

Discussion on the High Thermal Conductivity Performance of Fiber-reinforced Silicon Carbide Ceramic Matrix Composites

Yu Liu

Jiangsu Xinyang New Material Co., Ltd., Yangzhou, Jiangsu, 225000, China

Abstract

Fiber reinforced silicon carbide ceramic matrix composite material is a very advanced high temperature structure and functional material, because of its high quality physical properties, in China's aerospace field, friction braking field and nuclear fusion field has been widely used. In this paper, the high thermal conductivity of fiber reinforced silicon carbide ceramic matrix composite is analyzed to ensure that the fiber reinforced silicon carbide ceramic matrix composite that can be prepared in the later stage has more stable size and more excellent performance.

Keywords

fiber; silicon carbide; ceramic base; composite material; high thermal conductivity

关于纤维增强碳化硅陶瓷基复合材料高导热性能的相关探讨

刘煜

江苏新扬新材料股份有限公司，中国·江苏·扬州 225000

摘要

纤维增强碳化硅陶瓷基复合材料是一种非常先进的高温结构及功能材料，因其优质的物理性能，在中国航空航天领域、摩擦制动领域以及核聚变领域中得到了广泛的应用。论文重点针对纤维增强碳化硅陶瓷基复合材料的高导热性能进行了详细的分析，确保后期可以制备的纤维增强碳化硅陶瓷基复合材料尺寸更加稳定、性能更加优异。

关键词

纤维；碳化硅；陶瓷基；复合材料；高导热性能

1 引言

碳化硅材料主要利用强共价键的方式，将封闭原子面中的碳原子和硅原子整合在了一起，所以在实际应用中表现出了硬度高、强度高、导热性能强、热稳定性好等优势，但是，由于其键能比较高，使得碳化硅陶瓷本征脆性，不具有较强的可靠性，且对缺陷问题非常敏感。而最先进的纤维增强碳化硅陶瓷基复合材料（SiCCMC），则能够在裂纹偏转、纤维脱粘、纤维拔出等多种机制的作用下，对断裂能进行消耗，将纤维增强增韧的作用充分发挥出来。这样一来，以碳化硅纤维增强碳化硅陶瓷基复合材料、碳纤维增强碳化硅陶瓷基复合材料为代表的复合材料不仅具有了碳化硅陶瓷基体所特有的性能优势，还表现出了较强的增强纤维耐腐蚀性能、抗老化性能和轻质高强度性能。但是，受到多方面因素的影响，一些常见的纤维增强碳化硅陶瓷基复合材料并不具有较强的导热性能，在各个领域中的应用也受到较大的限

制。而采取针对性的措施对纤维增强碳化硅陶瓷基复合材料的导热性能进行改善，则能够为这类复合材料的进一步发展奠定基础。

2 高导热增强材料的选择与使用

碳化硅尺寸效应，是引起纤维增强碳化硅陶瓷基复合材料热输运性质损失的主要因素，而对高导热增强材料进行科学合理的选择与使用，可以对这类损失进行有效的补偿。常见的高导热增强材料主要包含以下三种：第一碳纳米管材料（CNTs）、第二中间相沥青基碳纤维（MPCF）、第三石墨烯（graphene）等^[1]。目前，在材料领域中，高导热材料的定义始终没有达成统一。目前，最常见的沥青基碳纤维主要包含以下两种：第一种是各向同性沥青基碳纤维，第二种是中间相沥青基碳纤维（MPCF）。

当沥青原料熔融纺丝的过程中，芳烃平面大分子，因为呈大量向列型液晶相，容易在剪切作用或碳化热作用的影响下，生成取向明显的碳质微晶，并在纤维轴方向上生长，使中间相沥青基碳纤维具有更强的热物理性能。另外，中间相沥青基碳纤维的横截面主要分为以下几种结构形式：第一

【作者简介】刘煜（1992-），男，中国宁夏中卫人，硕士，工程师，从事复合材料、无人机结构设计及分析研究。

是辐射状结构形式；第二是洋葱皮状结构形式；第三是乱层状结构形式；第四是叠层状结构形式；第五是放射褶皱桩结构形式；第六是线型结构形式。在实际的熔融纺丝过程中，这些结构方面的差异也对纤维预氧化制度、喷丝板结构产生了较大的影响^[2]。在这些不同结构形式横截面的中间相沥青基碳纤维中，辐射状结构虽然具有较好的导热性能，但是皮部的收缩程度明显高于芯部的收缩程度，出现裂纹的概率较大。在热处理过程中，洋葱皮状结构和乱层状结构的收缩程度比较均匀，拉伸强度也较高，不存在较多缺陷。放射褶皱桩结构不仅具有较好的导热性能，还具有较强的力学性能。沥青熔体如果受到的剪切力充分，则在取向方面更具优势，在热处理方面不会因为热应力过于集中、开裂等问题，对纤维拉伸强度产生影响。

近几年来，专家学者在纤维增强碳化硅陶瓷基复合材料的研究力度不断加大，在国产高导热纤维工艺应用水平不断提高的情况下，纤维增强碳化硅陶瓷基复合材料的物理性质也越来越好^[3]。例如，将电化学剥离法和电化学插层-深度纯化-深度剥离法进行结合应用，就可以成功制作出石墨烯材料，并因其优质的导热性能，广泛应用到导热复合材料领域、纳米电子器件领域以及高强度结构材料领域当中。表1为高导热石墨烯材料的规格参数。

表1 高导热石墨烯材料的规格参数

外观	纯度 wt.%	氧含量 wt.%	杂质含量 wt.%	灰分 wt.%	横向尺寸 μm	单层率 %	比表面积 m ² /g	面内热导率 W/m·K
黑色粉末	≥99	≤5	≤0.1	≤0.3	5-20	≥60	≥400	≥1000

3 对非晶态界面进行调整与控制

针对非金属晶体材料导热性能的提高，需要将重点集中在声子平均程的增大方面。在热运输的时候，声子会与尺寸特征各异的结构相互影响，并发生声子散射，使非金属晶体材料出现位错、层错、孔隙、点缺陷等问题，进而降低其热导率^[4]。在这种情况下，某些复合材料就有可能因为制备工艺的影响而含有碳质前驱体转化而来的无定型碳，并对复合材料碳化硅基体与纤维增强体之间的界面产生影响，使复合材料的热物理性质发生改变。

Li 等人围绕 PF 含量对 RMI 制备 Cf/diamond-SiC 复合材料密度的影响和 PF 含量对 SiC 基体的影响展开了研究，并发现 PF 含量比较多的时候，SiC 基体中的树脂碳含量更多，diamond 与 α-C 的非晶态界面区域界面增加，Cf/SiC 复合材料的热物理性能。

Li 等人利用 CVD 工艺，直接在热解碳表面进行 CNTs 的沉积，目的是对热解碳和碳化硅基体之间的界面进行优化和改善，并成功制备出了 SiCf/SiC 复合材料。Feng 等人利用电泳沉积技术，在 SiCf 表面进行 CNTs 的沉积，并形成了 CNTs-PyC 界面。在这种情况下，短石墨烯条纹成功的

定向取向，长石墨烯条纹高度弯曲，SiCf/SiC 复合材料 PyC 界面的均匀性与结构得到了明显的改善，物理性能较之以前也明显增强^[5]。

Cui 等人，在 PyC 表面上，直接利用 CVI 工艺，进行碳化硅纳米线的原位生长，目的是对 PIP 制备 3D-SiCf/SiC 复合材料的热物理性质进行改善。根据研究结果，发现沉积 SiCNWS 的 3D-SiCf/SiC 复合材料将抗弯强度提高了 46%，将热导率提高了 43%。

Zhang 等人通过研究对含金刚石颗粒的 SiCCMCs 的界面结构和形成机理进行了明确，并得出结论界面区域的石墨层的形成与 RMI 过程中 diamond 石漠化和 α-C 的转化息息相关^[6]。而某些在界面区域分布的层错纳米 SiC 晶体，则形成于碳的溶解与饱和过程中，在热处理温度不断升高的形势下，复合材料的热导率也持续降低。

4 热导率受到高温热处理的影响

纤维增强碳化硅陶瓷基复合材料的导热性能，受到碳化硅晶体尺寸等因素的影响。所以，致密高、孔隙低的纤维增强碳化硅陶瓷基复合材料的导热率更高。鉴于此，可以对碳化硅晶体进行高温热处理，以此来加快碳化硅晶体的发育速度，净化碳化硅晶界，对碳化硅晶体的洁净度进行提高。这样一来，纤维增强碳化硅陶瓷基复合材料的热导率才能够得到明显的提高。

Fan 等人围绕热处理温度对中间相沥青基碳纤维结构与热导率的影响展开了研究，并得出结论：热处理温度不断升高的过程中，中间相沥青基碳纤维石墨微晶也在持续地发育，石墨化程度明显提高，中间相沥青基碳纤维的热导率也明显增大。

Feng 等人围绕热处理温度对 CVI 工艺制备的 2DSiCf/C-SiC 复合材料的导热性质展开了研究，发现经过 1900℃ 热处理的碳化硅陶瓷基复合材料的热导率，是未经过热处理的 14 倍，约为 138.4W/(m·K)。因为经过热处理之后，碳化硅基体的晶粒尺寸、碳化硅纤维的结晶度、纤维与基体之间的结合状态都发生了变化。相应的碳化硅陶瓷基复合材料的热导率也得到了提高。图 1 为不同热处理 2D-SiC f/C-SiC 的组织结构及其性质。

Cao 等人围绕温度对 MPCF/C-SiC 复合材料热导率的影响进行了深入的探究，利用 1650℃ 对制备出的复合材料进行了长达 2h 的热处理，发现处理之前复合材料面内热导率为 112.42W/(m·K)，厚度方向热导率为 38.89W/(m·K)，而处理之后的复合材料面内的热导率为 142.49W/(m·K)，厚度方向的热导率为 43.49W/(m·K)。

总而言之，高温热处理的应用，不仅可以对碳化硅晶体的发育速度产生积极的影响，提高碳化硅晶体的结晶度，还可以对由于晶体缺陷产生的声子散射进行控制，对复合材料的热导率进行整体性提高。与此同时，热处理温度越高，

复合材料界面区域也就越大。碳化硅与含无定型碳的界面区域如果出现石墨化发展,那么界面热阻将会增大,复合材料的热导率也会降低。

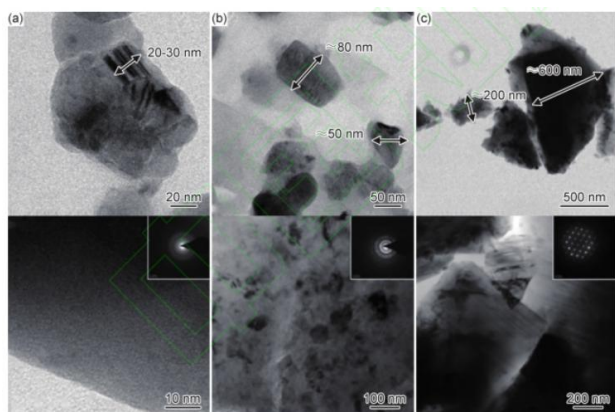


图1 不同热处理 2D-SiC f / C-SiC 的组织结构及其性质

5 连续导热通路的构建

纤维增强碳化硅陶瓷基复合材料中的纤维预制体的几何结构特点比较特殊,所以复合材料厚度方向的热输运特性相对弱于材料面内方向的热输运特性,厚度方向没有较强的与碳化硅基体结合的能力,界面热阻有所提高,热导率仅有面内方向的 1%~10%。热导率表现出了明显的各向异性。所以,通过优化设计纤维预制体结构,并加强连续热输运网络的构建,可以对纤维增强碳化硅陶瓷基复合材料的热输运能力进行明显的提高。

Zhang 等人利用 CVI 工艺成功制备出了 2D-Cf/SiC,利用连续微激光技术在厚度方向上打孔后,再注射多层石墨烯溶液,就可以确保热输运网络的成功构建。然后,利用 CVI 工艺增密,就可以对 2D-Cf/SiC 复合材料的热导率进行大幅度提升。

Zhang 等人对热导率为 $500\text{W}/(\text{m}\cdot\text{K})$ 的中间相沥青基碳纤维进行正交铺排处理,就成功构建了二维连续预制体,创造了连续导热通路。对 CVI 工艺对热解碳和碳化硅基体进行沉积,然后利用激光技术在复合材料的厚度方向上打孔,利用排列高导热中间相沥青基纤维束,进行热输运网络的构建,利用 CVI 增密,进行高导热碳化硅陶瓷基复合材料的制备,如图 2 所示。因为热输运通路比较高效,所以制备出来的碳化硅陶瓷基复合材料面内方向和厚度方向的热导率相对较高。

Chen 等人利用 Cf 表面分层生长垂直排雷的碳纳米管,进行三维贯穿的连续导热通路的构建,然后利用 PIP 工艺制备碳化硅陶瓷基复合材料。这样的复合材料厚度方向的热导率为 $16.80\text{W}/(\text{m}\cdot\text{K})$,比原来的 $7.94\text{W}/(\text{m}\cdot\text{K})$ 明显提高。

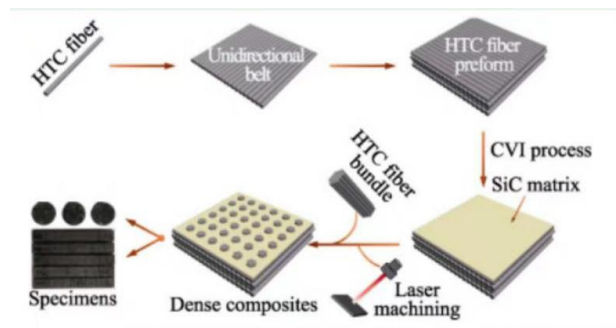


图2 含微管道的三维高导热碳纤维增强碳化硅陶瓷基复合材料结构设计

6 结语

综上所述,在准确把握纤维增强碳化硅陶瓷基复合材料各项性能和结构特征的基础上,利用各种方法对碳化硅陶瓷基复合材料的热输运能力进行改善,可以对碳化硅陶瓷基复合材料的热导率进行明显的提高。在中国纤维增强碳化硅陶瓷基复合材料制备技术不断完善,材料研究理论不断成熟的形势下,人们对于材料性能的认识也越来越高。纤维增强碳化硅陶瓷基复合材料的高导热性能,在热管理领域中的应用潜力必然会得到更进一步的挖掘。

参考文献

- [1] 陈强,白书欣,叶益聪.热管理用高导热碳化硅陶瓷基复合材料研究进展[J].无机材料学报,2023,38(6):634-646.
- [2] 王钰婷.变温环境下碳化硅纤维导热性能研究[D].青岛:青岛理工大学,2021.
- [3] ADIL SALEEM KHAN.具有强化导热及机械性能的碳基组分增强Si3N4复合材料[D].济南:山东大学,2020.
- [4] 刘佳佳.碳纤维增强SiC复合材料制备工艺及性能研究[D].哈尔滨:哈尔滨工业大学,2018.
- [5] 陈强,李顺,朱利安,等.纤维增强碳化硅陶瓷基复合材料高导热性能研究进展[J/OL].材料工程,2023(8):46-55[2023-08-04].
- [6] 文章苹,张骋,张永刚.碳纤维增强碳化硅陶瓷基复合材料的研究进展及应用[J].人造纤维,2018,48(1):18-24.