

C/C 复合材料的导热系数^①

邹林华 黄伯云 黄启忠 邹志强 谭明福 蒋建纯

(中南工业大学粉末冶金国家重点实验室, 长沙 410083)

摘 要 用热物性综合测试仪测定了不同热处理温度下 C/C 复合材料的导热系数, 通过 X 射线衍射石墨化度的测定及晶粒尺寸计算, 分析了材料的材质。进一步讨论了热处理温度、石墨化度与导热系数之间的关系。表明试样中存在性质不同的 3 个组元, 随热处理温度的升高, 平行于碳纤维长向的导热系数值从 2200 °C 的 147 W/m·K 升高到 2800 °C 的 180 W/m·K 左右, 而垂直方向从相应的 49 W/m·K 升高到 70 W/m·K。

关键词 C/C 复合材料 导热系数 石墨化度

C/C 复合材料, 即碳纤维增强的炭基体材料因具有比强度、比模量和断裂韧性高, 密度低, 热容量大及良好的抗热震性、抗烧蚀性和化学稳定性等优良性能, 而被广泛地用作超高温烧蚀材料和新一代航空刹车材料^[1-3]。作为一种高温结构材料或摩擦制动材料, 优良的热物理性能是至关重要的, 而其中尤以导热系数最为重要^[4]。研究 C/C 复合材料导热系数的测定及如何提高导热系数, 具有实际的意义。C/C 复合材料导热系数的测定还没有统一的标准, 本文参考了 ASTM 中关于炭素和石墨制品导热系数测定的 C714-85 标准^[5], 采用测硬质合金热扩散率的 GB11108-89 标准^[6]测定了 3 组不同石墨化度 C/C 复合材料的导热系数, 用测石墨化度和微晶尺寸的方法研究了材料的特性, 分析了这些因素对导热系数的影响。

1 实验

1.1 试样制备

原始样品按图 1 的工艺流程方块图, 经碳纤维切短、成型、化学气相沉积, 反复浸渍和炭化制得。再以 2200 °C、2500 °C、2700 °C 分

别对其进行石墨化处理, 得到 1[#]、2[#]、3[#] 样品。按 ASTM 标准, 把这 3 组样品分别都加工成尺寸为 $d 10 \text{ mm} \times 4 \text{ mm}$ 的标准试样, 每组试样又分平行和垂直于碳纤维方向的各一个。



图 1 生产 C/C 复合材料的流程方块图

1.2 实验方法

首先测得不同试样的热扩散率、热容, 经计算得到导热系数。然后测定试样的石墨化度并算出相应的微晶尺寸 L_c , 在 $51^\circ \sim 57^\circ$ 的 2θ 角的范围衍射, 用计算机把 (004) 峰分解为 3 个峰, 以峰顶法确定 2θ 角。

1.3 实验设备

用热物性综合测试仪测热扩散率, 其主要结构如图 2 所示。用 3014 型 X 射线衍射仪测石墨化度, 用中频感应石墨化炉进行石墨化处理。

1.4 实验原理

传统的测量热扩散率的方法为闪光法。由于激光技术迅速发展, 脉冲激光已被用来代替闪光灯, 其测量原理仍与闪光法相同。根据闪

① 中国科学院腐蚀科学开放实验室资助项目 收稿日期: 1996-10-11; 修回日期: 1997-04-15
邹林华, 男, 30 岁, 博士

光法测量热扩散率的基本方程^[7], 可以推出求算扩散率和导热系数的公式。

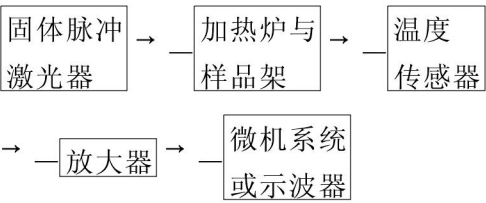


图 2 热物性综合测试仪结构原理

2 实验结果与讨论

2.1 试样导热系数

导热系数测定结果见表 1, 它表明该系数随石墨化温度的升高而增大, 但增幅不大。平行方向的导热系数远大于垂直方向, 且两个方向的导热系数随温度升高而增大到一程度后, 便趋于稳定(见图 3)。平行方向碳纤维取向占优势, 导热性大于垂直方向, 说明碳纤维是导热的主要因素。

表 1 试样的导热系数

试样	性能	$C_p/J \cdot g^{-1} \cdot K^{-1}$	$\rho/g \cdot cm^{-3}$	$\alpha/cm^2 \cdot s^{-1}$	$\lambda/W \cdot m^{-1} \cdot K^{-1}$
1#	∥ 方向	0.71	1.85	1.12	147
	⊥ 方向				49
2#	∥ 方向	0.71	1.85	1.40	184
	⊥ 方向				64
3#	∥ 方向	0.71	1.85	1.38	182
	⊥ 方向				70

2.2 试样的石墨化度和微晶尺寸

X 射线衍射结果见表 2。表明样品中存在组织结构不同的 3 个组元, 为三相石墨化; 一组元为树脂炭, 最难石墨化; 二组元为碳纤维, 较难石墨化; 三组元为热解碳, 易石墨化。随石墨化温度的升高, 石墨化程度有所增加, 一组元增幅较大, 二、三组元增幅不大。试样加权平均石墨化度仍然很低。由此可见, 这些试样石墨化度较低, 材质很不均匀。

根据 $L_c = 0.89 \lambda B \cos \theta$, 计算了微晶尺寸, 结果见表 3。石墨化温度与每一组元微晶尺寸 L_c 的关系则见图 4。可见随石墨化温度增加, 三种组元的微晶尺寸都在长大。一、二

组元的微晶尺寸偏低, 总的加权平均值也不高。图 4 表明: 随石墨化温度增大, 一、三组元的微晶尺寸 L_c 都大幅度增大, 只有第二组元增加很小, 基本未变, 这样一种多尺寸微晶分布, 使材料很不均匀。

2.3 试样的导热系数和石墨化度的关系

试样的热扩散率和导热系数偏低, 正是由于材料的石墨化度低、材质不均匀造成的。石

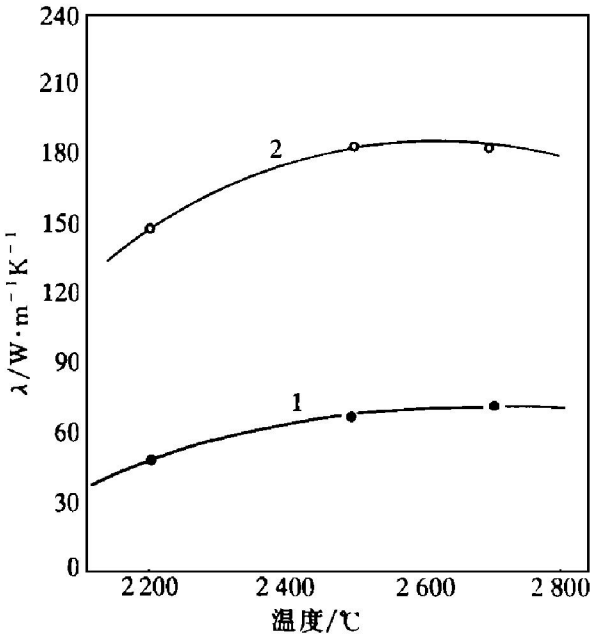


图 3 石墨化温度与导热系数的关系
1—⊥ 方向; 2—∥ 方向

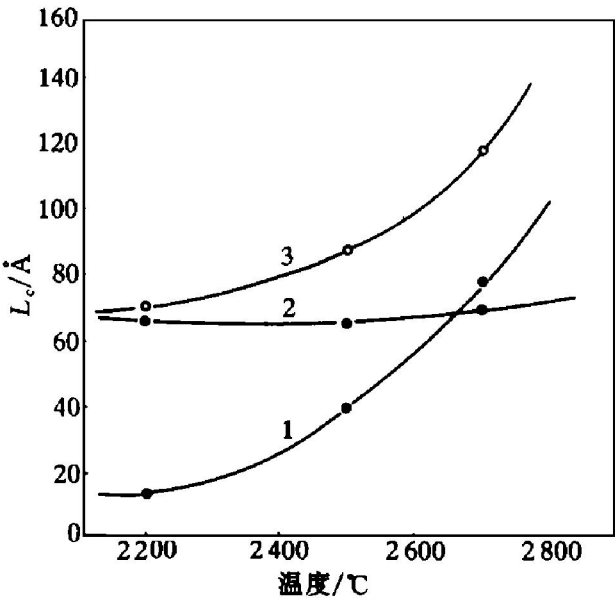


图 4 石墨化温度与微晶尺寸的关系
1—树脂炭; 2—碳纤维; 3—热解碳

表 2 试样 X 射线衍射结果

试样	第一组元			第二组元			第三组元			平均石墨化度 / %
	d_1 / Å	含量 / %	石墨化度 / %	d_2 / Å	含量 / %	石墨化度 / %	d_3 / Å	含量 / %	石墨化度 / %	
1 [#]	3. 5145	22. 3	- 93	3. 4291	36. 5	12. 7	3. 3681	41. 2	83. 6	18. 3
2 [#]	3. 4744	19. 5	- 40	3. 4237	43. 8	19. 0	3. 3742	36. 7	76. 5	28. 6
3 [#]	3. 4709	19. 3	- 35. 9	3. 4163	47. 8	27. 0	3. 3618	32. 9	90. 9	35. 6

表 3 试样微晶尺寸

试样	第一组元			第二组元			第三组元			平均 L_c / Å
	$\theta_{\text{校}}$	半高宽 / rad	L_c / Å	$\theta_{\text{校}}$	半高宽 / rad	L_c / Å	$\theta_{\text{校}}$	半高宽 / rad	L_c / Å	
1 [#]	26. 0205	0. 1156	13. 20	26. 695	0. 0226	67. 90	27. 2185	0. 0223	69. 14	56. 22
2 [#]	26. 3215	0. 0381	40. 15	26. 741	0. 0234	65. 61	27. 1645	0. 0176	87. 56	68. 70
3 [#]	26. 3485	0. 0196	78. 06	26. 803	0. 0217	70. 79	27. 273	0. 0130	118. 66	87. 94

墨化度低, 碳的结构偏离理想石墨晶体结构较远, 呈一种乱层排布结构, 晶格振动方向不一, 相互间作用抵消, 传热性差; 材质不均匀, 使温度梯度不均恒, 不能很快达到热传递平衡, 因而热扩散率又低, 导热系数也低。碳不象金属那样依靠电子导热, 而是主要依靠晶格振动导热, 导热系数可用 Debye 公式来表示^[8]:

$$K = 1/3 \rho C V L$$

式中 V 是晶格波传递热能速率, L 是晶格波散射的平均自由程。一般导热系数 K 的大小正比于 L , 而在常温和低于常温的温度下, L 大体上与微晶尺寸成正比, 所以石墨化程度越高, 微晶越大, K 也越大。同时, 在石墨化过程中, 位错、交联键、锥形边界等缺陷的消除, 有利于紊乱层平面的排列, 使其晶体结构更为完整, 也导致导热系数的提高。

3 结论

(1) 用闪光法, 热物性综合测试仪可以较快地测出 C/C 复合材料的导热系数。

(2) 经过高温石墨化处理, C/C 复合材料的石墨化度升高, 晶粒长大, 使晶格波的平均自由程增大, 最终使导热系数随之增大。

(3) C/C 复合材料的热物理性能深受材质均匀性的影响, 材质不均匀, 则温度梯度也不均匀, 使材料达到热平衡的速度减慢, 热扩散率变小, 导热系数也低。

参考文献

1 Stoller H M, Irwin J L, Wright G E *et al.* In: Properties of Flight-Tested CVD/Felt and CVD/FW Composites, Summary of Papers of Biennial Conference on Carbon. 1971: 90.

2 Ruppe J P. Canadian Aeronautics and Space Journal, 1980, 26: 209.

3 Awasthi S, Wood J L. Adv Ceramic Materials, 1988, 3: 449.

4 Thomas C R. Essentials of Carbon-Carbon Composites. Great Britain: Royal Society of Chemistry, 1993: 34.

5 Annual Book of ASTM Standards, 1991, Volume 15. 01, C714- 85, 191.

6 GB 11108- 89, 硬质合金热扩散率的测定方法, 1990.

7 薛健. 激光在理化检测中的应用, 上册. 中南工业大学粉冶所, 1986.

8 Johnson W. Nature, 1967, 215(5099): 384.

THERMAL CONDUCTIVITY FOR C/C COMPOSITES

Zou Linhua, Huang Baiyun, Huang Qizhong,

Zou Zhiqiang, Tan Minfu, Jiang Jianchun

National Key Laboratory for Powder Metallurgy in

Central South University of Technology, Changsha 410083

ABSTRACT Thermal conductivity values of C/C composite were obtained with comprehensive measurement apparatus of thermal physical properties under different heat treatment temperatures. The material quality was analyzed through measurement of degree of graphitization with XRD and calculation of microcrystal sizes. Furthermore, the relationship among heat treatment temperature, degree of graphitization and thermal conductivity was discussed.

Key word C/C composite thermal conductivity degree of graphitization

(编辑 朱忠国)

(From page 122)

- 2 李益民, 黄伯云, 曲选辉等. 稀有金属材料与工程, 1996, 25(1).
- 3 邱光汉, 李益民, 梁叔全等. 粉末冶金材料科学与工程, 1996, 1(1): 65.
- 4 Rease L F. Metal Powder Report, 1993, 48(10): 38.
- 5 German R M. Powder Injection Moulding, MPIF. Princeton, New Jersey, 1990: 349–420.

- 6 German R M, Hens K F. In: Powder Injection Moulding Symposium, MPIF. Princeton, New Jersey, 1992: 1–15.
- 7 曾德麟主编, 粉末冶金材料, 北京: 冶金工业出版社, 1989: 5–37.
- 8 邱光汉, 曾舟山, 李益民等. 粉末冶金材料科学与工程, 1997, 2(2): 131.

ALLOYING STRENGTHENING FOR MIM Fe-BASED ALLOYS

Qui Guanghan, Zeng Zhoushan, Li Yimin, Lin Haozhuang, Qu Xuanhui, Huang Baiyun

National Key Laboratory for Powder Metallurgy,

Central South University of Technology, Changsha 410083

ABSTRACT Alloying strengthening for Fe-based alloys had been investigated, which prepared by metal powder injection moulding technology (MIM) and sintered under a strong reduction atmosphere. The results showed that the addition of Cu, Ni and Mo elements can make an appreciable solid solution strengthening, the alloy with composition of Fe-2Ni-2Cu-0.45Mo has mechanical properties as follows: $\sigma_b = 484$ MPa, $\sigma_s = 340$ MPa, $\delta = 9\%$ and HRB83.

Key words metal powder injection moulding (MIM) Fe-based sintering alloy solid solution strengthening

(编辑 朱忠国)