

C/C 复合材料的光谱发射率研究

朱波¹, 曹伟伟¹, 井敏², 董兴广¹, 王成国¹

1. 山东大学材料科学与工程学院高分子材料研究所碳纤维中心, 材料液态结构及其遗传性教育部重点实验室, 山东 济南 250061
2. 山东建筑大学材料科学与工程学院, 山东 济南 250101

摘要 采用模压成型法制备了不同类型的 C/C 复合材料, 测试了其法向光谱发射率的变化。结果表明, 短切碳纤维增强的 C/C 复合材料, 其法向光谱发射率在整个 2 500~13 000 nm 的测试波段内普遍要高于碳布增强复合材料样品。短切碳纤维结构的相对松散, 单位体积内物质的粒子数相对较少, 这增加了电磁波的穿透深度, 从而使得样品的法向光谱发射率较高, 热辐射特性较好。纤维预制体和 C/C 复合材料样品的法向光谱发射率测试对比可知, 两种不同碳材料的微结构差异使得树脂碳的法向光谱发射率优于纤维碳。利用 Raman 光谱对不同碳物质进行物相分析表明, 树脂碳以 sp^3 和 sp^2 杂化态碳原子的混合结构使其内部产生的局域振动模式较多, 这也是样品法向光谱发射率较高, 热辐射特性较好的原因。

关键词 C/C 复合材料; 光谱发射率; 树脂碳

中图分类号: TB332 **文献标识码:** A **DOI:** 10.3964/j.issn.1000-0593(2009)11-2909-05

引言

C/C 复合材料具有高强度、高模量、高温性能好等优点。在航天飞行器中可作承载和防热的双重部件^[1,2]。作热防护使用的 C/C 复合材料的散热主要以热辐射为主, 这对其热辐射性能提出了极高要求。光谱发射率是衡量材料热辐射能力的重要指标, 也是热防护设计的关键参数^[3]。Neuer 利用专门的测试设备, 研究了带抗氧化涂层 C/C 复合材料的光谱发射率, Balat-Pichelin 等测试了高温真空环境 C/C 复合材料的发射率特性^[4,5]。目前国内对 C/C 复合材料光谱发射率的研究还少有报道, 文中采用模压成型和高压真空浸渍制备 C/C 复合材料, 对其法向光谱发射率进行了测试, 研究了单丝排布类型、碳物质组成对 C/C 复合材料光谱发射率的影响。

1 实验部分

1.1 原材料及样品制备

增强体选用 2D 的 T300 碳纤维布和国产碳毡同水平短切纤维, 基体碳制备选用 PF2893A 型热固性酚醛树脂(济南圣泉公司), 溶剂选用质量比 1:1 的乙醇和丙酮的混合物。

基于应用成本考虑, 试验选用成本低廉的热压成型—后固化—碳化—致密化的方法进行 C/C 复合材料制备。

1.2 测试设备及原理

采用国家红外检测中心的 OL-750 自动分光辐射测量系统, 测试 C/C 复合材料样品的法向光谱发射率, 测试波段为 2 500~13 000 nm, 测试温度为 130 °C, 测试分辨率 10^{-4} 。利用 JEOL JSM-7600F 扫描电子显微镜观察材料表面的形貌。

2 结果与讨论

2.1 不同单丝排布对 C/C 复合材料的热辐射特性影响

图 1 是编织碳纤维和短切碳纤维分别为增强体的树脂碳基 C/C 复合材料的光谱发射率测试结果。可以看出, 光谱发射率保持在 0.8 以上, 而且短切纤维增强样品的光谱发射率明显高于碳布增强样品。

图 2 是两种单丝排布碳纤维增强 C/C 复合材料的 SEM 照片。可以看出, 短切碳纤维的杂乱随机排布遗传给所增强的复合材料, 这使得图 2(b)样品的结构比图 2(a)的碳布增强样品松散, 增强体中这种单丝排布的松散程度是多孔复合材料发射率变化的一个因素。

收稿日期: 2008-11-08, 修订日期: 2009-02-12

基金项目: 国家自然科学基金项目(50673052)资助

作者简介: 朱波, 1969 年生, 山东大学材料科学与工程学院教授

e-mail: zhubo1969@yahoo.cn; jackie0523@yahoo.cn

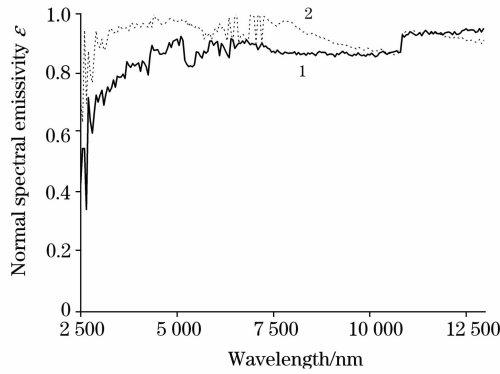


Fig. 1 Normal spectral emissivity of C/C composites with different filaments distribution. T300 carbon fiber weave C/C composite (W C/C); Short cut carbon fiber C/C composite (S C/C)

1: W C/C perform; 2: S C/C perform

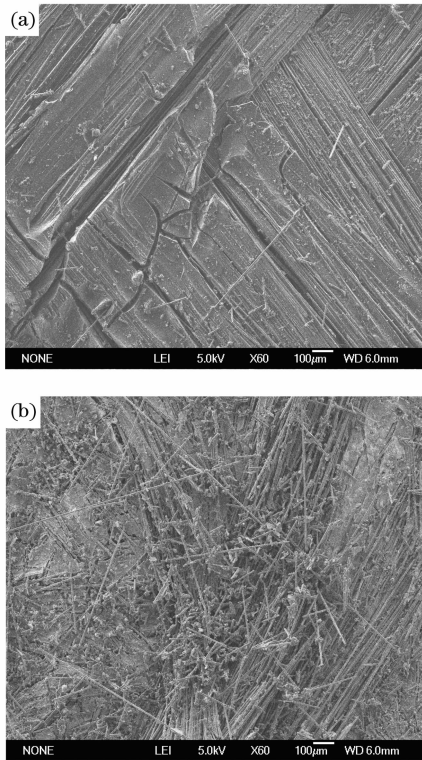


Fig. 2 SEM photos of C/C composites with different filaments distribution (a) T300 carbon fiber weave C/C composite (W C/C); (b) Short cut carbon fiber C/C composite (S C/C)

1: W C/C perform; 2: S C/C perform

由于热辐射是电磁波，因此可以用电磁理论来解释复合材料热辐射传播特性^[6]。根据物体表面电磁理论分析，实际物体表面热辐射特性即发射率、吸收率主要取决于其光学常数。根据文献可知^[7]，物体的定向单色发射率可用下式表示

$$\epsilon_{\alpha}(\theta) = \frac{1}{2} \{ [1 - \rho_{\alpha, \perp}(\theta)] + [1 - \rho_{\alpha, \parallel}(\theta)] \} =$$

$$\frac{2a \cos \theta}{a^2 + b^2 + 2a \cos \theta + \cos^2 \theta} \cdot \left[1 + \frac{a^2 + b^2 + \sin^2 \theta}{\cos^2 \theta (a^2 + b^2 + 2a \sin \theta \tan \theta + \sin^2 \theta \tan^2 \theta)} \right] \quad (1)$$

其中 $\rho_{\alpha, \perp}(\theta)$, $\rho_{\alpha, \parallel}(\theta)$ 分别为一般介质对理想电介质的垂直偏振定向单色发射率和平行偏振定向单色反射率。参数 a , b 以及 θ 之间的关系，可用下式求解

$$2a^2 = \sqrt{(n^2 - \kappa^2 - \sin^2 \theta)^2 + 4n^2 \kappa^2} + (n^2 - \kappa^2 - \sin^2 \theta) \quad (2)$$

$$2b^2 = \sqrt{(n^2 - \kappa^2 - \sin^2 \theta)^2 + 4n^2 \kappa^2} - (n^2 - \kappa^2 - \sin^2 \theta) \quad (3)$$

法向光谱发射率为光谱定向发射率在表面法线方向上的特殊情形，因此由单色定向发射率的电磁理论可分析法向光谱发射率的变化。可见，材料的折射系数与吸收指数是影响发射率变化的主要因素。由(1)~(3)式计算可得单色折射系数与单色吸收指数对法向光谱发射率的影响，如图 3 所示。从图 3(a)中可以看出，在折射系数一定条件下时，法向光谱发射率随单色吸收指数的增加不断减小，减小单色吸收指数有利于增加光谱发射率。另外当物体的吸收指数较小时，光谱发射率相对均比较大，而当吸收指数较大时，物体的光谱发射率比较则小，。

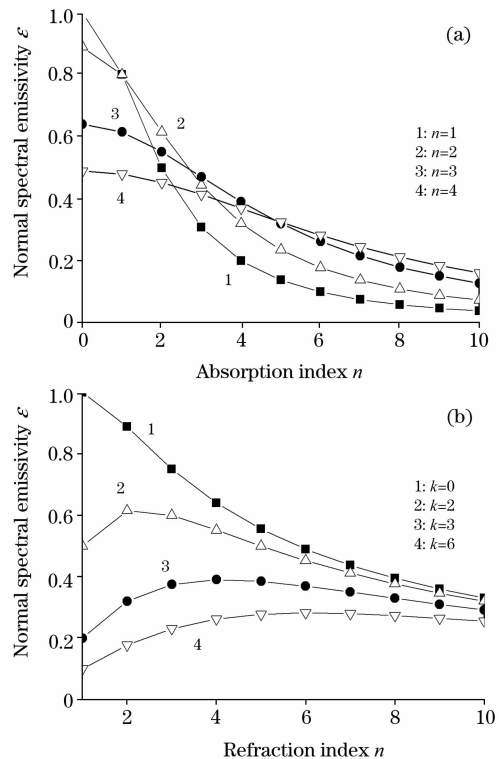


Fig. 3 Effect of n and κ on the normal spectral emissivity

(a): Relationship between absorption index and normal total emissivity;

(b): Relationship between refraction index and normal total emissivity

图 3(b)为单色折射系数对物体表面法向光谱发射率的

影响。从图中可以看出,不同物体的光谱发射率随单色折射系数的变化都存在一极大值;在极大值左侧,发射率随折射系数增加;而在右侧发射率随折射系数增大而减小。从以上分析可以看出,物体的单色吸收指数和单色折射系数越小,法向光谱发射率越大。

根据热辐射介质吸收模型可得辐射强度随距离的变化关系^[8],如式(4)

$$I(x, \nu) = I_0(\nu) \exp[-\alpha(\nu)x] \quad (4)$$

可以看出,热辐射强度随距离增加成指数下降, $\alpha(\nu)$ 为单色吸收系数,影响单色吸收系数的主要因素有单色折射率 n 、单位体积的粒子数 N 、爱因斯坦系数 B 以及热辐射频率 ν 。如式(5)所示

$$\alpha(\nu) = nNBh\nu/c \quad (5)$$

$$\alpha = 4\pi\kappa/\lambda_0 \quad (6)$$

吸收指数与吸收系数成正比关系,要降低吸收指数 κ 必须降低吸收系数 α ,即提高穿透深度 d (穿透深度与吸收系数成倒数关系)。联立(5)和(6)式可得:

$$d = \lambda_0/(nNBh) \quad (7)$$

$$\kappa = nNBh/(4\pi) \quad (8)$$

从以上分析可知,影响物体热辐射特性的因素有两个:一是单位体积的粒子数 N ;另外是爱因斯坦系数 B 。同种物质的爱因斯坦系数相等。所以只要降低吸收指数,就必须降低单位体积的粒子数,也就是提高物质的松散程度。另外,物体致密程度又与表面形貌有关,结构越松散,发射率越大。这是短纤维复合材料光谱发射率较高的原因。

2.2 不同碳质组成对 C/C 复合材料热辐射性能的影响

除单丝排布影响外,碳质组成也使复合材料发射率所有变化。图 4 是不同类型纤维预制体及复合材料的光谱发射率。可以看出,C/C 在树脂碳基体的参与下,法向光谱发射率基本上均比纤维预制体要高,图 4(b)效果更加明显,碳纤维毡的发射率基本在 0.8 变化,短纤维复合材料的发射率在 0.9 内变化。

图 5 为以上预制体及复合材料的 SEM 照片。可以看出,尽管有树脂碳基体参与,试样中仍保持相对发达的孔隙结构,树脂碳在增强体中比例不很大。从图 5(b)和(d)的对比可以知,短纤维复合材料的单丝分布杂乱,松散程度大于碳布增强样品。在样品复合中,基体碳比例较小,坯体中松散结构并没有因基体发生明显变化,而树脂碳结构与纤维碳不同,发射率的变化造成短纤维复合材料的法向总发射率增加明显。这可用表面粗糙度与发射率之间的近似模型解释^[9]

$$\epsilon = \left[1 + \left(\frac{1}{\epsilon_w} - 1 \right) \frac{S_0}{S_R} \right]^{-1} \quad (9)$$

式(9)中 S_0/S_R 定义为粗糙度, S_0 代表平面光滑时的表面积; S_R 代表孔洞存在时的表面积, ϵ_w 表示孔洞壁面的发射率。在复合材料制备中,树脂碳的加入起到纤维表面的包覆,热辐射性能的差异使得孔洞壁面发射率 ϵ_w 提高,由于纤维与成碳树脂用量相同,因此基体碳对 ϵ_w 的影响可视为一致,而短纤维增强试样的松散程度大,总的表面积 S_R 较大,式(9)可知,表观发射率增加幅度高一些。

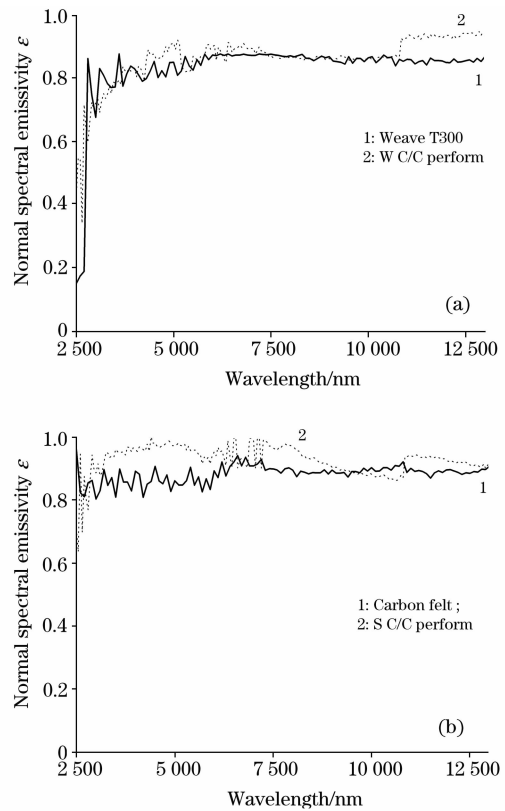


Fig. 4 Normal spectral emissivity of different performs and its C/C composites

(a): Weave T300 perform and its C/C composites (W C/C);
 (b): Carbon felt and short cut carbon fiber C/C composites (S C/C)

不同碳结构是造成发射率变化的重要因素,酚醛树脂热解形成的是各向同性的无定形碳。利用 Raman 光谱对物相结构分析,表 1 和表 2 列出的是树脂碳、碳毡和 T300 碳纤维的光谱拟合数据。表 1 是拉曼谱图中 D 峰和 G 峰峰位及半高宽对比。可以看出,树脂碳半高宽较宽,且相对于纤维碳来说,树脂碳峰位向高波偏移。根据高斯-洛伦兹函数分峰拟合,两峰面积比 R 值,树脂碳明显高于纤维碳材料。这说明实验条件下碳化形成的树脂碳的石墨微晶不完善,尺寸较小。

Table 1 Fitting parameters of D and G peaks of Raman spectra for different kind of carbon materials

Sample	D-line		G-line		I_D/I_G (Area)
	Raman shift	FWHM	Raman shift	FWHM	
T300	1 338.74	210.27	1 593.73	92.64	3.54
Carbon felt	1 339.84	223.02	1 594.59	95.86	3.95
Glassy carbon	1 341.30	234.79	1 595.95	109.44	4.26

表 2 是不同波数的肩峰面积变化。1 500 cm^{-1} 附近 A 峰代表无定形碳或有机官能团, 1 150~1 200 cm^{-1} 的 D' 峰代表脂肪结构或类烯烃结构,树脂碳中 A 峰和 D' 峰的面积比例较纤维碳高,与 G 峰的面积比也呈相同变化趋势。G 峰高波数一侧 1 620 cm^{-1} 附近 D' 峰的面积比例及 $I_{D'}/I_G$ 值均降低,

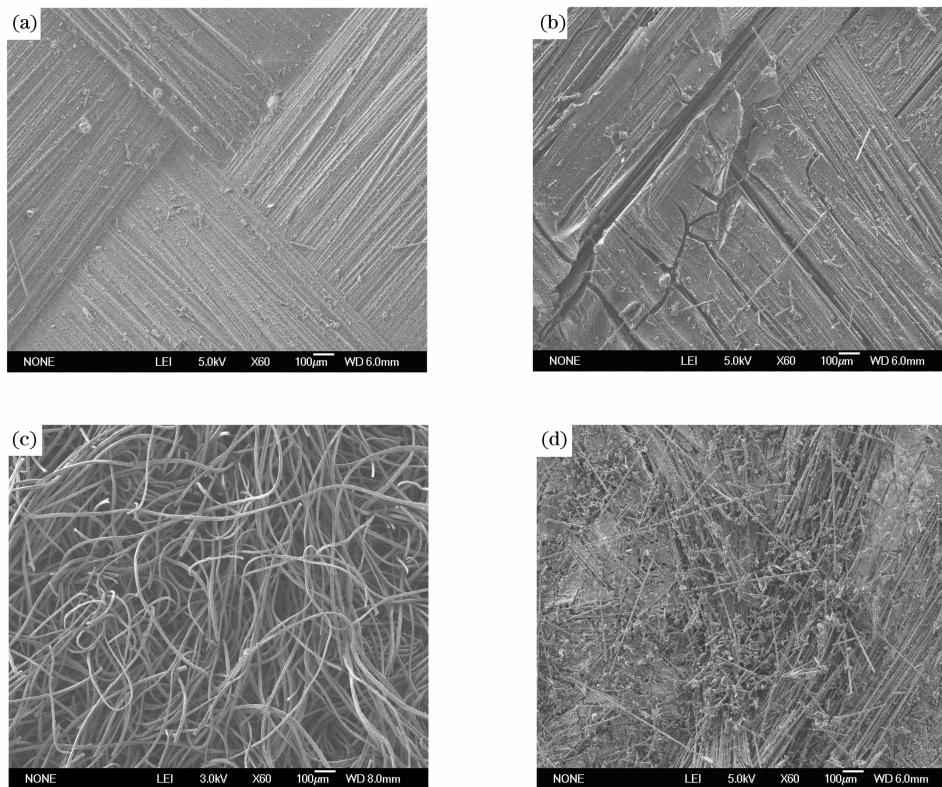


Fig. 5 SEM photos of different carbon fiber performs and its porous C/C composites

- (1): Weave T300 perform (a) and its C/C composites (b);
 (2): Carbon felt (c) and short cut carbon fiber C/C composites (d)

Table 2 Relative areas comparison of Raman peaks (%) of different kind of carbon materials

Sample	Peaks area percent/%			Peaks area ratio		
	A-line	D'-line	D"-line	I_A/I_G	$I_{D'}/I_G$	$I_{D''}/I_G$
T300	9.62	1.91	11.65	0.57	0.11	0.69
Carbon felt	11.25	2.07	13.40	0.76	0.14	0.91
Glassy carbon	14.36	0.66	15.80	1.09	0.05	1.20

D'峰代表石墨微晶 E_{2g} 振动模式, 这也表明树脂碳的石墨结构完善程度较低。从物相结构对比来看, 树脂碳是以 sp^2 为主 sp^3 和 sp^2 杂化态碳原子的混合物, 其中热解不完全的 sp^3 杂化碳原子很可能为类富勒烯结构^[10-12], 这种结构致使石墨的晶格畸变区较大, 缺陷引起的局域振动模式增多, 使红外辐射增强。因此树脂碳的发射率较高^[13]。

3 结 论

(1) 测试不同单丝排布对 C/C 复合材料光谱发射率的影响, 其中短切纤维增强复合材料样品热辐射性能相对较好, 短纤维在样品内部随机排布造成其结构松散性较大, 电磁波穿透深度增大, 折射系数降低, 这是短切纤维增强复合材料光谱发射率均较高的原因。

(2) 测试不同碳质组成对 C/C 复合材料光谱发射率的影响, sp^3 和 sp^2 杂化态碳原子混合组成的树脂碳结构, 其晶格畸变程度较大, 局域振动模式较多, 这使得树脂碳的光谱发射率相对于纤维碳材料的高, 热辐射特性好。

参 考 文 献

- [1] CHEN Jie, XIONG Xiang, XIAO Peng (陈洁, 熊翔, 肖鹏). Materials Review (材料导报), 2006, 20(11): 431.
- [2] HE Fu, WANG Mao-zhang (贺福, 王茂章). Carbon Fiber and Carbon Fiber Composites (碳纤维及其复合材料). Beijing: Science Press (北京: 科学出版社), 1995. 260.
- [3] WU Wen-ming, CHENG Lai-fei, ZHANG Li-tong, et al (武文明, 成来飞, 张立同, 等). Journal of Solid Rocket Technology (固体火箭技术), 2005, 28(4): 303.
- [4] Neuer G. International Journal of Thermophysics, 1995, 16(1): 257.
- [5] Balat-Pichelin M, Robert J F, Sans J L. Applied Surface Science, 2006, 253(2): 778.

- [6] XU Wen-lan, LUO Ning-sheng, ZHANG Min, et al(徐文兰, 罗宁胜, 张珉, 等). Infrared Research(红外研究), 1990, 9(5): 384.
- [7] WU Yong-hong, XIA De-hong(吴永红, 夏德宏). Energy for Metallurgical Industry(冶金能源), 2003, 22(6): 15.
- [8] WU Yong-hong, XIA De-hong, GAO Qing-chang(吴永红, 夏德宏, 高庆昌). Energy Conservation Technology(节能技术), 2003, 21(3): 10.
- [9] Neuer G, Jaroma-Weiland G. International Journal of Thermophysics, 1998, 19(3): 917.
- [10] TU Jian-hua, ZHANG Li-bo, PENG Jin-hui, et al(涂建华, 张利波, 彭金辉, 等). Carbon Technology(碳素技术), 2005, 24(6): 21.
- [11] Tuinstra F, Koenig J L. J. Chem. Phys., 1970, 53: 1126.
- [12] Cuesta A, Dhameincourt P, Laureyns J, et al. Carbon, 1994, 32: 1523.
- [13] Randolph J E. Advanced Space Research, 1996, 17(3): 3.

Study on Spectral Emissivity of C/C Composites

ZHU Bo¹, CAO Wei-wei¹, JING Min², DONG Xing-guang¹, WANG Cheng-guo¹

1. Carbon Fiber Center, Institute of Polymer Materials, School of Materials Science and Engineering, Key Laboratory of Liquid Structure and Heredity of Materials, Ministry of Education, Shandong University, Ji'nan 250061, China
2. College of Materials Science and Engineering, Shandong Jianzhu University, Ji'nan 250101, China

Abstract Different types of C/C composites were prepared by conventional molding, and the changes in normal spectral emissivity of samples were tested. The testing results show that spectral emissivity of C/C composite reinforced by short cut carbon fibers is generally higher than the sample reinforced by carbon cloth in the entire 2500—13000nm wavelength region. The structure of short cut carbon fibers is relatively loose and the number of material particles is less than other samples in unit volume, which increases the penetration depth of electromagnetic waves. This is the reason for higher normal spectral emissivity and better heat radiation property. Meanwhile, the test results of normal spectral emissivity for fiber perform and C/C composite samples show that the spectral emissivity of resin carbon is better than fiber carbon because of the difference in microstructure for the two kinds of carbon materials. Laser Raman spectroscopy was employed to analyze the microstructures of different carbon materials, and the results show that because sp^3 and sp^2 hybrid states of carbon atoms in resin carbon produced more vibration modes, the resin carbon also has higher normal spectral emissivity and better characteristics of heat radiation.

Keywords C/C composite; Spectral emissivity; Resin carbon

(Received Nov. 8, 2008; accepted Feb. 12, 2009)