复合材料导热因子的理论分析及其导热 性能的实验研究和预测^{*}

奚同庚 严东生 郭景坤 茅志琼 倪鹤林 (中国科学院上海硅酸盐研究所)

摘 要

根据导热的微观理论,对高温无机复合材料的诸导热因子进行了理论分析,并对影响其导 热性能的主要物理化学因素开展了系统的实验研究。据此,为提高复合材料的隔热性能提供 了技术途径。

一、引 言

近些年来,复合材料在能源、航空和空间等许多科学技术领域已得到了广泛应用.其 中,新发展起来的无机纤维补强陶瓷一类无机复合材料,由于具有优异的防热隔热性能和 更高的使用温度,已引起了人们极大兴趣.显然,导热系数等热物性数据是衡量这类材料 能否应用于具体热过程工作需要的数量依据,也是对应用这类材料的热过程进行基础研 究、分析计算和工程设计的基本数据^{CD}.因此,测定复合材料导热性能并分析诸导热因子 的贡献,研究影响导热性能的各种物化因素,从而为提高材料的防热隔热性能提供依据和 途径,无疑具有明显的学术意义和较大的应用价值.但是,由于无机复合材料问世不久, 上述研究工作至今报道甚少.为此,本工作以计算机运控的激光热导仪为实验手段^{CD},以 碳纤维补强玻璃复合材料为对象,用实验和理论分析两种方法对上述问题进行了研究,并 取得了相互吻合的结果.

二、导热因子的理论分析

碳-玻璃材料是一种以补强碳纤维为骨架和以玻璃为基体的复合材料.由于材料含 有气相(微气孔)、非透明固相(碳)和透明固相(玻璃),热量将以传导、对流和辐射三种方 法同时在材料内传递,因此应以有效导热系数 λ,的概念来表述其导热性能.根据导热的 微观理论^[3],碳-玻璃复合材料的 λ,由下列导热因子组成:

 $\lambda_{e} = f(\lambda_{sc}, \lambda_{ss}, \lambda_{rs}, \lambda_{rp}, \lambda_{gp}, \lambda_{cp})$ (1)

式中, λ_{ss} 和 λ_{sc} 分别为玻璃和碳的固相导热,其载体为声子; λ_{rs} 和 λ_{rp} 分别为玻璃和 气孔的辐射导热,其载体为光子; λ_{gp} 和 λ_{cp} 分别为气孔的气相导热和对流导热,其载体为 分子.不同载体所对应的导热系数具有相同的数学表达式,即

^{*} 本文曾于 1982 年 10 月在无锡中国工程热物理学会第三届年会上宣读.

式中, c_{n} 、v和 \overline{l} 分别表示声子、光子和分子的单位体积热容、运动速度和平均自由 程, 为了对碳-玻璃材料的 λ,值以及它随温度变化的趋势预测,必须分析(1)式中各导热 因子对 λ, 的贡献以及随温度变化的规律.

1. λ_{ab} **和** λ_{ab} Kingerv^[4] 等的研究结果表明,陶瓷材料气孔的 λ_{ab} 和 λ_{ab} 值均随气孔 直径 d_{ρ} 减小而减小,当 $d_{\rho} = 50\mu$ 时, $(\lambda_{a\rho} + \lambda_{c\rho}) \approx 10^{-5}$ 卡/秒 · 厘米 · ℃ 量级. 碳-玻璃材料气孔的 $\bar{d}_{a} \approx 10 \mu$, 则 $(\lambda_{ab} + \lambda_{cb}) < 10^{-5}$ 卡/秒・厘米・℃,比碳-玻璃的 λ_{c} 值 小两个量级,故可忽略,

2. λ., 气孔的辐射导热 λ., 可表示为

$$\lambda_{r^{p}} = 4G \cdot \bar{d}_{p} \cdot \varepsilon \cdot \sigma \cdot T^{3}$$
(3)

式中,G为气孔几何因子, ε 为热发射率, σ 为斯蒂芬-玻尔兹曼常数. 经测定 ε 和 \overline{a} , 后确定的 λ_rp ≤ 10⁻⁵ 卡/秒・厘米・℃,相对于 λ_e 值,同样可忽略。则(1)式可写为

$$\lambda_e \cong f(\lambda_{sc}, \lambda_{ss}, \lambda_{rs}) \tag{4}$$

3. λ., λ., 和 λ., 据(2)式可得

$$\lambda_{sc} = (c_v)_{sc} \cdot v_{sc} \cdot \overline{l}_{sc}/3 = (c_v)_{sc} \cdot (\sqrt{E/\rho})_{sc} \cdot \overline{l}_{sc}/3$$
(5)

$$\lambda_{ss} = (c_{v})_{ss} \cdot v_{ss} \cdot \bar{l}_{ss}/3 = (c_{v})_{ss} \cdot (\sqrt{E/\rho})_{ss} \cdot \bar{l}_{ss}/3$$
(6)

$$\lambda_{rs} = (c_v)_{rs} \cdot v_{rs} \cdot \bar{l}_{rs}/3 = 16\sigma \cdot n^2 \cdot \bar{l}_{rs} \cdot T^3/3 \tag{7}$$

把(5)(6)(7)式代入(4)式得

$$\lambda_e = fl(c_v)_{se} \cdot \overline{l}_{se}(\sqrt{E/\rho})_{se}/3, (c_v)_{ss} \cdot \overline{l}_{ss} \cdot (\sqrt{E/\rho})_{ss}/3, 16\sigma n^2 \overline{l}_{rs}T^3/3]$$
 (8)
式中, E 、 ρ 、 n 分别表示弹性模量、密度和折射率, $\sqrt{E/\rho}$ 为材料内的等效声速,近似等
于声子速度.显然, λ_e 与T的关系由(8)式中各项随T变化的规律确定.碳纤维的声子
导热 λ_{se} 随T升高近似成直线缓慢增大;玻璃的声子导热 λ_{ss} 在 0°C~500°C 随温度升高也
近似成直线缓慢增大,500°C 以上则接近一常数,与温度无关,其光子导热 λ_{rs} 在 500°C 以
下对 λ_e 贡献很小可予忽略,500°C 以上随温度成三次方增大. 但因复合材料在高温制备
过程中,玻璃出现部份折晶而降低了透明度,对 λ_{rs} 有一定的抑制,所以 λ_{rs} 在 500°C 以上
随温度变化的关系也可近似作直线处理.上述因素的综合影响决定了碳-玻璃 λ_e 随温度
的变化亦近似成一斜率较小的直线关系,这与图1的实测结果相吻合.

.

三、有效导热系数的预测及其验证

对于分散相呈球状的两相陶瓷材料的有效导热系数 Ae,通常可用 Eucken 方程¹³计 算,即

$$\lambda_{e} = \lambda_{m} \left[\frac{1 + 2\nu_{f} \left\{ \frac{1 - (\lambda_{m}/\lambda_{f})}{(2\lambda_{m}/\lambda_{f}) + 1} \right\}}{1 - \nu_{f} \left\{ \frac{1 - (\lambda_{m}/\lambda_{f})}{(\lambda_{m}/\lambda_{f}) + 1} \right\}} \right]$$
(9)

为了验证 (9) 式对分散相呈纤维状(碳)的碳-玻璃复合材料的适用性,我们根据碳-玻璃材料导热因子的分析,忽略了气孔的三项导热因子贡献,可把它近似地作为碳和玻璃 的两相系统进行处理,即把玻璃的 λ_{ss} 和 λ_{rs} 作为连续相导热系数 λ_{m} ,考虑到玻璃折晶引 起的 λ_{rs} 的减小,故近似取 $\lambda_{m} = \lambda_{ss} + (\lambda_{rs}/2)$,取碳的 λ_{sc} 作为分散相的导热系数 λ_{f} ,其

体积份数作为分散相的 ν_f,代人(9)式求出 的碳-玻璃材料的 λ,计算值,以及从该材料 工程部件七个不同部位所取试样实测的 λ,值 和导温系数 α 均示于图 1.

纤维型复合材料的显微组织通常都是不 均匀的.碳-玻璃材料大部件各个部位(编号 为*H*,1-1,*a*,*b*,2-2,4-1,*F*)由于纤维排 列取向、密度、组分相对含量也有较大差别, 其λ,值也相应分布在如图1所示的较宽的范 围内,并常用其平均值 λ,表示. 由图1所示 的各部位的 λ,实测值所确定的碳-玻璃 λ,值 可表示为

 $\bar{\lambda}_e = at + b$ (卡/秒・厘米・°C)(10)



其中, $a = 0.042 \times 10^{-4}$, b = 0.006. 图 1 表明, 由(9) 式求出的 λ_c 计算值处于实测值的分布区域内, 与 $\bar{\lambda}_c$ 在 1300℃ 时的最大相对百分偏差约为 -10%. 可见, 在研制纤维型复合材料的配方设计过程中, 用 Eucken 方程对其 λ_c 值进行预测还是有效的.

四、影响复合材料 λ. 若干因素的研究

据对碳-玻璃材料导热因子的分析,下列因素将对其 & 产生明显影响.

1. 碳纤维排列取向 由于碳纤维与玻璃之间接触热阻的存在,碳纤维相对于热流的 不同取向将使复合材料的 λ,有明显的不同. 图 1 中H和 F 两块试样,经测定,其密度和 组分含量均相近,但相互的 λ,的最大百分偏差在 600℃ 和 1300℃ 却分别高达±16.7%~ ± 12%. 经显微镜观察,发现H样品的碳纤维大都与测试热流接近平行,F 样品的纤维 与热流则基本垂直.显然这是引起前者的 λ,比后者高的主要因素.

2. 组分相对含量的影响 碳和玻璃的 λ 值不同,其相对含量不同当然会引起复合材





图 3 碳-玻璃复合材料中玻璃折晶 的显微照片 (× 120)

料 λ_e 值的变化.图 1 中各样品碳和玻璃相对含量的变化范围为(22%C + 78%S)和(30%C + 70%S),平均值为(26%C + 74%S).应用方程(9)计算出的上述三种配比的 λ_e 值示于图 2. 两种极限组分量的 λ_e 值与平均组分量的 λ_e 值之间最大百分 偏差为±3%.

3. 玻璃折晶的影响 碳-玻璃复合材料在高温下保温 2 小时的制备工艺,将引起玻璃部分折晶(见图 3).

玻璃的折晶,一方面将引起声子平均自由程增大,进而使其固相导热因子 λ"增大;另一方面玻璃折晶将导致其部分失透,从而使光子导热因子 λ"减小.为确定这两个相反影响因素的主次,我们对另外制备的在高温下分别保温一、三和五小时的三块试样进行了有效导热系数 λ。的测试,同时分别对它们进行 × 线结构分析. 所得结果表明,这三块保温





时间不同的试样,玻璃折晶的程度随保 温时间增加而增大,在不太高的温度下, 玻璃折晶最终将导致碳-玻璃复合材料 总的 λ 。的增大;随着温度的升高,玻璃折 晶对复合材料 λ 。值的影响有所减弱.如 果取一小时和三小时保温的两块试样的 λ 。平均值,作为碳-玻璃复合材料实际折 晶状态时的 λ 。值,则这两块试样的 λ 。 值对 λ 。值的相对百分偏差在 $600 \mathchar{\circ}$ 和 1300 $\mathchar{\circ}$ 时分别为±8.5%和±2.5%(见 图 4),保温五小时的试样折晶量最多, 其 λ 。值当然也最高.复合材料工程部件 在高温热压的制备过程中,其温度场的 不均匀将引起玻璃折晶程度的差别,由 此引起的 λ 。值变化如图 4 所示.

4. 密度或气孔率的影响 用复合材

料制备的工程部件,其密度 ρ 和气孔率 H 也不完全相同,这是引起部件各部位 λ_e 值分散的因素之一.在碳-玻璃工程部件上取下的 a 和 b 试样(见图 1),它们的纤维排列取向及 组分相对含量均相近,但密度相差较大. a 试样的 $\rho_a = 1.85$ 克/厘米³, $H_a = 9\%$,为工 程部件密度的最小值; b 试样的 $\rho_b = 2.0$ 克/厘米³, $H_b = 3\%$,接近工程部件密度的平 均值. 对 a 和 b 试样 λ_e 值的测试结果(见图 5)表明,试样 a 比 b 的 λ_e 值在 500℃ 和 1300℃ 时分别低 7% 和 5.2% 左右.

对于一般含气孔的陶瓷材料的 λ。值可用 Loeb^(e) 方程计算,即

$$\lambda_{e} = \lambda_{0}(1 - H_{e}) + \left[H_{e} / \left(\frac{1 - H_{L}}{\lambda_{0}} \right) + \left(\frac{H_{L}}{4G\varepsilon\sigma\bar{d}_{P}T^{3}} \right) \right]$$
(11)

式中 H_c 和 H_L 分别为与热流方向相垂直和平行的截面上的气孔体积份数; λ_o 为无气 孔时材料的导热系数;G为气孔几何因子; \bar{a}_o 为气孔平均直径; ε 为热发射率.

用方程(11)对碳-玻璃材料的 a 试样计算时,近似取 $H_{c} = H_{L}$, 经测定 $\varepsilon = 0.8$,

通过上述四个因素的定量分析,为图1所示的碳-玻璃材料工程部件各部位试样 λ. 值与部件导热系数的平均值 λ. 在 500℃ 和 1300℃ 时分别为 ±30% 和±16% 的偏差,提 供了合理的依据和解释.显然,对于碳-玻璃工程部件任一部位,以上四个因素同时出现 最大影响的几率极小,因此采用均方根偏差 Δ% 来处理这些因素的综合影响更为合理. 以 1300℃ 为例,上述四个因素影响值的均方根偏差为

 $\Delta\% = \pm \sqrt{(12\%)^2 + (3.2\%)^2 + (2.5\%)^2 + (5.2\%)^2} \approx \pm 14\%$

这与图 1 的实测结果,即工程部件各部位 λ。值与平均值 λ。在 1300℃ 的 百分 偏差 ±16% 相吻合. 这就证明以上四个因素确实是影响碳-玻璃复合材料导热系数的主要因 素.

五、结论和讨论

1.对于碳-玻璃一类纤维型复合材料,影响其导热系数的是纤维排列取向、组份相对 含量、玻璃折晶程度和气孔率,影响权重最大的是纤维排列取向.

2. 计算两相陶瓷材料导热系数的 Eucken 方程以及计算含气孔陶瓷材料导热系数的 Loeb 方程,经实验验证,均可近似地用来对纤维型复合材料的导热系数进行预测和估算, 其准确度能满足工程上或材料研制时配方设计的需要.

3. 在一般情况下,气孔能明显降低材料的导热系数值,但在很高温度下,由于气孔的 辐射导热明显增大,使气孔的隔热作用迅速减少.如果气孔尺寸较大时,对材料在高温下 的隔热性能甚至会有不利的影响. 据对碳-玻璃材料导热因子的理论分析和实验结果表 明,要提高复合材料的隔热性能,必须在增加气孔率的同时,尽可能减小气孔的尺寸,以极 大地抑制气孔的辐射导热、气相导热和对流导热.

参考文献

- [1] 王补宣: 《无机材料热物性学》一书序言, 上海科技出版社, (1982).
- [2] Xi Tonggeng, et al. (奚同庚等): Computerized Laser Thermal Diffusivity Measurement Apparatus, Engineering Thermophysics in China, 1, 3, (1980), 293.
- [3] 奚同庚: 《无机材料热物性学》,上海科技出版社,(1982).
- [4] Kingery, W. D.: Property Measurement at High Temperature, John Wiley and Sons, New York, (1959).
- [5] Kingery, W. D.: Conductivity of Multicomponent Systems, J. Am. Ceram. Soc., 42, 10, (1959), 617.
- [6] Loeb, A. L.: A Theory of Thermal Conductivity of Porous Materials, J. Am. Ceram. Soc., 37, 2, (1954), 96.

A THEORETICAL ANALYSIS OF HEAT CONDUCTION FACTORS AND AN EXPERIMENTAL RESEARCH AND PREDICTION OF HEAT CONDUCTION PROPERTIES FOR COMPOSITE MATERIALS

Xi Tonggeng Yan Dongsheng (Yen Tungsheng) Guo Jingkun Mao Zhiqiong Ni Helin (Shanahai Institute of Ceramics, Academia Sinica)

Abstract

According to the microscope theories of heat conduction, a theoretical analysis of heat conduction factors for the high temperature inorganic composite materials was studied, the main physical factors which effect heat conduction properties were examined systematically, and consequently the technical approach for improving heat insulation properties was provided.