

# 碳纤维表面涂层对碳纤维增强锂铝硅玻璃陶瓷复合材料热导率的影响

## Effect of Carbon Fiber Coating on Thermal Conductivity of Carbon Fiber Reinforced Lithium Alumina Silicate Glass-ceramics Composites

于长清<sup>1,2</sup>, 陈 利<sup>1</sup>, 裴雨辰<sup>2</sup>

(1 天津工业大学 复合材料研究所 先进纺织复合材料教育部重点实验室, 天津 300387; 2 中国航天科工集团 航天特种材料及工艺技术研究所, 北京 100074)

YU Chang-qing<sup>1,2</sup>, CHEN Li<sup>1</sup>, PEI Yu-chen<sup>2</sup>

(1 Key Laboratory of Advanced Textile Composites, Institute of Composite Materials, Tianjin Polytechnic University, Tianjin 300387, China; 2 Institute of Aerospace Special Materials and Processing Technology, China Aerospace Science & Industry Corp., Beijing 100074, China)

**摘要:** 通过溶胶浸渍的方法在碳纤维表面涂覆锂硅溶胶, 在高温热处理后, 在碳纤维表面形成了二阶和四阶石墨插层化合物。采用涂层处理后碳纤维制备碳纤维增强锂铝硅(C<sub>f</sub>/LAS)玻璃陶瓷复合材料。结果表明, 碳纤维表面石墨插层化合物的形成, 显著提高了 C<sub>f</sub>/LAS 复合材料的热传导能力, 提高热压烧结温度有利于热导率的提高。碳纤维表面无涂层处理的 C<sub>f</sub>/LAS 复合材料的热导率在 1.1~1.3W/(m·K) 之间, 碳纤维表面经过涂层处理后, C<sub>f</sub>/LAS 复合材料的热导率从 1.3W/(m·K) 提高到 2.2W/(m·K), 提高了 70%。

**关键词:** 碳纤维; 锂铝硅; 玻璃陶瓷复合材料; 热导率

**doi:** 10.11868/j.issn.1001-4381.2017.001159

**中图分类号:** TB332 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-4381(2018)06-0101-05

**Abstract:** The carbon fibers with two and four order graphite intercalation were fabricated by high temperature heat treatment of carbon fibers coated by lithium-silicate sol using sol impregnation method. After that, the as-prepared carbon fibers were applied to synthesize carbon fiber reinforced lithium alumina silicate (C<sub>f</sub>/LAS) glass-ceramic composites. The results indicate that the increase of sintering temperature and the formation of graphite intercalated compounds on the surface of carbon fibers can significantly improve the thermal conductivity of C<sub>f</sub>/LAS composites. Compared to the C<sub>f</sub>/LAS composites without coatings 1.1-1.3W/(m·K), the thermal conductivity of C<sub>f</sub>/LAS composites with coating treatment increases from 1.3W/(m·K) to 2.2W/(m·K), with the increase of 70%.

**Key words:** carbon fiber; LAS; glass-ceramics composites; thermal conductivity

LAS 系统玻璃陶瓷优良的力学性能和卓越的热学性能使其在航天航空领域有很好的应用前景<sup>[1]</sup>。飞行器中的一些结构件需要工作在温度变化较大的环境中, 对材料的热几何稳定性有很高的要求, LAS 玻璃陶瓷的低膨胀特性很好地满足了这一要求。经过精心设计可使其在某一温度范围内达到零膨胀, 这一特性

主要应用在现代航空技术, 集成线路板和光学器件中<sup>[2-5]</sup>, 如太空机器人、航天飞机、宇宙飞船、天文望远镜和卫星的定位等方面; 此外, 还可应用在耐高温的炊具、餐具、微波炉用器皿、高温电光源玻璃和高温观察窗等方面。

碳纤维增强锂铝硅基复合材料(C<sub>f</sub>/LAS)具有高

比强度、高比模量、耐腐蚀、耐高温、低密度等优良特性,特别是拥有良好的高温力学性能和热性能,而成为航空航天领域非常理想的热结构材料。因此, $C_f/LAS$ 的导热性质成为一个较为关键的问题。Wu等<sup>[10]</sup>为C/SiC复合材料制备了多层SiC涂层,提高了复合材料的热震性能和抗氧化性能。Chen等<sup>[11]</sup>研究了碳纤维表面经过硼酸处理,对碳/碳复合材料热学性质的影响,研究表明,碳纤维表面的硼酸处理改变了碳/碳复合材料界面结构,提高了碳纤维表面的石墨化程度,复合材料的热导率有了明显提高。Labruquère等<sup>[12]</sup>通过对碳纤维进行高温热处理,发现高温热处理可以提高纤维的石墨化程度,降低纤维中杂质的含量,从而提高纤维的导热能力。

目前,碳纤维的表面处理温度一般都是高于 $1800^{\circ}\text{C}$ ,本工作采用较为简单的溶胶凝胶方法对碳纤维表面进行涂覆处理。利用凝胶高化学活性的特点,使碳纤维在 $1150^{\circ}\text{C}$ 热处理后,碳纤维表面的石墨微晶与锂硅凝胶中的锂发生反应,生成锂插层化合物,该方法显著降低了碳纤维表面处理的温度。碳纤维热处理后,采用料浆浸渍+热压烧结的方法制备 $C_f/LAS$ 复合材料,并对其微观组织结构和热学性能进行表征,分析锂插层化合物对 $C_f/LAS$ 复合材料热导率的影响。

## 1 实验材料与方法

### 1.1 碳纤维表面涂层的制备

将一定量硅溶胶与硝酸锂进行混合。制备Li与Si摩尔比为2:1,1:2和1:3的锂硅溶胶,将去胶后的碳纤维布置于锂硅溶胶中浸渍,将浸渍干燥好的各组纤维进行干燥,之后放入可控气氛真空电阻炉中进行高温热处理,温度为 $1150^{\circ}\text{C}$ ,使用设备为可控气氛真空电阻炉,升温速率约为 $3^{\circ}\text{C}/\text{min}$ ,使用氩气气氛保护,升温至最高温度后保温1h,使其随炉冷却。得到的碳纤维根据Li与Si摩尔比分别命名为 $C_f0$ , $C_f13$ , $C_f12$ 和 $C_f21$ ,分别表示原始碳纤维和Li与Si摩尔配比为1:3,1:2和2:1的锂硅溶胶处理后的碳纤维。

### 1.2 复合材料的制备

锂铝硅玻璃陶瓷基体的制备采用的是溶胶凝胶法,采用硝酸锂作为锂源,异丙醇铝作为铝源,硅溶胶作为硅源。将原料按一定比例放入反应容器中,用搅拌器进行搅拌以使反应均匀,实验中加入氨水调节pH。凝胶完成后将湿凝胶置于 $120^{\circ}\text{C}$ 环境下进行干燥处理,干燥时间为2~3天。干燥好的凝胶在 $500^{\circ}\text{C}$ 条件下热处理1h最终得到LAS粉末。通过将纤维布

浸入锂铝硅玻璃陶瓷,制得了含有锂铝硅玻璃陶瓷的纤维预制体,而通过热压法制得了致密的碳纤维增强锂铝硅玻璃陶瓷复合材料块体,烧结温度为 $1350^{\circ}\text{C}$ 。采用的碳纤维 $C_f0$ , $C_f13$ , $C_f12$ 和 $C_f21$ 制备的复合材料分别命名为1<sup>#</sup>,2<sup>#</sup>,3<sup>#</sup>和4<sup>#</sup>试样。

### 1.3 分析表征手段

材料的物相分析在D/max- $\gamma\text{B}$ 型X射线衍射仪上进行,采用铜靶 $K_{\alpha}$ 射线( $\lambda=0.154\text{nm}$ ),扫描速率为 $8(^{\circ})/\text{min}$ ,扫描角度范围 $10^{\circ}\sim 80^{\circ}$ ,加速电压为30kV,电流为20mA,测角仪移动步长 $0.01^{\circ}$ 。界面形貌观察在FEI Tecnai G2型场发射透射电子显微镜上进行,电子加速电压为300kV。采用VEGA II型扫描电镜观察碳纤维形貌,采用LFA447激光法导热分析仪测试复合材料的热导率。试样加工尺寸为 $10\text{mm}\times 10\text{mm}\times 2\text{mm}$ ,测试温度范围为 $25\sim 100^{\circ}\text{C}$ 。

## 2 结果与分析

### 2.1 碳纤维相组成

图1为不同配比溶胶处理后碳纤维XRD图谱,从图中可以看出,初始碳纤维样品中只有石墨晶相,与理想石墨晶体材料不同,本实验中采用的碳纤维为聚丙烯腈基碳纤维,工艺过程包括经过高聚物喷丝、预氧化和炭化等工艺,一般来讲聚丙烯腈为先驱体,转化而得到的碳化物为玻璃碳,玻璃碳即使是在 $2800^{\circ}\text{C}$ 高温也难以石墨化,因此本实验中采用的碳纤维只出现了属于石墨晶体的 $\{002\}$ 衍射峰。

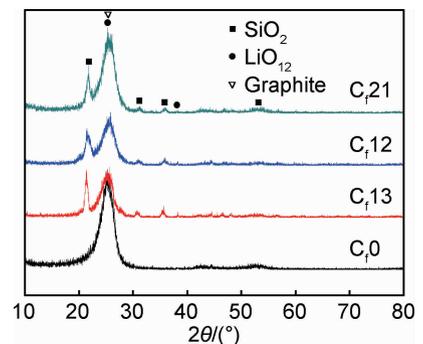


图1 不同配比溶胶处理后碳纤维XRD分析  
Fig. 1 XRD analysis of carbon fiber after sol treatment with different proportions

涂层采用的溶胶反应体系中硝酸锂与二氧化硅的摩尔比为1:3,1:2和2:1,热处理时间为1h时,热处理温度为 $1250^{\circ}\text{C}$ ,所得产物的X射线图谱如图1所示。与初始的碳纤维相比, $C_f13$ 试样在 $2\theta=26.60^{\circ}$ ( $d=0.335\text{nm}$ )处出现的石墨峰有所减弱。在 $C_f13$ ,

$C_f12$  和  $C_f21$  试样中出现了明显表征石英晶体结构的强峰,这说明在该热处理温度下,硅溶胶中的石英并没有与锂发生反应,生成  $Li_2SiO_3$  和  $Li_2Si_2O_5$  等硅酸盐。在高温状态下,锂以氧化锂形式存在,有利于锂与石墨发生插层反应。从图中可以看出  $C_f13$ ,  $C_f12$  和  $C_f21$  试样均形成了石墨与锂反应生成的二阶石墨插层化合物(GICs) $LiC_{12}$ ,随着锂离子浓度的升高,XRD 衍射图谱中并没有其他阶数的石墨插层化合物的出现,这一结果表明在当前的反应条件下,提高插层反应物的浓度不能影响 GICs 阶数。从图中可以看出随着插层的进行,有关二阶 GICs 的各个  $\{002\}$  峰强度有所增加,衍射峰半高宽在变小,同时并无其他衍射峰出现,说明在这一段插层过程中除了 GICs 的结构不断完善、阶

畴不断扩大外并无阶次的变化和新阶的产生,也就是说插入物在不断进入已有插入物在内的碳原子层间,并未进入那些还没有插入物占有的碳原子层间。

图 2 为不同浓度配比溶胶处理后碳纤维扫描电镜图,从图中可以看出,当二氧化硅浓度较低时(在  $C_f13$  和  $C_f12$  试样中),二氧化硅在纤维表面呈现不连续的液滴状分布,且随着浓度上升而变得更加密集。当浓度上升到一定程度时,二氧化硅在纤维上呈现了连续的覆盖层,虽然并不完整,但是可以看出,二氧化硅不再呈现相互分离的液滴状,而是较薄的层片状。当浓度进一步上升,在  $C_f21$  组中,由于二氧化硅浓度过高,二氧化硅在纤维表面大量附着,有的形成了很厚的一层包裹层。

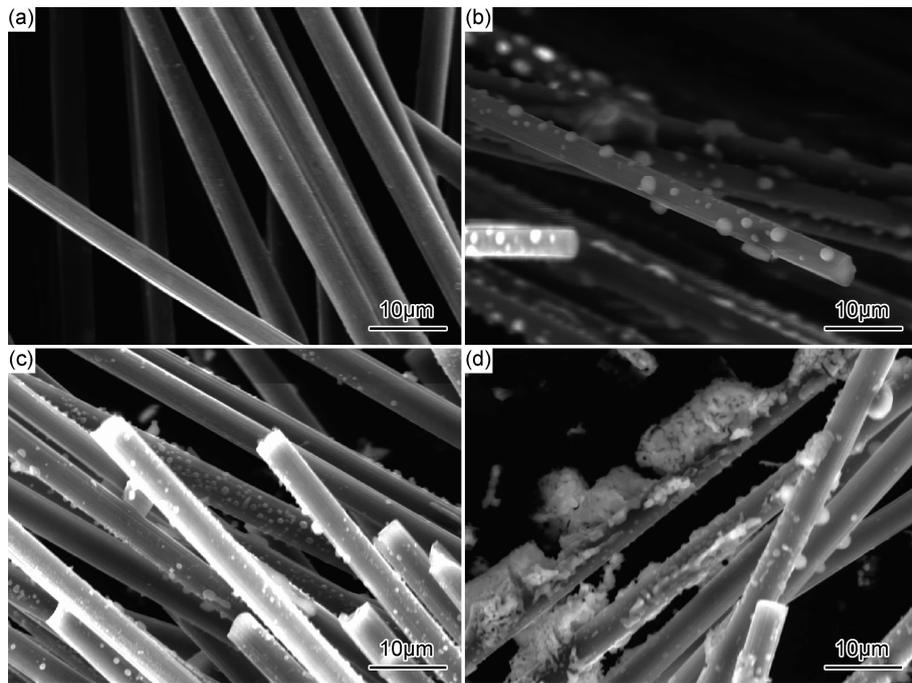


图 2 不同浓度配比溶胶处理后碳纤维表面微观形貌 (a)1#;(b)2#;(c)3#;(d)4#

Fig. 2 Microscopic morphologies of carbon fiber surface treated with different concentrations (a)1#;(b)2#;(c)3#;(d)4#

## 2.2 复合材料界面结构

图 3(a)为 1# 复合材料界面区的 TEM 图像。从图中可以看到,在无涂层碳纤维制备的  $C_f/LAS$  复合材料的纤维和基体之间没有形成明显的过渡区域,碳纤维与基体的边界十分清晰。图 3(b)为图 3(a)中界面处的高倍放大图像,可以看出,界面处没有明显的晶体析出。图 3(c)为 1# 复合材料的选区电子衍射,图中出现的半弧衍射与碳纤维的特殊结构有关。与理想的石墨结构不同,碳纤维中的石墨属于二维乱层结构,石墨片层中的碳原子处于  $sp^2$  杂化状态,以六角网状结构相连;石墨片层之间发生不规则的平移和转动,形成互相交联的乱层结构,乱层结构沿纤维轴择优取向,石

墨微晶沿纤维轴向择优排列,半弧衍射是由石墨微晶的  $\{002\}$  晶面衍射引起的<sup>[13]</sup>。以上实验结果说明,在界面层内没有出现明显的插层结构,此时复合材料的基体和纤维形成了较强的界面结合。

图 3(d)为 4# 复合材料界面区形貌。样品的界面为层状结构,界面厚度约为 100nm。图 3(e)为 4# 复合材料界面的高分辨放大图像。在界面层中靠近碳纤维一侧可以看到有晶面间距为 0.335nm 的晶体析出,该晶体结构对应于石墨晶体的  $\{002\}$  晶面。在靠近玻璃陶瓷基体一侧析出的晶体晶面间距为 0.355nm,对应于石墨插层化合物  $LiC_{12}$  中的  $\{002\}$  晶面。图 3(f)为界面区域的选区电子衍射图像(图 3(d)中正方形选定

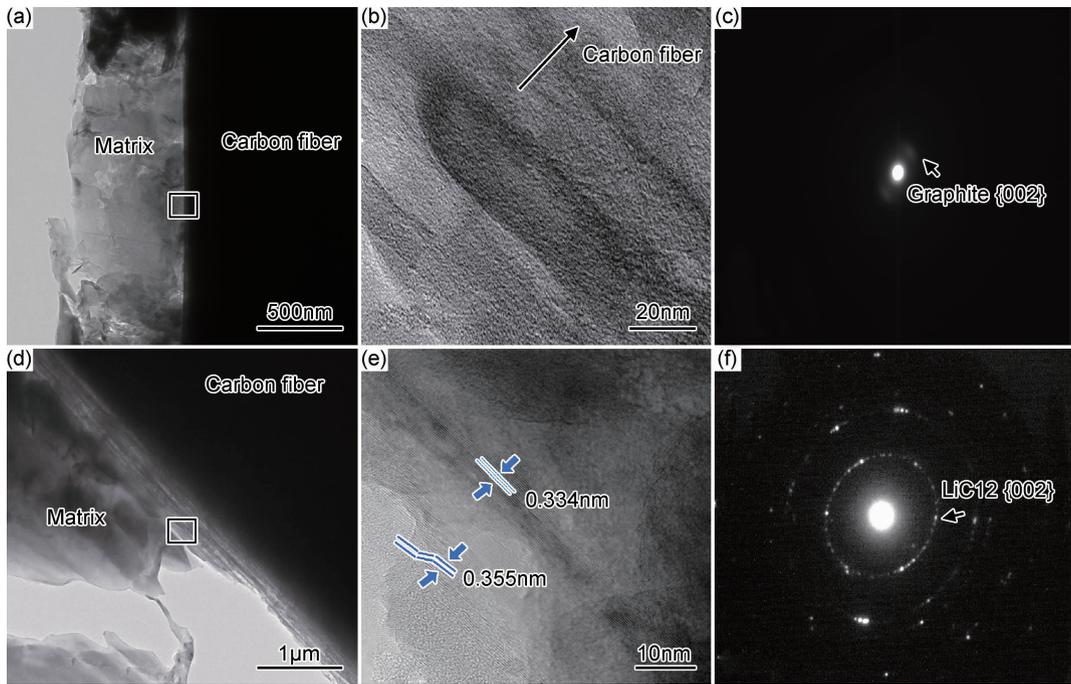


图3 碳纤维增强锂铝硅玻璃陶瓷复合材料界面 TEM 分析图  
 (a)1<sup>#</sup> 试样低分辨 TEM 图像;(b)1<sup>#</sup> 试样高分辨 TEM 图像;(c)1<sup>#</sup> 试样选区电子衍射图;  
 (d)4<sup>#</sup> 试样低分辨 TEM 图像;(e)4<sup>#</sup> 试样高分辨 TEM 图像;(f)4<sup>#</sup> 试样选区电子衍射图

Fig. 3 Interfacial TEM analysis of C<sub>f</sub>/LAS glass-ceramics composites

(a)low resolution TEM image of sample 1<sup>#</sup> ;(b)high resolution TEM image of sample 1<sup>#</sup> ;(c)selected-area electron diffraction of sample 1<sup>#</sup> ;  
 (d)low resolution TEM image of sample 4<sup>#</sup> ;(e)high resolution TEM image of sample 4<sup>#</sup> ;(f)selected-area electron diffraction of sample 4<sup>#</sup>

区域),对衍射图像的标定结果表明,界面处含有二阶石墨插层化合物 LiC<sub>12</sub>。

插层化合物中的阶数是指插层物质之间石墨的层数。碳纤维表面的石墨晶体是由乱层石墨转变而来,晶体中含有一定数量的晶体缺陷和晶界。在高温状态下,锂离子会通过晶体缺陷和晶界进入到不同的石墨晶体层中,形成不同阶数的插层化合物<sup>[14]</sup>。不同阶数的插层化合物晶面间距有所不同,因此在两种不同阶数的插层化合物之间形成褶皱(见图 3(e))。

### 2.3 热导率测试

热传导是指热能从材料内部高温区流向低温区传递的过程,材料的热传导能力可以用热导率来衡量。复合材料的导热性质受到增强相的影响,与基体的导热性质相比有很大变化。决定复合材料的导热性质的因素包括增强相的导热性质、增强相的取向和含量、基体的晶体结构和增强相与基体的界面结构等。图 4 给出了 C<sub>f</sub>/LAS 复合材料的热导率。对于 1<sup>#</sup> 样品而言,其复合材料的热导率在 1.5~1.6W/(m·K) 之间。而对于 2<sup>#</sup>,3<sup>#</sup> 和 4<sup>#</sup> 样品,复合材料的热导率要高于 1<sup>#</sup> 样品,其变化范围在 1.9~2.0W/(m·K) 之间,且随着温度的升高,热导率均呈现略微上升趋势。可见,碳纤维表面涂层处理使 C<sub>f</sub>/LAS 复合材料的热传导能

力有所提高。图 5 为 4<sup>#</sup> 样品在不同烧结温度下的热导率。从图中可以看出,随着热压温度的升高,复合材料的热导率有所提高,从 1.3W/(m·K) 提高到 2.2W/(m·K),提高了 70%。

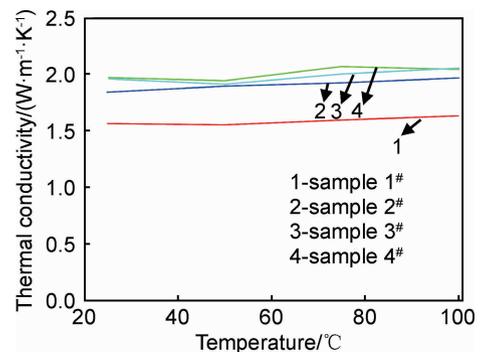


图4 碳纤维增强锂铝硅玻璃陶瓷复合材料的热导率

Fig. 4 Thermal conductivity of C<sub>f</sub>/LAS glass-ceramics composites

对于无涂层纤维增强复合材料,纤维与基体结合的界面区域分界明显,界面间隙使热流在复合材料中的传播受到阻碍,因此热导率较低。而对于含有纤维涂层的复合材料而言,复合材料的界面区域出现了明显的过渡层,界面结构的连续性较好,有利于声子在界面中传播,提高复合材料的热导率。同时,界面区域中

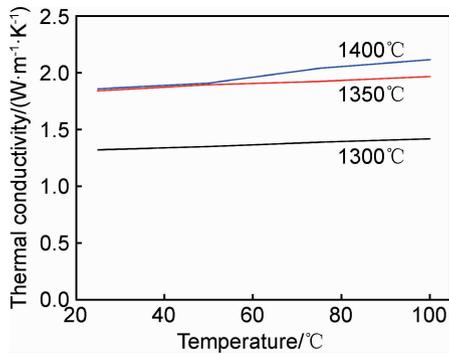


图 5 不同烧结温度下的 4# 样品的热导率

Fig. 5 Thermal conductivity of sample 4# at different sintering temperatures

形成了石墨层和石墨插层化合物,上述两种物质的热导率要远远高于非晶态的碳,复合材料中碳纤维与基体之间存在着大量界面,界面中的石墨层和石墨插层化合物提高了材料的热导率<sup>[15-16]</sup>。

### 3 结论

(1)本研究以碳纤维为基体,控制二氧化硅溶胶与硝酸锂的浓度比和烧制的温度,在碳纤维表面制备了石墨插层化合物。

(2)碳纤维表面经过涂覆处理后成功地制备了碳纤维增强锂铝硅玻璃陶瓷复合材料,碳纤维与基体的界面中生成了二阶的石墨插层化合物。

(3)石墨插层化合物的生成使 C<sub>f</sub>/LAS 复合材料的热传导能力有所提高,提高热压烧结温度有利于热导率的提高,使用 Li 与 Si 摩尔比为 2 : 1 锂硅溶胶涂层处理的碳纤维制备的复合材料,其热导率从 1.3 W/(m · K) 提高到 2.2 W/(m · K),提高了 70%。

#### 参考文献

- [1] 吴松全, 李亚娟, 王福平. Li<sub>2</sub>O-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub> 系玻璃陶瓷的制备方法和应用现状[J]. 硅酸盐通报, 2005(1): 76-80.  
WU S Q, LI Y J, WANG F P. Preparation and application of Li<sub>2</sub>O-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub> glass-ceramics [J]. Bulletin of the Chinese Ceramic Society, 2005(1): 76-80.
- [2] 卢国锋, 许艳. 连续碳纤维增强陶瓷基复合材料的氧化行为和氧化防护研究[J]. 材料导报, 2012, 26(11): 5-8.  
LU G F, XU Y. Oxidation behaviors and oxidation protection of carbon fiber reinforced ceramic matrix composites [J]. Materials Review, 2012, 26(11): 5-8.
- [3] BRAZHNIKIN V V, KATAYAMA Y, INAMURA Y, et al. Structural transformations in liquid, crystalline, and glassy B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> under high pressure[J]. Journal of Experimental & Theoretical Physics Letters, 2003, 78(6): 393-397.
- [4] TONG C Q, CHENG L F, YIN X W, et al. Oxidation behavior

of 2D C/SiC composite modified by SiB<sub>4</sub> particles in inter-bundle pores[J]. Composites Science and Technology, 2008, 68(3): 602-607.

- [5] WANG Z, DONG S M, HE P, et al. Fabrication of carbon fiber reinforced ceramic matrix composites with improved oxidation resistance using boron as active filler[J]. Journal of European Ceramic Society, 2010, 30(3): 787-792.
- [6] SEBASTIAN M T, JANTUNEN H. Low loss dielectric materials for LTCC applications[J]. International Materials Reviews, 2008, 53(2): 57-90.
- [7] NOWAK D, DZIEDZIC A. LTCC package for high temperature applications[J]. Microelectronics Reliability, 2011, 51(7): 1241-1244.
- [8] MATYASH I E, MINAILOVA I A, SERDEGA B K, BABICHUK I S. Research of optical and mechanical properties of lithium aluminosilicate glass-ceramics[J]. Journal of Non-Crystalline Solids, 2017, 459: 94-98.
- [9] LI B, WANG S L, FANG Y. Effect of Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> addition on crystallization, microstructure and properties of Li<sub>2</sub>O-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub> glass-ceramics[J]. Journal of Alloys and Compounds, 2017, 693: 9-15.
- [10] WU S J, CHENG L F, ZHANG L T, et al. Oxidation behavior of 2D C/SiC with a multi-layer CVD SiC coating[J]. Surface & Coatings Technology, 2006, 200(14/15): 4489-4492.
- [11] CHEN J, XIONG X, XIAO P, 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(8): 2341-2346.
- [12] LABRUQUÈRE S, BOURRAT X, PAILLER R, et al. Structure and oxidation of C/C composites: role of the interface[J]. Carbon, 2001, 39(7): 971-984.
- [13] 谭婷婷. 高性能 PAN 基碳纤维微观结构与力学性能相关性研究[D]. 济南: 山东大学, 2013: 7-8.  
TAN T T. Relationship between microstructure and mechanical property of high performance PAN-based carbon fibers[D]. Jinan: Shandong University, 2013: 7-8.
- [14] TOYODA M, KATOH M, INAGAKI M. Intercalation and exfoliation behavior of carbon fibers during electrolysis in H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> [J]. Journal of Physics and Chemistry of Solids, 2004, 65(2/3): 257-261.
- [15] TOYODA M, YOSHINAGA A, AMAO Y, et al. Preparation of intercalation compounds of carbon fibers through electrolysis using phosphoric acid electrolyte and their exfoliation[J]. Journal of Physics and Chemistry of Solids, 2006, 67(5): 1178-1181.
- [16] INAGAKI M, TANAIKE O. Host effect on the formation of sodium-tetrahydrofuran-graphite intercalation compounds [J]. Synthetic Metals, 1995, 732: 77-81.

收稿日期: 2017-09-17; 修订日期: 2018-03-15

通讯作者: 于长清(1980—), 男, 高级工程师, 博士研究生, 主要从事陶瓷基复合材料研究, 联系地址: 北京市丰台区云岗北里 40 号院(100074), E-mail: yuchangqing1980@163.com

(本文责编: 齐书涵)