第4卷第4期 复合材料学报 Vol. 4 No. 4
1987年12月 ACTA MATERIAE COMPOSITAE SINICA December 1987

碳/碳复合材料的热物理性能和抗热震性的研究

赵稼祥 丁坤和 卫锦先

（航天部北京材料工艺研究所）

摘 要

本文用激光脉冲法、石英示差法和激光扫描法研究测量了室温至2000°C碳/碳复合材料的热物理性能，包括导热系数和热膨胀系数。通过抗热震系数研究分析了三向細編碳/碳复合材料和碳布两向增強碳/碳复合材料的抗热震性。研究了温度、密度和取向等对碳/碳复合材料的热物理性能和抗热震性的影响。

一、前 言

碳/碳复合材料是一种新的工程材料。它具有高的比强度、高的比刚度、卓越的抗烧蚀性能和抗磨擦性能，经常在高温下被使用，作为再入飞行器的热防护材料和火箭发动机的喷管喉衬材料[1]。由於在很多情况下，碳/碳复合材料是在高温热应力条件下应用，无论热结构设计或热应力分析，都要求全面掌握了解它的热物理性能和抗热震性。对碳/碳复合材料的工艺与力学性能已经进行了大量工作，並发表了很多论文[2-7]，但对其热物理性能和抗热震性的研究，已经进行的工作却比较少，特别是影响这些性能的因素研究更少。本文的目的在於测试分析三向增强和两向增强碳/碳复合材料的热物理性能和抗热震性，研究碳/碳复合材料的密度、取向、增强方式和温度等因素对其热物理性能和抗热震性的影响，总结归纳出一些具有普遍意义、规律性的关系，为确保碳/碳复合材料在高温热应力条件下可靠地使用创造条件。

二、试验方法

本研究中采用CC-C和CC-T两种不同类别的碳/碳复合材料。CC-C是两向增强碳/碳

本文1986年10月20日收到

复合材料，由8HS碳布叠层，然后化学气相沉积制得。CC-T是三向增强碳/碳复合材料，用三向细编织物作为骨架，经过化学气相沉积，並多次浸渍、碳化和石墨化制得。根据密度和试样取向不同，这两种碳/碳复合材料又分为CC-C1、CC-C2、CC-C3、CC-T1、CC-T2和CC-T3等六组样品，这些样品的基本性能见表1。

碳/碳复合材料的热扩散系数采用激光脉冲法，根据试样背面温度随时间变化的曲线测得。导热系数则利用公式（1）求得[8]：

$$K = DC_p\rho \tag{1}$$

式中：K——导热系数

D——热扩散系数

C_p——比热

ρ——密度

测试在我所研制的激光热常数测定仪上进行，试样尺寸$\phi 10\times 2$mm，测试方法详见资料QSES115-81[9]。

表 1 碳/碳复合材料的性能

材 料	密度(g/Cm$_3$)	取 向	抗拉强度(MPa)	抗拉模量(GPa)	断裂延伸率(%)	备 注
CC-C3	1.30	//	23	11.3	0.30	两向碳布增强
CC-C2	1.35	//	25	14.3	0.28	同 上
CC-C1	1.40	//	38	26.0	0.16	同 上
CC-T1	1.95	Z	235	95.0	0.30	三向细编正交
CC-T2	1.95	X-Y	165	65.0	0.27	同 上
CC-T3	1.95	45	26	11.0	0.56	同 上

热膨胀系数参照美国材料检验学会标准ASTME228-71，在1000°C以下采用石英示差法，1000°C以上则采用激光扫描法测得。为保证测试所得数据的可靠性，在测试过程中采取了相应措施，以确保以下各点：

1）石英内管能上下移动不能左右摆动；

2）试样、石英垫片和石英顶杆之间紧密接触，不留空隙；

3）膨胀计的结构热稳定性好；

4）石英玻璃纯度≥99.99%。

热膨胀系数根据公式（2）求得；

$$\alpha = \frac{L_2 - L_1}{(T_2 - T_1)L_0} \tag{2}$$

式中α为热膨胀系数，$T_2 - T_1$为温度区间，L_2和L_1为在温度为T_2和T_1时试样相应的长度，L_0为试样原始长度。

碳/碳复合材料的抗热震性用抗热震系数来衡量，抗热震系数则根据公式（3）求得：

$$Ts = \frac{\sigma \cdot K}{E \cdot \alpha} \tag{3}$$

式中Ts为抗热震系数，σ为抗拉强度，K为导热系数，E为抗拉模量，α为热膨胀系数。

三、试验结果与讨论

碳/碳复合材料六组试样从室温到2000°C的导热系数汇总於图1。试验结果表明，随温度增加碳/碳复合材料的导热系数降低。对碳布两向增强碳/碳复合材料，随温度增加而使导热系数降低的幅度比三向细编正交碳/碳复合材料为小，后者在2000°C时的导热系数约为室温下的二分之一。例如CC-T1在20°C的导热系数为0.258Cal/cm·s·°C，2000°C时导热系数则为0.133Cal/cm·s·°C；CC-T2在20°C的导热系数为0.240Cal/cm·s·°C，而在2000°C时则为0.116Cal/cm·s·°C。不同增强方式的碳/碳复合材料的导热系数相差十分大，三向细编正交增强碳/碳复合材料的导热系数比两向碳布增强复合材料的导热系数几乎大一个数量级，当然，这还与基体碳的类别、工艺、结构、密度和取向等一系列因素有关。

碳/碳复合材料的密度与导热系数有密切关系，对同一种类别的碳/碳复合材料，随密度增高导热系数增大。CC-C1的密度大於CC-C2，CC-C1的导热系数亦比CC-C2为大，同样情况存在於CC-C2和CC-C3。

碳/碳复合材料的导热系数与材料的取向有很大关系，这是因为作为碳/碳复合材料增强组分的碳纤维与基体碳的导热系数是不同的，而碳纤维的轴向和径向导热系数又相差很远，因此不同取向测试碳/碳复合材料的导热系数必然会有差别。图2是三向细编碳/碳复合材料在200、1000和2000°C时不同取向的导热系数，可见这种碳/碳复合材料的Z向导热系数大於X-Y取向的导热系数，而X-Y取向的又大於45°取向的。CC-T1的导热系数约为CC-T2

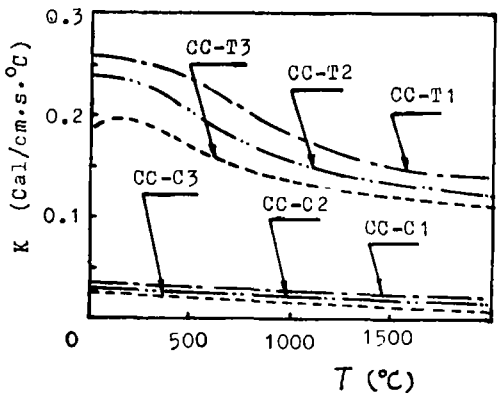

图 1 导热系数与温度的关系

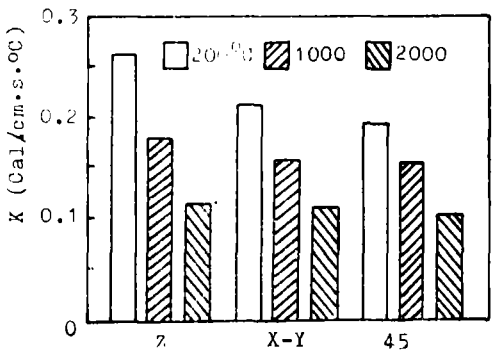

图 2 导热系数与取向的关系

的115%、CC-T3的130%，而CC-T2的导热系数又比CC-T3的大10～20%。上述试验结果不仅表明，碳/碳复合材料的导热系数与增强方式、结构、工艺和温度等一系列因素有关，更重要的是告诉我们，当研究讨论碳/碳复合材料的导热系数时，必须指出它们的密度与取向，因为即使是同一类别的碳/碳复合材料，当密度不同或取向不同时，导热系数会有很大差别，因此脱离密度与取向而泛泛地讨论碳/碳复合材料的导热系数是没有意义的，甚至会产生很多错误。

图3汇总了室温至2000°C碳/碳复合材料的温度与热膨胀系数的关系，随温度增加碳/碳复合材料的热膨胀系数亦增加，两者间有近似直线关系。对两向碳布增强碳/碳复合材料和

三向细编碳/碳复合材料，当测试温度低於600～700°C左右，热膨胀系数为负值，亦即材料加热后不但不膨胀，反而出现收缩现象。在600～700°C附近，热膨胀系数为零，只有当测试温度大於此值，热膨胀系数才是正值。三向细编碳/碳复合材料的热膨胀系数大於两向碳布增强碳/碳复合材料的热膨胀系数，总的讲，CC-T系列的碳/碳复合材料的热膨胀系数比CC-C系列碳/碳复合材料的热膨胀系数高50%左右。

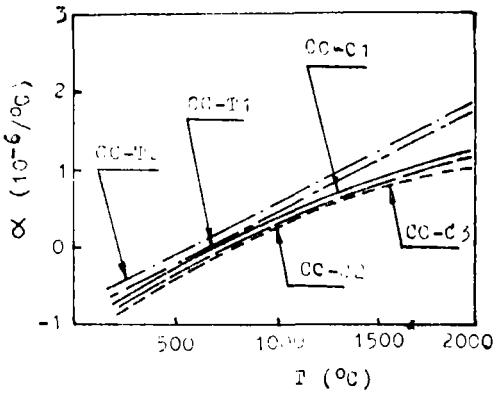

图 3 热膨胀系数与温度的关系

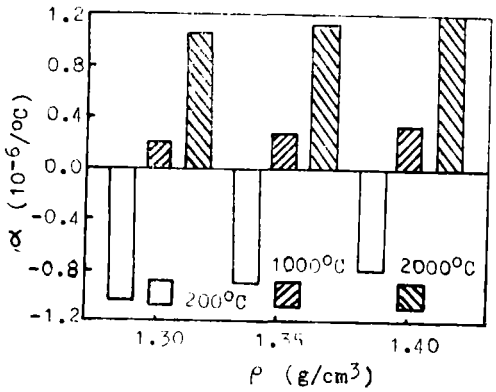

图 4 热膨胀系数与密度的关系

密度与取向对碳/碳复合材料的热膨胀系数有很大关系，同一类别的碳/碳复合材料，密度愈高，热膨胀系数愈大。图4是CC-C系列碳/碳复合材料，在200、1000和2000°C时密度和热膨胀系数的关系。由图可见在1000°C时CC-C3（$\rho=1.30g/cm^3$）的热膨胀系数$\alpha_3=+0.20\times10^{-6}/°C$，CC-C2（$\rho=1.35g/cm^3$）的热膨胀系数$\alpha_2=+0.25\times10^{-6}/°C$，CC-C1（$\rho=1.40g/cm^3$）的热膨胀系数$\alpha_1=+0.32\times10^{-6}/°C$。在其他温度时密度与热膨胀系数间也有类似关系。对CC-T系列碳/碳复合材料，X-Y向的热膨胀系数大於Z向的热膨胀系数。

密度对碳/碳复合材料热膨胀系数的影响，可以通过微观结构予以解释，图5和图6是两

图 5 两向碳布增强碳/碳复合材料的微观结构

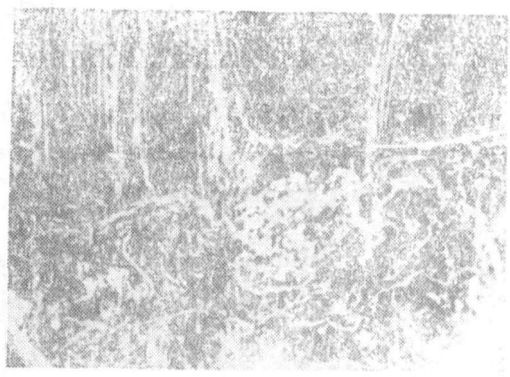

图 6 三向细编碳/碳复合材料的微观结构

向碳布增强碳/碳复合材料和三向细编碳/碳复合材料的SEM微观结构照片。由图5可以清楚地看到构成碳布的经、纬碳纤维束在搭接处存在孔穴，化学气相沉积工艺並没有把这些空穴填满，还存在一定的闭孔，孔穴的大小和闭孔的多少与密度成反比，密度愈高则孔穴愈小，

闭孔也愈少。当碳/碳复合材料受热膨胀时，这些空穴、闭孔或间隙能够容纳或抵消一部分膨胀，这样使材料总的热膨胀系数降低。因此碳/碳复合材料密度较低时，孔穴、闭孔或空隙就较多，热膨胀系数就较小。反之，密度高，孔穴、闭孔或间隙就少，热膨胀系数亦增大。图6表明三向细编碳/碳复合材料虽然密度已经达到1.95g/cm³，但在三向织物固有孔穴处也並没有填满，同样存在空隙、孔穴与闭孔。

取向不同时碳/碳复合材料热膨胀系数的影响可以用碳纤维和基体碳以及碳纤维的轴向热膨胀系数和径向热膨胀系数的不同来解释。碳纤维轴向的热膨胀系数约为$1.0\sim1.8\times10^{-6}/°C$，径向的热膨胀系数约为$7\sim13\times10^{-6}/°C$，而基体碳的热膨胀系数约为$5\times10^{-6}/°C$[1]，不同取向的碳/碳复合材料，因为有不同比例的轴向碳纤维、径向碳纤维和基体碳，当然测得的热膨胀系数就不一样。

碳/碳复合材料的抗热震系数汇总於表[2]。总的来讲，三向细编碳/碳复合材料的抗热震系数大於两向碳布增强碳/碳复合材料的抗热震系数，1000°C时碳/碳复合材料的抗热震系数大於2000°C时的抗热震系数。因为材料的抗热震系数涉及到σ、K、α、E四个参数间的互相关系，三向细编碳/碳复合材料的σ比碳布两向增强碳/碳复合材料的σ高5～10倍，前者的导热系数K亦比后者的高出一个数量级，虽然三向细编碳/碳复合材料的模量E比碳布两向增强碳/碳复合材料的高5倍左右，热膨胀系数α亦高一倍左右，综合起来看，对三向细编碳/碳复合材料CC-T系列，σ和K的乘积的增长比E和α乘积的增长要大得多，因此三向细编碳/碳复合材料CC-T系列的抗热震系数比碳布两向增强CC-C系列碳/碳复合材料的为大。

表 2　碳/碳复合材料的抗热震系数

材料	密度 (g/cm³)	取向	抗热震系数 (Cal/cm·s)	
			1000°C	2000°C
$CC-C_1$	1.40	11	95	26
$CC-C_2$	1.35	11	125	29
$CC-C_3$	1.30	11	223	45
$CC-T_1$	1.95	Z	1212	216
$CC-T_2$	1.95	X－Y	942	214

1000°C时碳/碳复合材料的抗热震系数大於2000°C时的抗热震系数也是显然的。对碳/碳复合材料，随温度增加σ和E都增加，而且两者的增加幅度是近似的，因此可以认为σ和E随温度增高而增大对抗热震系数的影响基本上互相抵消，但2000°C时碳/碳复合材料的导热系数比1000°C时减小，热膨胀系数则增大，因此2000°C碳/碳复合材料的抗热震系数必然比1000°C时为小。概括地讲，在600～700°C以后，亦即三向细编碳/碳复合材料和碳布两向增强碳/碳复合材料的热膨胀系数成为正值以后，随温度增加它的抗热震系数就减小，温度与碳/碳复合材料的抗热震系数呈反比关系。

密度对碳/碳复合材料抗热震系数的影响比较复杂，当碳/碳复合材料的密度提高时，对同一类别的碳/碳复合材料，σ、E、K、α都增大，因此抗热震系数的变化取决於这些参数的变化幅度，试验中采用的碳布两向增强碳/碳复合材料，密度增加导致抗热震系数的降低，无论在1000°C或2000°C时都有这样的趋势。

取向对碳/碳复合材料抗热震系数的影响也比较复杂，这与碳/碳复合材料的增强方式与结构有关系，例如三向织物中，Z向、X向和Y向的纤维束的组合就会有很大影响，X-Y-Z三个方向的纤维束以2-2-3、2-2-1或2-2-2……等不同排列时，性能就会有很大影响。碳/碳复合材料的强度主要取决於增强组分，如果X-Y-Z三个方向的纤维束呈2-2-3排列，则碳/碳复合材料的Z向抗拉强度σ_Z必然大於X向或Y向的抗拉强度$\sigma_{x,y}$，因此有$\sigma_z>$

$\sigma_{x\cdot y}>\sigma_{45}$。相反如果是2-2-1排列，则Z向抗拉强度$\sigma_z$就小于X向或Y向的抗拉强度$\sigma_{x\cdot y}$，亦即有$\sigma_{x\cdot y}>\sigma_E>\sigma_{45}$。对抗拉模量E亦有同样的关系。试验中采用的三向细编碳/碳复合材料系2-2-3结构，所以有$\sigma_z>\sigma_{x\cdot y}>\sigma_{45}$，$E_z>E_{x\cdot y}>E_{45}$，导热系数有$K_z>K_{x,y}>K_{45}$，膨胀系数则有$\alpha_z<\alpha_{x\cdot y}$，因此试验用的三向细编碳/碳复合材料，Z向的抗热震系数大于X向或Y向的抗热震系数。

四、结　论

1，碳/碳复合材料的热物理性能和抗热震性不但与它们的增强方式、结构、基体碳类别等有关，而且与测试温度、材料密度和取向有密切关系。

2、随温度增加碳/碳复合材料的导热系数就降低，对同一类别的碳/碳复合材料，密度增加导致导热系数的增大，取向不同，导热系数亦不同。

3，对三向细编碳/碳复合材料（X-Y-Z三个方向纤维束为2-2-3结构），Z向导热系数K_Z大于X、Y向的导热系数$K_{x\cdot y}$，而X、Y向的导热系数$K_{x\cdot y}$又大于45度取向的导热系数K_{45}。

4，随温度增加碳/碳复合材料的热膨胀系数亦增大，在600～700°C左右时，三向细编碳/碳复合材料和碳布两向增强碳/碳复合材料的热膨胀系数为零，低于此温度时热膨胀系数为负值，高于此温度则为正值。对同一类别碳/碳复合材料，密度愈高，热膨胀系数就愈大。

5，三向细编碳/碳复合材料的抗热震系数大于碳布两向增强碳/碳复合材料的抗热震系数。1000°C时碳/碳复合材料的抗热震系数大于2000°C时的抗热震系数。总的讲，在600—700°C后，三向细编碳/碳复合材料和碳布两向增强碳/碳复合材料的抗热震系数随温度增加而减小。

6，密度和取向对碳/碳复合材料抗热震系数的影响比较复杂，取决于不同类别碳/碳复合材料对σ、E、K、α四个参数的变化幅度。

致谢：　李铁真、李玉莲和赵素馨同志参加本文的部分试验工作，谨此感谢。

参 考 文 献

[1] 赵稼祥，复合材料在国外最新应用，国外考察技术报告，航天部707所，85-1-32，1985。
[2] D.F.Adams, Carbon, Vol.14, 61-70, 1976。
[3] P.H.Francis, C.T.Robinson, Contract No.0014-77-C-0510, 1979。
[4] J.X.Zhao, R.C.Bradt, P.L.Walker, Jr., Proc. 15th Bien. Conf. on Carbon, 274-275, 1981。
[5] J.N. Pepin, Proc. 16th Bien. Conf. on Carbon, 488-489, 1983。
[6] J.X.Zhao, R.C.Bradt, P.L.Walker, Jr., Carbon, Vol.23, 9-13, 1985。
[7] 赵稼祥，“碳/碳复合材料断裂破坏的研究”，《宇航学报》，第四期，40-48页，1985
[8] 赵稼祥，航天材料高温性能测试技术，航天部材料测试分析专业标准化技术委员会，1986。
[9] 碳基复合材料导热系数测试方法QSES115-81，1981。
[10] J.Jortner, Proc. 13th Bien. Conf. on Carbon, 377-378, 1977。

the half-wave number of the buckling mode for certain cases; (3) D_{16} and D_{26} may have influence on the vibration mode to certain extent, but less severely than on the buckling mode.

THERMOPHYSICAL AND THERMAL-SHOCK RESISTANCE PROPERTIES OF CARBON-CARBON COMPOSITES

Zhao Jiaxiang, Ding Kunhe and Wei Jinxian

Beijing Research Institute of Materials and Technology, Beijing, China

(Received October 20, 1986)

ABSTRACT

In this paper the thermophysical properties of carbon-carbon composites, including the coefficient of thermal conductivity and the coefficient of thermal expansion, were measured and examined from room temperature to 2000°C by means of laser flash technique, quartz differential dilatometry and laser scanning method.The thermal shock resistance properties of 3-D fine woven carbon-carbon composite and 2-D carbon cloth lay-up carbon-carbon composite were analyzed through the thermal shock resistance parameters.The effect of temperatures, densities as well as orientations on the thermat physical properties and thermal shock resistance properties were investigated. It is found that the coefficients of thermal conductivity of carbon-carbon composites decrease with increasing temperature tested. The higher the density the larger the coefficient of thermal conductivity. The orientations of carbon-carbon composites also strongly affect the values of the coefficient of thermal conductivity. For 3-D fine woven carbon-carbon composites the coefficients of thermal conductivity are greater in Z orientation than in X-Y orientations, and in X-Y orientations than in 45 degree orientation. At all measurement temperatures up to 2000 °C, the coefficients of thermal expansion increase with the temperatures tested. They are negative when the measurement temperatures are below 600-700 °C.At about 600-700 °C the coefficients of thermal expansion are zero and after that they become positive. There is the same trend of the effect of density on coefficients of thermat expansion of carbon-carbon composites as on coefficients of thermal conductivity. The higher the density, the larger the coefficient of thermal

expansion.The thermal shock resistance properties of carbon-carbon composites are closely related to measurement temperatures. With increasing temperatures tested the thermal shock resistanceparameters decrease.

STRENGTH ANALYSIS FOR LAMINATED COMPOSITE CONE-CYLINDRICAL CONNECTED SHELL BY FEM

Wen Xuanling and Chen Haoran

Research Institute of Engineering Mechanics
Dalian Institute of Tecnnology, China

(Received August 30, 1986)

ABSTRACT

The laminated composite cone-cylindrical connected shell under internal pressure is analysed by the use of finite element displacement method based on laminated anisotropic shell theory. The numerical calculations are performed by using a computer program DDJTTQ-3, which was developed from the general purpose program DDJ-W for composed structure analysis[1] The cone-cylidrical connected shell is modeled by using triangular laminated composite shell elements on the base of discrete Kirchhoff's hypothesis and taking coupling effect into consideration. The expression of foregoing element stiffness matrix is given in the papar.

Two numerical examples are presented for both isotropic and laminated composite cone-cylindrical shell junction. The numerical results show that the computational results in this paper agree well with those from 3-D and axisymmetric curve finite element methods, which proves that the triangular laminated composite shell element is quite accurate. The displacement variation along the shell is strongly dependent on the elastic behaviour and ply numbers of composite materials.

The work is supported by the Chinese academy science fund.