

无粘结剂碳及其 复合材料的设计理论 与方法研究

刘其城 著

国防科技大学出版社

长沙电力学院学术
专著出版基金资助

无粘结剂碳及其复合材料的设计理论与方法研究

刘其城 著

国防科技大学出版社

湖南·长沙

内容简介

本书系统而全面地阐述了无粘结剂碳及其复合材料的新理论与新方法,对无粘结剂碳/碳复合材料和无粘结剂碳/陶复合材料的制备工艺、结构性能、热物理性能、力学性能等方面作了详细的论述,提出了原位碳化的新思想和新工艺。

本书不仅理论方法新颖,而且工艺可操作性强,适合于碳素专业和无机非金属材料专业的科研人员与工程技术人员阅读参考,也可供高等院校有关师生学习参考。

图书在版编目(CIP)数据

无粘结剂碳及其复合材料的设计理论与方法研究/刘其城著.
—长沙:国防科技大学出版社,2002.6
ISBN 7-81024-882-0

I. 无… II. 刘… III. 复合材料—性能研究 IV. O613

国防科技大学出版社出版发行

4100731)4522640 邮政编码:410073

E-mail: gfkdcbs@pubic.cs.hn.cn

责任编辑:唐卫威 责任校对:文 慧

新华书店总店北京发行所经销

长沙环境保护学校印刷厂印装

*

850×1168 1/32 印张:6.125 字数:154千
2002年6月第1版第1次印刷 印数:1—800册

*

定价:12.00元

前 言

碳/碳复合材料研究始于 1958 年，20 世纪 60 年代初已成为一新的材料门类。由于航天技术的需要，20 世纪 70 年代，碳/碳复合材料得到很大发展，目前已成为国防及一般工业最具潜力的尖端工程材料之一。它的高比模、高比强、抗腐蚀、耐热冲击等优异性能是目前其他材料无法相比的，尤其是作为高温结构材料，具有其他材料不可与之相比的优越性（除抗氧化性能较差以外），在极高温下的短期应用，几乎是非碳/碳复合材料莫属。但是作为耐长期高温的应用，有些问题仍然没有解决，致使这种性能优越的材料应用受到限制。这些问题主要有：抗氧化性能差，制造时间长，成本高。碳/碳复合材料的制造工艺的发展，主要也集中在解决这三个问题，即提高抗氧化性能，大幅度缩短制造周期，大大降低制造成本。

传统的碳石墨材料一般都是煅后焦作为骨料炭，添加煤沥青等作为粘结剂混捏、压制成型，然后经过焙烧，石墨化等高温热处理而制得。由于骨料炭颗粒在整个热处理过程中不发生熔融变形，而煤沥青粘结剂主要是物理性地粘结骨料炭颗粒，其成焦残炭率一般只达 50% 左右，并且粘结剂炭和骨料炭在热物化性能、氧化性能和晶体结构上也存在着较大的差异，因而碳石墨材料不可避免地具有气孔率较高、结构均匀性差、界面明显等缺点。这在很大程度上制约了碳石墨材料体积密度、强度、电导率等宏观性能的提高。

为了制备高密高强碳石墨材料，必须对传统的工艺进行改进

和创新,近年来以无粘结剂成型和烧结的研究引起了广泛的注意。这种新的工艺基本思想是:试图使炭粉具有适当的自粘结性能和自烧结性能,从而可以不加入任何粘结剂即可成型和烧结。新工艺以制备单相、均匀、致密的碳石墨材料为目标,并且由于省去了传统工艺所必须的煅烧、混捏和反复的浸渍等工序,整个工艺过程大为简化,具有降低碳石墨材料制造成本的较大潜力。对碳素原料进行调整的研究大体可以分为三个方面:一是在不含粘结剂的无定形炭粉或人造石墨粉中添加烧结助剂;二是提取沥青中间相,利用中间相小球的液晶状态在温度升高时转变成液相,温度继续上升时碳化而烧结成致密的整体;三是利用含有一定量挥发份的生石油焦超细粉本身所具有的适当的自粘结和自烧结性能实现无粘结剂成型与烧结。尤以第三个方面,即把生石油焦当做自烧结碳素材料使用的工艺具有原料来源丰富、价格低廉、工艺可操作性强等特点,其相关研究具有很强的实际意义而倍受重视。

日本的角田好彦和岩田幸一等早在1986年就针对前二点进行了研究,并且获得了一些初步成果,但他们使用的基体炭是中间相沥青或由沥青热处理而得的一种自烧结性焦(实际上仍是沥青中间相),而且均是采用热压成型。中间相沥青的制备工艺复杂,成本较高,而热压法设备要求高,且不适于工业的连续生产,因而工艺的可行性有待研究。国内也有人在无粘结剂自烧结炭的研究基础上对其复合材料进行过研究,但未见相关的详细报道。还有人以煅后石油焦为基体,以PAN-CF为增强纤维,通过添加高达15%~30%的煤沥青作为粘结剂热压成型和碳化,所制得的碳/碳复合材料强度虽然体积密度较高,但其显微结构和抗弯强度没有明显改善,并且仍然使用了粘结剂。

本书提出了以廉价的PAN-OF代替PAN-CF作为增强纤维,以来源丰富价格低廉的普通生石油焦超细粉为基体炭源,不添加

任何粘结剂在常温下直接模压成型,然后通过原位碳化制备碳/碳复合材料的新思想,并进行了实现这一工艺过程的实验研究。

本书共分七章:

第一章阐述了碳素材料的设计原理与研究方法。

第二章研究了生石油焦超细粉末的制备与性能。要获得高性能的无粘结剂碳/碳复合材料,除与其在制造过程中的工艺控制因素有关外,还与生焦的特性有关,如生焦的挥发份含量、颗粒直径、磨粉时间等因素都直接影响产品的质量。

第三章原位碳化工艺研究。原位碳化的特征是使作为增强纤维的预氧丝与作为基体材料的生石油焦以尽可能一致的速度在制品内同步碳化;原位碳化的过程同时也是致密化的过程,这两个过程的协调涉及到工艺的控制与优化的问题。

第四章无粘结剂碳/碳复合材料的烧结机理及结构性能研究。结合试样的宏观性质和微观结构,分析了纤维的种类、长度、添加量以及工艺条件对无粘剂碳/碳复合材料的烧结行为、烧结体性能和结构的影响。

第五章添加剂对无粘结剂碳/碳复合材料性能的影响。研究了添加剂(陶粉)在预氧丝原位碳化碳/碳复合材料的碳化过程中的反应机理。并对这种碳/碳/陶复合材料与碳/碳复合材料的抗氧化性能进行了比较。

第六章无粘结剂碳/陶复合材料的制备及性能研究。系统地研究了采用原位碳化技术制备无粘结剂碳/陶复合材料的新观点。

本书在写作过程中,得到湖南大学陈宗璋教授、周声勋教授的精心指导,湖南大学夏金童教授的热情帮助,以及中南大学黄启忠教授的支持。特别是湖南大学周声勋教授对本书的结构,以及内容提出了具体的指导和修改意见。在此作者对曾经支持、帮助和关心过本书出版工作的各位教授、参考文献著作者、审稿者和出版者致以诚挚的谢意。同时还要感谢妻子余里星和女儿刘雅

儒的全力支持和帮助。

限于作者水平，书中错误之处在所难免，敬请广大读者批评、指正。

刘其城

2002年4月8日于长沙

目 录

前 言

第一章 碳材料的基本特性及制备方法

1.1 碳原子及碳的同素体	(1)
1.2 碳材料的结构及表征	(8)
1.3 碳材料的性能与应用	(20)
1.4 碳材料的制备方法及性能	(35)
1.5 碳纤维的性能及制备	(38)
1.6 无粘结剂碳材料的性能与制备	(42)
1.7 碳/碳复合材料的性能与制备	(45)
参考文献	(51)

第二章 生焦超细粉末的制备与性能研究

2.1 引 言	(55)
2.2 生焦超细粉末的制备	(57)
2.3 生焦超细粉的研磨工艺研究	(57)
2.4 生焦超细粉的热物化性能研究	(68)
2.5 生焦超细粉的自粘结性和自烧结性研究	(73)
参考文献	(77)

第三章 原位碳化工艺研究

3.1 引言	(79)
3.2 混合工艺	(80)
3.3 成型工艺	(81)
3.4 烧结工艺	(86)
3.5 石墨化及石墨化制度	(95)
3.6 提高制品体积密度的工艺参数	(96)
参考文献	(101)

第四章 无粘结剂碳/碳复合材料的烧结机理及结构性能研究

4.1 引言	(103)
4.2 实验方法	(103)
4.3 烧结机理及结构分析	(108)
4.4 X射线衍射分析	(118)
4.5 扫描电子显微结构分析	(124)
4.6 研磨(机械化学作用)对制品性能的影响	(128)
4.7 纤维表面处理对制品性能的影响	(128)
4.8 抗氧化性能研究	(133)
4.9 正交试验研究	(138)
参考文献	(141)

第五章 添加剂对无粘剂碳/碳复合材料性能的影响

5.1 引言	(143)
5.2 实验方法	(143)
5.3 添加剂对制品结构性能的影响	(146)
5.4 添加剂对制品抗氧化性能的影响	(153)
参考文献	(164)

第六章 无粘结剂碳/陶复合材料的制备及性能研究

6.1 碳/陶复合材料的制备·····	(166)
6.2 高温烧结碳/陶复合材料(无粘结剂烧结型)抗氧化 性能及其机理的研究·····	(167)
6.3 碳/陶复合材料(焙烧碳化型)力学性能研究···	(173)
6.4 碳/陶复合材料的抗热震性能研究·····	(180)
参考文献·····	(184)

第一章

碳材料的基本特性及制备方法

1.1 碳原子及碳的同素体

1.1.1 碳原子的价键形式

碳是原子序号为 6 的元素,属于元素周期表的第Ⅳ族。

碳原子的 6 个基态电子的配置是在接近原子核的 K 壳层有 2 个($1s$ 轨道),其外侧的 L 壳层有 4 个(在 $2s$ 轨道有 2 个, $2p$ 轨道上有 2 个)。由于在最多可容纳 10 个电子的 L 壳层只有 4 个电子,因此很容易与邻近的碳原子形成各种共价键,即有多种的同素体存在。另外由于原子序号小,所以比较轻,且电子云分布窄,故邻接原子间的键距小,能形成牢固的键合。与周期表上第Ⅳ族的硅(Si)、锗(Ge)相比,碳及其同素体的融点和沸点都高。

表 1-1 各种碳—碳键的键离解能及键间距^[1]

化合物	键离解能/ $\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$	键间距/nm
$\text{H}_3\text{C}-\text{CH}_3$	346.94	0.153
$\text{H}_2\text{C}=\text{CH}_2$	681.34	0.134
$\text{HC}\equiv\text{CH}$	827.64	0.121

碳原子和其他原子形成共价键时, L 层的 $2s$ 、 $2p$ 轨道上的 4 个

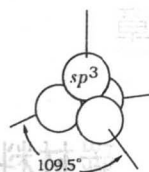
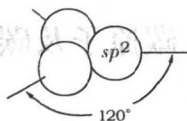
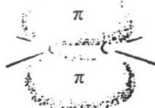
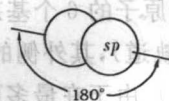
 sp^3 杂化轨道 sp^2 杂化轨道 sp 杂化轨道(a) π 轨道的形状(b) 以球形表示 σ 轨道的配置

图 1-1 碳的杂化轨道

电子形成杂化轨道(图 1-1 示),即:1 个 s 轨道的电子和 3 个 p 轨道的电子杂化形成 sp^3 杂化轨道;1 个 s 轨道的电子与 2 个 p 轨道的电子杂化形成 sp^2 杂化轨道;或者 1 个 s 轨道的电子与 1 个 p 轨道的电子杂化形成 sp 杂化轨道。在 sp^3 杂化轨道中,在碳原子的 $2s$ 、 $2p$ 轨道上的 4 个电子是以 4 个 σ 键结合的;在 sp^2 杂化轨道中,1 个 $2s$ 电子和 2 个 $2p$ 电子形成 3 个 σ 键,而剩下的另一个电子却形成 π 键;在 sp 杂化轨道中,1 个 $2s$ 电子和 1 个 $2p$ 电子形成 2 个 σ 键,剩下的 2 个电子形成了 2 个 π 键,如图 1-1 所示。 sp^3 杂化轨

道的键之间是以正四面体的各顶点方向取向配列,键角为 109.5° ; sp^2 杂化轨道的键之间是以正三角形的各顶点方向取向配列,键角互为 120° ; sp 杂化轨道的键之间是直线配列,键角 180° 。 π 电子在 sp^2 杂化轨道是上下配置,而在 sp 杂化轨道是以炸面包圈型状态配置的。在有机化学中, sp^3 杂化对应的是碳—碳的单键结合 $[C-C]$, sp^2 杂化是碳—碳的双键结合 $[C=C]$, sp 杂化是碳—碳的三键结合 $[C\equiv C]$ 。各种结合键的键间距平均分解能的数值如表 1-1 所示。键数越多,键间距越小,同时键能变大。

1.1.2 碳原子的同素体

碳的代表性同素体有以 sp^3 杂化轨道 $[C-C]$ 构成的金刚石、以 sp^2 杂化轨道 $[C=C]$ 构成的石墨及富勒烯和以 sp 杂化轨道 $[C\equiv C]$ 构成的卡宾碳。这些碳的同素体种类归于表 1-2。另外在高温高压的特殊环境下,也会生成有特异结构的碳多形体以及液体。

表 1-2 碳同素异形体的种类^[2]

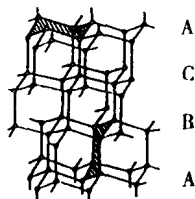
键的种类	配位数	碳同素异形体
sp	2	卡宾(聚炔烃)
sp^2	3	石墨(六方晶、菱面体晶) 富勒烯(C_{60} 、 C_{70} 、纳米管等)
sp^3	4	金刚石(立方晶、六方晶、菱面体晶) 金刚石多行体(6H, bc8) 类金刚石碳(DLC)、I-碳
离子	6	单纯立方晶*、 β -锡型*
或金	8	体心立方晶*
属的	12	面心立方晶*、六方最密充填*

* 实验数据未确定

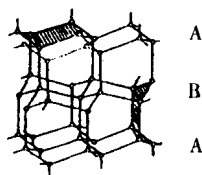
1. sp^3 碳: 金刚石

由 sp^3 杂化轨道构成碳的代表物质是金刚石, 每个碳原子有 4 个 σ 电子与相邻的 σ 电子形成共价键(参照图 1-1), 在三维空间形成了牢固的各向相同的键。

天然金刚石是立方晶体, 但从陨石中也发现了六方晶体。六方晶体可将石墨在 13MPa 以上的压力下加热至 1000 ~ 1200℃ 进行人工合成。立方晶体和六方晶体的结构如图 1-2 所示。立方晶体是 ACBACB... 序列, 而六方晶体是 ABAB... 序列。立方晶体的构成单元六角环都是椅子型, 而六方晶体中一部分六角环为船型。



立方晶金刚石



六方晶金刚石

图 1-2 金刚石的结构^[3]

2. sp^2 碳

(1) 石墨

以 sp^2 杂化轨道构成的碳的代表物质是石墨。石墨的 4 个 L 层电子中的 3 个在同一平面与邻接的 σ 电子以共价键结合, 形成六角网平面, 剩下的一个电子与平面成垂直方向取向形成 π 轨道(参照图 1-1)。六角网平面之间通过 π 电子相互作用, 形成共轭 π 键较弱的键合, 这种较弱的键结合被认为是范德华力。因此, 石墨具有层状结构, 显各向异性。

石墨结晶一般属于网平面具有规则性的 ABAB... 六方晶系(图 1-3(a))^[4], 但也存在积层部分错位的有规则性的 ABCABC 菱面体晶系。菱面体晶石墨是由于 c 轴方向压缩, 层间距变小, 六

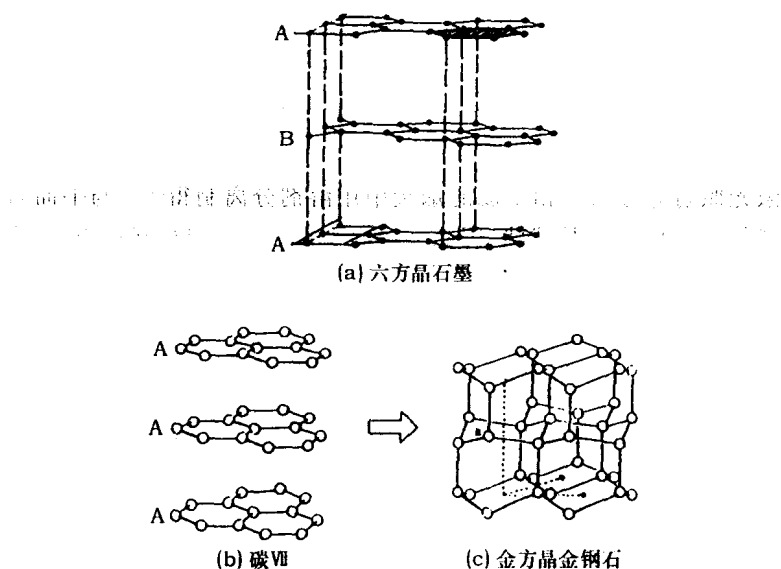


图 1-3 石墨结构以及向金刚石转换的机理^[3]

角网平面向波动金刚石方向无扩散转移(图 1-3(b),(c))^[4~6],因此就有可能存在这种转移而产生的过渡结构,它们是具有 AA...积层构造的六方晶多形碳Ⅶ(图 1-3(b))^[6]。石墨六角网平面的扩展程度也是多种多样的,还有各结晶系积层呈混合状态的多形体,甚至还有失去积层结构的乱层结构。有人提出将单个的石墨六角平面称为石墨单层(graphene)。虽然在一般情况下石墨单层很难存在,但将乙烯或苯等烃类热分解,可在金属基板上析出六角网平面单层^[7]。与通常具有积层结构的石墨相比,其原子间距较长,为 0.142 ~ 0.146nm,特别是在与基板垂直的方向易产生晶格振动^[7]。另外在石墨层间插入硫酸等分子,将生成的石墨层间化合物急速加热,就能生成石墨层间扩宽的膨胀石墨^[8]。

(2) 富勒烯

最近由 sp^2 杂化轨道碳构成的富勒烯十分引人注目^[9]。代表物 C_{60} 是由 20 个六角环和 12 个五角环组成的具有足球形状的正二十面体结构(图 1-4)^[10]。 C_{60} 在室温下是高速旋转的球壳体,可看做是在苯等溶剂中可溶“分子”。富勒烯是从炭电极电弧放电或激光照射等方法气相生成的烟炭中用溶剂分离制得^[11]。与平面石墨相比,由于 C_{60} 是球状,因此邻接的 π 电子云之间相互作用弱,成为类似于 sp^3 杂化轨道状态。

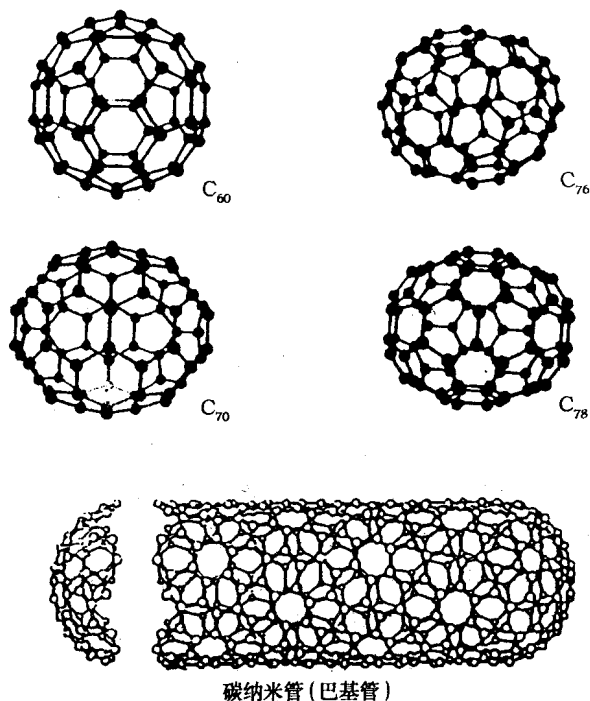


图 1-4 富勒烯及碳纳米管的结构^[12]

除 C_{60} 外,还有 C_{70} , C_{76} , C_{78} 等一连串的高次富勒烯(图 1-4)^[12]。高次富勒烯由于结构变形,碳数目越多就会有更多的异构

体,另外,据报导还有筒状的碳纳米管(图 1-4)^[13] 和球形以碳网积层的洋葱状或面包圈型的富勒烯。

3. sp 碳:卡宾

由 sp 杂化形成的碳统称为卡宾。卡宾是 4 个 K 层内的 2 个电子与邻近的电子形成共价键呈链状结构,剩下的 2 个形成 π 轨道(如图 1-1)。 π 轨道电子由于共鸣作用,产生以单键和三键相互交叉和双键的两种形式(如图 1-5(a))^[13]。卡宾可以以聚氟化乙烯

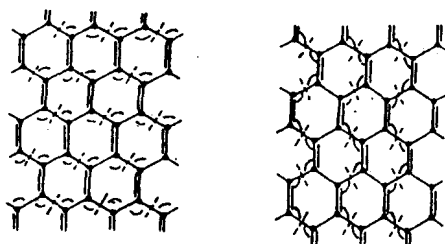
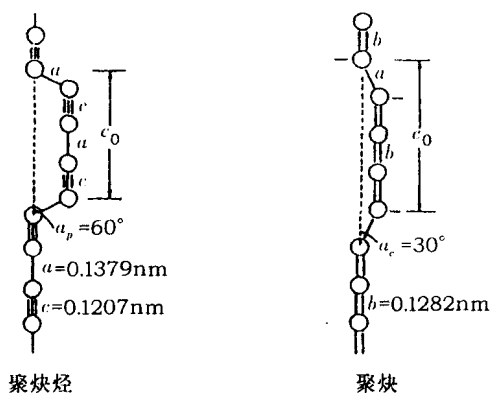


图 1-5 卡宾的以及石墨面内单键开裂机理^[13]