密度/( $g \cdot cm^{-3}$ )	石墨化度/%	平均微晶粒径/nm
A	1.80	78.7	18.9
B	1.83	53.8	9.5

### 2.3 样品的高温导热性能

#### 2.3.1 样品的高温比热容

表 2 所示为试验测得的样品 A 从室温到 800  $^\circ C$  的平均比热容,根据平均比热容计算得到材料的真比热容。由于炭/炭复合材料的整个体系均由碳元素组成,因此,在相同条件下,只要密度相差不大,其比热容差别不大<sup>[16]</sup>,由于样品 A 和 B 密度很接近,故可认为其比热容相当。从表 2 可以看出,随着温度的升高,炭/炭复合材料的比热容增大,600  $^\circ C$  后增长的幅度变缓,800  $^\circ C$  时的比热容是室温时的 2.73 倍,表明炭材料作为热库材料,具有优越的高温热性能。

表 2 炭/炭复合材料不同温度下的比热容

Table 2 Special heat of specimens at different temperatures

温度范围/ $^\circ C$	平均比热容/ ( $J \cdot g^{-1} \cdot K^{-1}$ )	温度/ $^\circ C$	真比热容/ ( $J \cdot g^{-1} \cdot K^{-1}$ )
		25	0.671
RT~100	0.782	100	0.894
RT~200	0.876	200	1.138
RT~300	1.037	300	1.346
RT~400	1.123	400	1.517
RT~500	1.252	500	1.651
RT~600	1.307	600	1.748
RT~700	1.390	700	1.808
RT~800	1.427	800	1.831

注: RT 表示室温。

### 2.3.2 样品的高温热扩散率

表3所示为样品A和B的热扩散率随温度的变化数据。从表3可以看出, 样品A随着温度的升高, 热扩散率开始快速下降, 到500℃后下降幅度变缓, 600℃后继续升高温度, 热扩散率趋于稳定; 样品B的热扩散率随温度的升高呈下降趋势, 但变化幅度较小, 各温度点的热扩散率均比样品A的小, 随着温度的升高, 样品B与样品A的热扩散率差值减小, 500℃之后两者的差值趋于稳定。

表3 炭/炭复合材料在不同温度下的热扩散率

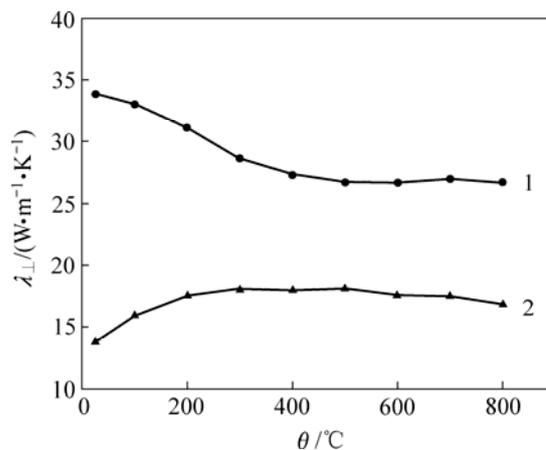
Table 3 Thermal diffusivity of specimens at different temperatures

温度/℃	热扩散率/(cm <sup>2</sup> ·s <sup>-1</sup> )	
	样品A	样品B
25	0.280	0.112
100	0.205	0.097
200	0.152	0.084
300	0.118	0.073
400	0.100	0.065
500	0.090	0.060
600	0.085	0.055
700	0.083	0.053
800	0.081	0.050

### 2.3.3 样品的高温导热系数

图3所示为样品A和B的导热系数与温度的关系。由图3可见, 样品A的导热系数开始随温度的升高而下降, 在400℃后导热系数趋于稳定; 样品B的导热系数开始随温度的升高而上升, 与样品A的变化相反, 300℃后变化平缓并趋于稳定; 样品B的导热系数在各温度点均低于样品A的导热系数, 室温时两者的导热系数差值较大, 随温度的升高两者的导热系数差值减小, 在400℃后两者的导热系数差值趋于稳定。

由于样品A和B均为薄毡叠层结构的预制体, 其垂直于叠层方向无碳纤维存在, 因此, 即使是由结晶程度高的粗糙层热解炭组成的样品A, 其垂直方向的导热系数最高也仅为33.8 W/(m·K)。



1—样品A; 2—样品B

图3 样件的导热系数与温度的关系

Fig.3 Relationship between thermal conductivity coefficient and temperature of specimens

### 2.4 样品的高温导热机制

导热系数 $\lambda$ 表示在单位时间内及每单位温度变化时单位面积所通过的热量, 是直接表征物质导热能力的一个重要物理量。不同物质的导热系数不同, 有些甚至相差几个数量级; 同一种物质由于晶体结构、密度和所处的温度不同, 也会明显影响其导热系数。

由热传导理论<sup>[17]</sup>可知: 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。炭/炭复合材料属于无机非金属材料, 其导热机理主要由声子导热决定<sup>[18]</sup>, 根据德拜理论, 声子导热可通过下式计算。

$$\lambda(T) = 1/3 \cdot c_p(T) \cdot v \cdot l \quad (5)$$

式中:  $\lambda(T)$ 为试样导热系数, W/(m·K);  $c_p(T)$ 为试样比热容, J/(g·K);  $v$ 为声子运动的速度, m/s;  $l$ 为声子的平均自由程, m。

声子的散射存在2种机理: 一种为声子之间的相互碰撞产生的, 另一种为声子与晶体的各种缺陷、晶界等碰撞产生的。它们对声子的平均自由程的影响可由下式表达<sup>[19]</sup>:

$$1/l = 1/l_c + 1/l_d \quad (6)$$

式中:  $l_c$ 为声子间散射路程, m;  $l_d$ 为缺陷、不均匀相、晶界等的间隔, m。

炭/炭复合材料结构的多样性导致了 2 种声子散射机理对导热系数的贡献不一样。对于由结晶程度高的粗糙层热解炭组成的样件 A, 石墨化度很高, 达到 70% 以上, 石墨微晶粒径较大, 结构趋于完整, 晶体缺陷较少, 因此,  $l_d$  的影响较小。声子间散射路程  $l_c$  对散射起主导作用, 它与温度成反比<sup>[20]</sup>, 开始时随着温度升高, 声子的振动频率加快,  $l_c$  急剧减小, 声子平均自由程减小, 而比热容虽有增加但幅值不很高, 声子平均自由程主导着导热系数  $\lambda$  变化的过程, 结果使  $\lambda$  随温度的升高而下降; 当温度升高到 400 °C 后, 继续升高温度, 此时比热容已达到较高值, 与  $l_c$  减小而造成的声子平均自由程减小相平衡, 使得  $\lambda$  随温度的升高变化平缓。而对于由光滑层热解炭及少量的沥青炭组成的样件 B, 性能主要由取向性差、含量较高的光滑层热解炭所决定, 其石墨化度较低, 微晶粒径较小, 结构不够完整, 缺陷较多, 非晶相多于晶相, 对此类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<sup>[21]</sup>, 导热系数主要由  $l_d$  和比热容的变化决定: 开始时, 随着温度升高,  $l_d$  略有减小, 比热容主导着导热系数  $\lambda$  变化的过程, 结果使  $\lambda$  随温度的升高而上升; 当温度升高到 300 °C 后, 继续升高温度,  $l_d$  减小与比热容增大两者对  $\lambda$  的作用基本平衡, 使得  $\lambda$  随温度的升高变化平缓。同时, 样件 B 中的结构较样件 A 的结构更复杂, 形成的相界面更多, 其由 2 种声子散射造成的声子平均自由程的减小较样件 A 的大, 因此, 样件 B 的  $\lambda$  均比样件 A 的小。

### 3 结 论

a. 不同基体炭结构的炭/炭复合材料的热扩散率随着温度的升高而下降, 粗糙层热解炭结构的样件其热扩散率比光滑层热解炭和少量沥青炭复合结构的样件的热扩散率高。

b. 粗糙层热解炭结构的样件其导热系数随温度的升高先下降, 400 °C 后变化平缓; 光滑层热解炭和少量沥青炭复合结构的样件的导热系数随温度的升高先上升, 300 °C 后变化平缓。粗糙层热解炭结构的样件其热扩散率比光滑层热解炭和少量沥青炭复合结构的样件的导热系数高。

c. 薄毡叠层的炭/炭复合材料的导热机理主要由

声子导热决定, 不同基体炭结构使得 2 种声子散射机理对导热性能的贡献不一样, 粗糙层热解炭结构的样件的高温导热性能主要由声子间散射路程和比热容的综合作用所决定; 光滑层热解炭和少量沥青炭复合结构的样件的高温导热性能主要由结构不均匀引起的声子散射和比热容的共同作用所决定。

### 参考文献:

- [1] Schmidt D L, Davidson K E, Theibert L S. Unique applications of carbon-carbon composites materials: Part one[J]. SAMPE Journal, 1999, 35(3): 27-39.
- [2] Buckley J D. Carbon-carbon: An overview[J]. American Ceramic Society Bull, 1988, 67(2): 364-368.
- [3] Windhorst T, Blount G. Carbon-carbon composites: A summary of recent developments and applications[J]. Materials & Design, 1997, 18(1): 11-15.
- [4] Buckley J D, Edie D D. Carbon/carbon materials and composites[M]. Park Ridge: Noyes Publications, 1993: 1-17.
- [5] Fitzer E. The future of carbon-carbon composites[J]. Carbon, 1987, 25(2): 97-145.
- [6] 徐惠娟, 熊 翔, 黄伯云, 等. 不同能载水平下 C/C 复合材料的摩擦特性[J]. 中南工业大学学报: 自然科学版, 2003, 34(3): 221-224.  
XU Hui-juan, XIONG Xiang, HUANG Bai-yun, et al. Friction properties of C/C composites in different energy conditions[J]. Journal of Central South University of Technology: Natural Science, 2003, 34(3): 221-224.
- [7] 左劲旅, 张红波, 李江鸿, 等. 纤维体积分数对炭/炭复合材料摩擦磨损性能的影响[J]. 中南大学学报: 自然科学版, 2005, 36(4): 555-559.  
ZUO Jin-lü, ZHANG Hong-bo, LI Jiang-hong, et al. Effect of fiber volume fraction on friction and wear properties of C/C composites[J]. Journal of Central South University: Natural Science, 2005, 36(4): 555-559.
- [8] 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): 464-467.  
ZHANG Fu-qin, HUANG Bai-yun, HUANG Qi-zhong, et al. Relationship between thermal conductivity and graphitization degree of a carbon cloth laminate/pyrolytic carbon composites[J]. Functional Materials, 2003, 34(4): 464-467.
- [9] 高晓晴, 郭全贵, 史景利, 等. 短切碳纤维—炭复合材料的制备及传导性能和微观结构的研究[J]. 新型炭材料, 2005, 20(1): 18-22.  
GAO Xiao-qing, GUO Quan-gui, SHI Jing-li, et al. The fabrication of chopped carbon fiber carbon composites and their thermal/electrical conductivity and microstructure[J]. New

- Carbon Materials, 2005, 20(1): 18–22.
- [10] 于 澍, 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.  
YU Shu, LIU Gen-shan, LI Xi-bin, et al. The main factors on heat conductivity for carbon-carbon composites[J]. Rare Metal Materials and Engineering, 2003, 32(3): 213–215.
- [11] 解惠贞, 郝志彪, 崔 红, 等. 炭材料热物理性能研究[J]. 炭素, 2003(3): 26–30.  
XIE Hui-zhen, HAO Zhi-biao, CUI Hong, et al. Study on thermal-physical properties of carbon materials[J]. Carbon, 2003(3): 26–30.
- [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.  
ZHAO Jian-guo, LI Ke-zhi, LI He-jun, et al. Research on the thermal conductivity of C/C composites[J]. Acta Aeronautica et Astronautica Sinica, 2005, 26(4): 501–504.
- [13] 黄志锋, 熊 翔, 徐惠娟. C/C 复合材料的金相制样[J]. 新型炭材料, 2000, 15(4): 71–73.  
HUANG Zhi-feng, XIONG Xiang, XU Hui-Juan. Preparation of C/C composite sample for metallographic observation[J]. New Carbon Materials, 2000, 15(4): 71–73.
- [14] 奚同庚. 无机材料热物性学[M]. 上海: 上海科学技术出版社, 1981: 177.  
XI Tong-geng. Thermophysical properties of inorganic materials[M]. Shanghai: Shanghai Science and Technology Press, 1981: 177.
- [15] 徐惠娟, 熊 翔, 张红波, 等. 不同热处理温度下炭/炭复合材料的制动摩擦性能[J]. 中国有色金属学报, 2002, 12(5): 991–995.  
XU Hui-juan, XIONG Xiang, ZHANG Hong-bo, et al. Braking friction properties of C/C composites at different heat treatment temperatures[J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals, 2002, 12(5): 991–995.
- [16] LUO Rui-ying, CHENG Yong-hong. Effects of preform and pyrolytic carbon structure on thermophysical properties of 2D carbon/carbon composites[J]. Chinese Journal of Aeronautics, 2004, 17(2): 112–118.
- [17] Fitzer E, Manocha L M. Carbon reinforcements and carbon/carbon composites[M]. Berlin: Springer Press, 1998: 237.
- [18] Taylor R, Gilchrist K E, Poston L J. Thermal conductivity of polycrystalline graphite[J]. Carbon, 1968, 6(4): 537–544.
- [19] Savage G. Carbon/carbon composites[M]. London: Chapman & Hall, 1993: 310–311.
- [20] Kelly B T. Chemistry and physics of carbon: Vol.5[M]. New York: Marcel Dekker, 1969: 119.
- [21] 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(S2): 431–435.  
CHEN Jie, XIONG Xiang, XIAO Peng. Research and development of high-thermal conductivity carbon-carbon composites[J]. Materials Review, 2006, 20(S2): 431–435.