



国家出版基金项目
“十二五”国家重点出版物出版规划项目

中国战略性新兴产业——新材料

碳/碳复合材料

中国材料研究学会组织编写
丛书主编◎黄伯云
编 著◎李贺军 付前刚 等

非外借

中国铁道出版社
CHINA RAILWAY PUBLISHING HOUSE



国家出版基金项目

“十二五”国家重点出版物出版规划项目

中国战略性新兴产业——新材料

碳/碳复合材料

中国材料研究学会组织编写

丛书主编 黄伯云

丛书副主编 韩雅芳

编 著 李贺军 付前刚 等

中国铁道出版社
CHINA RAILWAY PUBLISHING HOUSE

内 容 简 介

“中国战略性新兴产业——新材料”丛书是中国材料研究会组织编写的,被新闻出版广电总局批准为“十二五”国家重点出版物出版规划项目。丛书共 16 分册,涵盖了新型功能材料、高性能结构材料、高性能纤维复合材料等 16 种重点发展材料。本分册为《碳/碳复合材料》。

本书在总结近年来国内外相关研究与应用开发成果的基础上,基于作者团队的研究成果,系统论述了碳/碳复合材料的概念与特点、主要制造工艺、组织结构与性能特征、抗氧化与抗烧蚀技术、产业发展背景及战略意义、主要任务及应对策略等。本书针对影响碳/碳复合材料产业发展面临的关键基础科学和技术难题与应对策略,引用了大量的文献资料,突出了该领域的研究热点和未来发展趋势。

本书内容系统、先进,适合我国碳/碳复合材料产业相关的基础科学和技术领域的科技工作者参考,也可作为高校材料专业教材,亦可供政府相关部门工作人员参考。

图书在版编目(CIP)数据

中国战略性新兴产业.新材料.碳/碳复合材料/李贺军等编著. —北京:
中国铁道出版社,2017.12

ISBN 978-7-113-23962-6

I. ①中… II. ①李… III. ①新兴产业-产业发展-研究-中国 ②碳/碳
复合材料-产业发展-研究-中国 IV. ①F121.3②TB333.2

中国版本图书馆 CIP 数据核字(2017)第 269697 号

书 名: 中国战略性新兴产业——新材料
碳/碳复合材料
作 者: 李贺军 付前刚 等 编著

策 划: 李小军
责任编辑: 李小军 许 璐 绳 超
封面设计: **MX** DESIGN
STUDIO
责任校对: 张玉华
责任印制: 郭向伟

读者热线: (010) 63550836

出版发行: 中国铁道出版社(100054,北京市西城区右安门西街8号)
网 址: <http://www.tdpress.com/51eds/>
印 刷: 中煤(北京)印刷有限公司
版 次: 2017年12月第1版 2017年12月第1次印刷
开 本: 787 mm×1 092 mm 1/16 印张: 12.5 字数: 262 千
书 号: ISBN 978-7-113-23962-6
定 价: 58.00 元



版权所有 侵权必究

凡购买铁道版图书,如有印制质量问题,请与本社教材图书营销部联系调换。电话:(010) 63550836
打击盗版举报电话:(010) 51873659

“中国战略性新兴产业——新材料”丛书

编 委 会

主 任：黄伯云（中国工程院院士、中国材料研究学会名誉理事长）

副 主 任：韩雅芳（教授、中国材料研究学会副理事长兼秘书长）

田京芬（中国铁道出版社社长、全国新闻出版行业领军人才）

编 委：李元元（中国工程院院士、中国材料研究学会理事长）

魏炳波（中国科学院院士、中国材料研究学会副理事长）

周 玉（中国工程院院士、中国材料研究学会副理事长）

谢建新（中国工程院院士、中国材料研究学会常务副理事长）

郑有炘（中国科学院院士、南京大学教授）

李 卫（中国工程院院士、北京钢铁研究总院教授级高级工程师）

潘复生（中国工程院院士、中国材料研究学会副理事长）

姚 燕（教授、中国材料研究学会副理事长）

罗宏杰（教授、中国材料研究学会副理事长）

韩高荣（教授、中国材料研究学会副理事长）

唐见茂（教授、中国材料研究学会常务理事、咨询专家）

张新明（教授、俄罗斯工程院院士、俄罗斯宇航科学院院士）

朱美芳（教授、中国材料研究学会常务理事）

张增志（教授、中国材料研究学会常务理事兼副秘书长）

武 英（教授、中国材料研究学会常务理事兼副秘书长）

赵永庆（教授、中国材料研究学会理事）

李贺军（教授、中国材料研究学会理事）

杨桂生（教授、中国材料研究学会理事）

吴晓东（清华大学材料学院副研究员）

吴 玲(教授、国家新材料行业生产力中心主任)

尚成嘉(北京科技大学教授、中国材料研究学会理事)

徐志康(浙江大学教授)

杨 辉(浙江大学教授)

姜希猛(深圳清华大学研究院研究员)

赵 静(中国铁道出版社总编办主任)

责任编委:唐见茂

丛书主编:黄伯云

丛书副主编:韩雅芳

序

新材料是高新技术和现代产业的基础和先导,对培育和发展战略性新兴产业、国家重大工程项目的建设以及可持续发展都具有重要的支撑和保证作用。在我国政府大力支持下,我国新材料在产业规模、技术进步、创新能力、应用水平等方面均取得了重大进展,自主的产业体系初步形成,具备了良好的发展基础。同时,从全球高新技术和新兴产业的发展前景看,新材料的基础地位和先导作用也越来越重要。

“中国战略性新兴产业——新材料”丛书是为贯彻落实国务院 2010 年颁布的《关于加快培育和发展战略性新兴产业的决定》(国发〔2010〕32 号)而组织编著出版的。在国发〔2010〕32 号文中,新材料被列为我国七种重点发展的产业之一,其总体目标定位是:“大力发展稀土功能材料、高性能膜材料、特种玻璃、功能陶瓷、半导体照明材料等新型功能材料。积极发展高品质特殊钢、新型合金材料、工程塑料等先进结构材料。提升碳纤维、芳纶、超高分子量聚乙烯纤维等高性能纤维及其复合材料发展水平。开展纳米、超导、智能等共性基础材料研究。”本丛书由中国材料研究学会负责组织编著、中国铁道出版社出版,并成功入选“‘十二五’国家重点出版物出版规划项目”,获得 2016 年度国家出版基金资助。这是论述我国新材料发展战略的第一部系统性科技系列著作,代表了当代新材料发展的主流,对推动我国战略性新兴产业和可持续发展都具有重要的现实意义和深远的指导意义。

本丛书从发展国家战略性新兴产业的高度出发,重点选择了国发〔2013〕32 号文件鼓励的高性能结构材料、特种功能材料和高性能纤维及其复合材料,全面系统阐述了发展这些重点新材料的产业背景及战略意义,系统地论述了这些新材料的理论基础和应用技术、我国取得的最新研究成果、应用方向及发展前景,针对性地提出了我国发展这些新材料的主要方向和任务,分析了存在的主要问题,提出了相应的对策和建议,是我国近年来在新材料领域内具有领先水平的科技著作丛

书。丛书最大的特点是体现了一个“新”字：介绍和论述了我国材料领域取得的最新研究成果、开发的最先进材料品种和最新制造技术，所著内容代表当代全球新材料发展方向和主流。丛书既具有较高的学术性和技术先进性，同时对我国新材料产业发展也具有重要的参考价值。

中国材料研究学会是全国一级学术团体，具有资源、信息和人才的综合优势，多年来在促进材料科学进步、开展国内外学术交流、承接政府职能转移、提供新材料产业发展决策咨询、开展社会化服务等方面做了大量的、卓有成效的工作，为推动我国新材料发展发挥了重要作用。参加本丛书编著的作者都是我国从事相关材料研究和开发的一流的科研单位和院校、一流的专家学者，拥有数十年的科研、教学和产业开发经验，并取得了国内领先的科研成果，创作态度严谨，从而保障了本套丛书的内容质量。

本丛书的编著和出版是近年来我国材料研究领域具有足够影响的一件大事。我们希望，本丛书的出版能对我国新材料技术和产业发展产生较大的助推作用，也热切希望广大材料科技人员、产业精英、决策机构积极投身到发展我国新材料研发的行列中来，为推动我国新材料产业又好又快的发展做出更大贡献！

中国材料研究学会名誉理事长

中国工程院院士



2016年6月

前 言

“中国战略性新兴产业——新材料”丛书是中国材料研究学会组织编著的,被新闻出版广电总局批准为“十二五”国家重点出版物出版规划项目。

根据国务院《关于加快培育和发展战略性新兴产业的决定》,新材料被列为我国战略性新兴产业之一。本丛书定位为:从战略性新兴产业的高度,着重论述新材料在国民经济和国防建设重大工程 and 项目中的地位 and 作用、技术基础、最新研究成果、应用领域及发展前景。其特点是体现一个“新”字,即在遵守国家有关保密规定的前提下论述当代新材料的最先进的工艺和最重要的性能。它代表当代全球新材料发展主流,对实现可持续发展具有重要的现实意义和深远的指导意义。丛书共 16 分册,涵盖了新型功能材料、高性能结构材料、高性能纤维复合材料等 16 种重点发展材料。本分册为《碳/碳复合材料》。

碳/碳复合材料是以碳纤维为增强相的碳基复合材料,是目前极少数可在 $2\,000\text{ }^{\circ}\text{C}$ 以上保持较高力学性能的材料,它具有低比重、高比强、高比模、低热膨胀系数、耐热冲击、耐烧蚀、耐含固体微粒燃气冲刷等优异性能,是新材料领域重点研究和开发的一类战略性高技术材料。

碳/碳复合材料的传统制备工艺主要包括树脂/沥青浸渍裂解和等温化学气相渗积。为提高该材料的致密化效率和性能,后续发展了热梯度化学气相渗积、限域变温化学气相渗积、液相气化渗积等高效成型工艺。碳/碳复合材料的性能与其碳纤维预制体结构、基体碳组织结构(简称“基体碳织构”)和界面结构息息相关,性能可设计性强。针对碳/碳复合材料高温易氧化、抗烧蚀性能不足等高温应用的瓶颈问题,液相浸渍裂解超高温陶瓷基体改性与包埋、化学气相沉积、等离子喷涂等抗氧化涂层技术得到快速发展,近年来取得了显著成果。

碳/碳复合材料在航空、航天、兵器及民用领域具有诱人的应用前景,已用于航天战略导弹端头、空天飞行器头锥、机翼前缘、热结构舱段,导弹发动机燃烧室、扩张段、喉衬及烧蚀环、防热/隔热部件,飞机制动盘,兵器火箭弹喉衬、喷管等。在高温炉发热体、生长单晶炉坩埚、高温紧固件等民用领域业已应用。近年来,国防科技的快速发展对低烧蚀抗氧化碳/碳复合材料提出了耐更高温度、更高速度和更长时间的极端要求,包括先进航空航天

器及其动力系统研发的高温构件及多种高新武器装备的关键部件,民用领域特种耐热和耐磨部件升级换代也有迫切需求,在这些方面,还存在较多关键技术尚待突破。

本书所述观点和结论主要基于作者团队近年来的研究成果,针对影响碳/碳复合材料产业发展面临的关键基础科学和技术难题与应对策略,引用了大量的文献资料,突出了该领域的研究热点和未来发展趋势。全书共六章,第1章介绍了碳/碳复合材料的概念与特点、发展历程和前景,第2章论述了碳/碳复合材料的主要制造工艺,第3章论述了碳/碳复合材料的组织结构与性能特征,第4章论述了碳/碳复合材料抗氧化与抗烧蚀技术,第5章分析了碳/碳复合材料产业发展背景及战略意义,第6章分析了我国碳/碳复合材料产业发展的主要任务及应对策略。

本书第1章由张磊磊(西北工业大学)和李贺军(西北工业大学)编著,第2章由李伟(西北工业大学)和李贺军编著,第3章由卢锦花(西北工业大学)和李贺军编著,第4章由史小红(西北工业大学)编著,第5章由张雨雷(西北工业大学)编著,第6章由付前刚(西北工业大学)编著,全书由李贺军统稿定稿。

本书在编著过程中得到多方面的帮助。首先要感谢作者所在团队同事们的大力支持;其次要感谢西北工业大学李克智教授、郭领军教授、张守阳教授,他们在抗氧化抗烧蚀技术、碳/碳复合材料制备工艺、微观结构与性能等方面提供了大量数据和资料;最后感谢国家出版基金、国家自然科学基金、凝固技术国家重点实验室自主课题的资助。

因作者经验和水平有限,书中的不妥之处在所难免,敬请广大读者批评指正。

编著者

2017年6月

目 录

第 1 章 概论	1
1.1 碳/碳复合材料的概念及发展历程	1
1.1.1 碳/碳复合材料的概念	1
1.1.2 碳/碳复合材料的发展历程	1
1.2 碳/碳复合材料的制备工艺、性能特点及应用	2
1.2.1 碳/碳复合材料的制备工艺	2
1.2.2 碳/碳复合材料的性能特点	7
1.2.3 碳/碳复合材料的应用	7
1.3 碳/碳复合材料发展前景展望	9
1.3.1 碳/碳复合材料目前存在的主要问题	9
1.3.2 碳/碳复合材料的发展趋势	10
参考文献	11
第 2 章 碳/碳复合材料的制造工艺	13
2.1 碳纤维及预制体的选择	13
2.2 碳/碳复合材料的液相浸渍-碳化工艺	16
2.3 碳/碳复合材料的 CVI 工艺	19
2.3.1 沉积机理	19
2.3.2 沉积动力学过程	20
2.3.3 热解碳在孔隙内的沉积	21
2.3.4 等温 CVI 工艺	25
2.3.5 热梯度 CVI 工艺	30
2.3.6 等温压力梯度 CVI 工艺	37
2.3.7 脉冲 CVI 工艺	38
2.3.8 强制流动热梯度 CVI 工艺	41
2.3.9 化学液相气化渗积工艺	45
2.3.10 催化 CVI 工艺	50
2.3.11 小结与展望	56

参考文献	56
第3章 碳/碳复合材料的组织结构与性能	60
3.1 碳/碳复合材料的组织结构	60
3.1.1 基体碳的分类	60
3.1.2 石墨和碳的晶体结构	61
3.1.3 热解碳的微观结构及分类	63
3.1.4 热解碳结构的表征	65
3.2 碳/碳复合材料的性能	74
3.2.1 影响碳/碳复合材料力学性能的因素	74
3.2.2 影响碳/碳复合材料热性能的因素	79
3.3 碳/碳复合材料性能改进的途径	85
3.3.1 基体的改进	85
3.3.2 碳纤维及预制体结构的改进	89
3.3.3 界面改进	91
3.4 碳/碳复合材料结构和性能的研究发展趋势	93
参考文献	93
第4章 碳/碳复合材料的抗氧化与抗烧蚀技术	102
4.1 碳/碳复合材料氧化和烧蚀过程	102
4.1.1 碳/碳复合材料氧化过程	102
4.1.2 碳/碳复合材料烧蚀过程	103
4.2 碳/碳复合材料热防护技术	106
4.2.1 涂层技术	107
4.2.2 基体改性技术	126
参考文献	135
第5章 发展碳/碳复合材料产业背景及战略意义	145
5.1 碳/碳复合材料在国民经济和国防建设重大工程和项目中的地位与作用	145
5.1.1 碳/碳复合材料在航天领域的地位与作用	145
5.1.2 碳/碳复合材料在航空领域的地位与作用	148
5.1.3 碳/碳复合材料在其他民用领域的地位与作用	151
5.2 国外碳/碳复合材料产业发展现状及趋势	152
5.2.1 国外碳/碳复合材料在航天领域的产业发展现状及趋势	154
5.2.2 国外碳/碳复合材料在航空领域的产业发展现状及趋势	158
5.3 我国碳/碳复合材料产业发展现状及趋势	160

5.3.1 我国碳/碳复合材料产业发展现状	160
5.3.2 我国碳/碳复合材料产业布局	165
5.3.3 我国碳/碳复合材料产业发展存在的主要问题和挑战	167
参考文献	169
第6章 发展我国碳/碳复合材料产业的主要任务及应对策略	171
6.1 突破我国碳/碳复合材料产业发展的系列关键技术	171
6.1.1 降低成本	171
6.1.2 提高性能稳定性	172
6.1.3 提高抗氧化抗烧蚀性能	173
6.1.4 实现大批量制备能力	174
6.1.5 碳/碳复合材料性能检测标准、评价体系与相关数据库的建立	175
6.2 加强碳/碳复合材料产品的升级换代	176
6.2.1 喉衬烧蚀类碳/碳产品	176
6.2.2 碳/碳制动副	177
6.2.3 碳/碳坩埚、发热体等民用产品	178
6.2.4 航空航天高温结构碳/碳产品	179
6.3 进一步提高我国碳/碳复合材料产业化水平	179
6.3.1 产学研用相结合是必由之路	179
6.3.2 提高碳/碳复合材料产业化制造能力	180
6.3.3 提高碳/碳复合材料产业化市场开发能力	181
6.4 培养碳/碳复合材料龙头企业资源	182
6.5 实现碳/碳复合材料产业链的可持续发展	183
参考文献	186

第1章 概 论

碳/碳复合材料自1958年被发现以来,因其具备低密度、高比强度、高比模量、低热膨胀系数、耐腐蚀及独特的高温力学性能而受到世界各国研究人员的普遍重视,成为新材料领域中重点研发的一种战略性结构材料。经过60年的发展,该材料的制备技术长足进步,性能稳步提高,应用领域日益广泛。本章内容回顾了碳/碳复合材料自发现至今的发展历程,简要介绍了其制备工艺、性能特点和应用领域,分析了该材料在研发和应用过程中存在的问题并展望了该材料未来的发展趋势。

1.1 碳/碳复合材料的概念及发展历程

1.1.1 碳/碳复合材料的概念

碳/碳复合材料(carbon/carbon composites)是指以碳纤维及其织物为增强材料,以碳(或石墨)为基体,通过致密化和石墨化处理制成的全碳质复合材料。

碳/碳复合材料作为碳纤维复合材料家族的一个重要成员,具有许多碳和石墨材料的优点,例如低密度(理论密度小于 2.2 g/cm^3)、高热导率[高达 $400\text{ W/(m}\cdot\text{K)}$]、低热膨胀系数 $[(1\sim5)\times 10^{-6}/^{\circ}\text{C}]$ 的特点。此外,碳/碳复合材料作为新型结构材料,其具有比强度高、抗热震性能优异、抗烧蚀性能良好、耐摩擦磨损、耐腐蚀的特点。碳/碳复合材料可以承受高于 $3\,000^{\circ}\text{C}$ 的高温,尤其碳/碳复合材料的强度随着温度的升高不降反升的独特性能,使得其作为飞行器热防护系统和发动机热端部件选材具有其他材料难以比拟的优势。因此碳/碳复合材料被认为是最有发展前途的高温材料之一。

碳/碳复合材料本身固有的性能优势使其可以应用于诸多领域。因其密度小、耐高温、耐摩擦磨损性能优异以及制动吸收能量较大的特点,成为一种良好的摩擦材料。尤其是应用于飞机制动盘,可使其自身减重达40%,提高在制动过程中的高温摩擦稳定性,同时不产生热翘曲和表面龟裂等问题,从而延长制动盘的使用寿命。因其具有耐高温和抗烧蚀的优势,可以作为固体火箭发动机喷管材料。因其具有密度低、耐烧蚀和导热好以及抗热冲击的特点,成为弹头端头帽的最佳材料。因其在高温下呈现优异的承载能力,可以应用于高温热防护构件、高温紧固件和高温加热元件。

1.1.2 碳/碳复合材料的发展历程

碳/碳复合材料最早发现于1958年,美国科研人员为了测定碳纤维增强酚醛树脂基复合

材料中碳纤维的含量,由于实验过程中的失误,酚醛树脂基体没有被氧化,反而被热解,意外得到了碳基体。研究人员通过对碳化后的材料进行分析,发现并得到了一种新型的碳纤维增强碳基体复合材料,即碳/碳复合材料。该材料具有一系列优异的物理和高温性能,是一种新型结构的复合材料。从此,碳/碳复合材料进入了复合材料的大家庭,该材料一经发现,立即引起了材料科学与工程研究人员的普遍重视,并且随着航空航天工业的需求得到了迅猛的发展。

碳/碳复合材料的发展历程可以归结为四个阶段。第一阶段为20世纪50年代后期至60年代中期,是碳/碳复合材料的起步阶段。该阶段主要研究了碳/碳复合材料的制备工艺,在研究化学气相沉积工艺制备碳/碳复合材料的基础上,开始探索将浸渍-碳化工艺应用于制备碳/碳复合材料。碳/碳复合材料在第一阶段发展较为缓慢,这主要是由于碳/碳复合材料的性能在很大程度上取决于碳纤维的性能和致密化工艺。当时各种类型的高性能碳纤维正处于研究与开发阶段,碳/碳复合材料的致密化工艺也处于实验研究阶段,因而限制了碳/碳复合材料的快速发展。第二阶段为20世纪60年代中期至70年代末期,碳/碳复合材料的研究和开发进入迅速发展的阶段,在此期间,由于现代空间技术的发展,对固体火箭发动机喷管及喉衬材料的高温强度提出了更高的要求,因而有力地推动了碳/碳复合材料制备技术的发展。此时,高强高模量碳纤维已开始应用于制备碳/碳复合材料,克服碳/碳复合材料各向异性的编织技术也得到了发展,尤其是碳/碳复合材料的制备工艺也由浸渍-碳化工艺发展到多种化学气相沉积工艺,上述因素都显著促进了碳/碳复合材料的技术进步和初期的工程应用。第三阶段为20世纪70年代末期至80年代中期,碳/碳复合材料的研制水平和工业化程度不断提高,编织技术系列化并日益成熟,成功解决了碳/碳复合材料的各向异性问题。第四阶段为20世纪80年代中期至今,此阶段碳/碳复合材料朝向精细化、多功能化、低成本化发展,其研究工作进入细观和微观领域。材料性能朝向抗氧化、抗烧蚀方向发展,材料的应用也朝结构功能一体化发展。

我国于20世纪70年代初开始进行碳/碳复合材料的研究工作,国内的主要研究机构有航天四院43所、航天一院703所、西北工业大学、中南大学、中科院金属研究所、山西煤炭化学研究所、上海纺织科学研究院等。在众多科研人员的共同努力下,我国碳/碳复合材料研究取得了长足的进步和瞩目的成绩,在碳/碳复合材料的高效致密化工艺、基体碳织构控制、疲劳行为、抗氧化涂层、陶瓷基体改性和碳/碳复合材料连接等方面均取得了较多的科研成果,并由此推动了国产碳/碳复合材料在众多领域的应用,尤其在喷管、喉衬、弹头防热和飞机制动盘等方面取得了成功应用。

1.2 碳/碳复合材料的制备工艺、性能特点及应用

1.2.1 碳/碳复合材料的制备工艺

碳/碳复合材料的制备工艺主要包括了三个基本步骤:预制体成型、预制体致密化和石墨

化处理,制备工艺流程如图 1-1 所示。

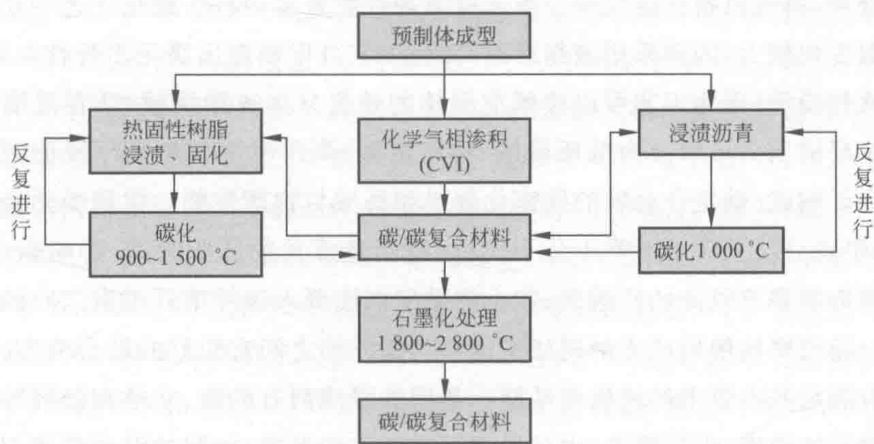


图 1-1 碳/碳复合材料的制备工艺流程

1. 2. 1. 1 预制体成型

为使碳纤维在碳/碳复合材料中达到预期的增强效果,需要将碳纤维按照特定的方式成型为具有特定结构和形状的坯体,即预制体。预制体成型是制备碳/碳复合材料的前提。在进行预制体成型前,根据所设计复合材料的应用和工作环境来选择纤维种类和编织方式。目前常用的预制体成型的方法主要有短纤维模压、长纤维织物叠层和多维编织/穿刺。短纤维模压成型是将碳纤维经过切割、分散、抽滤、干燥、固化、碳化而成型的方法,该方法成型的预制体中碳纤维方向随机,纤维呈现不连续状态,因而导致制备的碳/碳复合材料力学性能偏低。长纤维织物叠层成型是将碳纤维布/毡经过裁剪、排列、夹持、固化、碳化而成型的方法,该方法中碳纤维呈现二维结构排列,Z(轴)向纤维含量少,因而导致制备的碳/碳复合材料层间剪切强度低。多维编织/穿刺成型是在长纤维织物叠层成型的基础上,增加 Z 轴方向的纤维含量和分布,从而提高碳/碳复合材料的层间性能。该方法制备的预制体的内部孔隙相对较大,不利于后续的致密化进程,因而难以获得高密度的碳/碳复合材料。此外,该成型工艺与短纤维模压工艺和长纤维织物叠层工艺相比较,其成本较高。

1. 2. 1. 2 预制体致密化

预制体致密化是制备碳/碳复合材料的关键环节,只有达到一定密度的碳/碳复合材料才能具有良好的力学性能。目前碳/碳复合材料的致密化工艺可分为四种:第一种为液相浸渍-碳化(liquid impregnation and carbonization,LIC)工艺,第二种为化学气相渗积(chemical vapor infiltration,CVI)工艺,第三种为液相气化沉积(chemical liquid-vaporized infiltration,CLVI)工艺,第四种为 CVI 与 LIC 复合工艺。

1. 液相浸渍-碳化工艺

液相浸渍-碳化工艺是碳/碳复合材料最初的制备工艺,在碳/碳复合材料被发现之初,该工艺是碳/碳复合材料的主要致密化工艺。该工艺主要包括浸渍和碳化两个过程:浸渍是在

一定温度和压力下使液态有机浸渍剂(前驱体)渗入待浸试样的孔隙中;碳化则是指在惰性气体中进行热处理,将有机物转变成碳。由于浸渍剂种类繁多,浸渍-碳化工工艺中压力、温度、操作周期等参数变化较大,因而采用液相浸渍-碳化工工艺可以制造出满足多种性能要求的碳/碳复合材料。液相浸渍-碳化工工艺可以按照前驱体的种类分为树脂浸渍、沥青浸渍和混合浸渍三种工艺。按浸渍压力可以分为低压浸渍、中压浸渍、高压浸渍和超高压浸渍四种工艺。浸渍剂的种类会影响碳/碳复合材料的致密化效果和机械与物理性能。树脂受热会发生分解并产生水蒸气、甲烷、 H_2 、 CO 、 CO_2 等小分子气体,这会造成大的体积收缩,影响碳/碳复合材料的性能。浸渍剂需要有较高的残碳率、较小的黏度以便浸入碳纤维纤维束之间的孔隙内并浸润纤维表面。还需要热解后产生的树脂碳能够与碳纤维之间有较好的结合强度,并且树脂碳本身也要具有满足基本要求的结构与性能。常用的浸渍剂有酚醛、呋喃和糠醛等热固性树脂以及热塑性的石油沥青、煤沥青等,也可以根据需要采用沥青-树脂的混合浸渍剂。树脂浸渍工艺的典型流程是:将预制增强体置于浸渍罐中,在真空状态下用树脂浸没预制体,再充气加压使树脂浸入整个预制体,然后将浸透树脂的预制体放入固化罐内进行加压固化,随后在碳化炉中保护气氛下进行碳化。沥青浸渍工艺与树脂浸渍工艺类似,不同之处是沥青需要在熔化罐中真空熔化,随后将沥青从熔化罐注入浸渍罐进行浸渍。浸渍过程中先抽真空,可以使浸润性能好的浸渍剂渗透到孔洞中从而达到快速致密化的效果。以树脂作为浸渍剂,浸渍过程结束后需要一个升温固化的过程,以使树脂完全固化,从而减少在碳化时样品的变形,保证碳化后碳/碳复合材料的致密性。其常见工艺流程如图 1-2 所示。

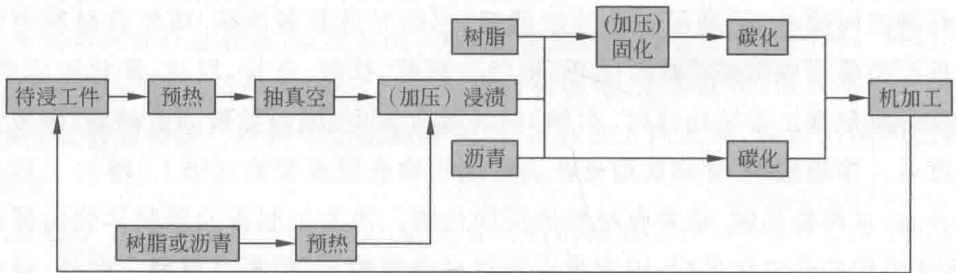


图 1-2 液相浸渍-碳化工工艺流程

在碳化过程中,非碳元素的分解会在碳化后的预制体中形成很多孔洞,需要多次重复浸渍-固化-碳化才能达到致密化的要求。沥青碳化时增加压力可明显提高残碳率,在 100 MPa 氮气压力下残碳率可高达 90%。据此,将传统的液相浸渍工艺与热等静压工艺结合起来,发展出了热等静压浸渍-碳化工工艺。该工艺可以明显提高残碳率并减少孔隙尺寸,从而大大提高了致密化效率,并且材料密度增加,力学性能提高。针对热等静压浸渍-碳化工工艺的设备复杂及投资昂贵的问题,西北工业大学提出了超高压浸渍-碳化工工艺,其特点在于借助普通机械设备实现超高压增压和致密化,其优势在于可以将制备周期降低至 2~4 个热压循环,缩短制备周期,降低制备成本。采用该工艺可以制得密度高、分布均匀和尺寸稳定的碳/碳复合材料制品。

2. 化学气相渗积工艺

20 世纪 60 年代中期,化学气相渗积工艺开始逐步应用于制备碳/碳复合材料。化学气相渗积是指在一定的温度下,利用气态(或将液态或固态物质转化为气态)物质,在固体表面上进行化学反应并生成固态沉积物的一种工艺方法。在化学气相渗积工艺过程中,气相前驱体扩散进入预制体中高温裂解并发生一系列的气相-气相和气相-固相反应,在纤维表面生成热解碳填充预制体内的孔隙。气态前驱体采用烃类化合物,如甲烷、丙烯、丙烷等。化学气相渗积工艺的优点是工艺简单、增密的程度便于精确控制、不损伤纤维、可与其他致密化工艺一起使用,缺点是制备周期太长、生产效率较低。在化学气相渗积工艺中,影响致密化效果的主要因素是气态前驱体的传质和热解反应动力学,协调好这两个因素是化学气相渗积工艺控制的关键。目前,等温化学气相渗积(ICVI)工艺被广泛用于制备碳/碳复合材料。ICVI 工艺的原理是将预制体放置在等温等压的空间里,让碳源气不断从坯体表面流过,靠气体的扩散作用,气体从预制体表面扩散进入内部的孔隙,在扩散过程中发生热解反应而在孔隙内沉积碳。ICVI 工艺的优点是不受制件几何形状影响,工艺简单,易实现批量生产,工艺重复性好,同时因为预制体处于等温等压的环境下,基体织构容易控制。ICVI 工艺的缺点是在沉积的过程中,存在扩散控制,预制体表面沉积速率高于内部,获得的制品表面密度高于内部,甚至出现表面结壳,往往需多次中间高温热处理及机加工以打开表面封闭的孔隙,造成工艺周期过长(一般均在 800 h 以上),沉积效率低。尽管如此,由于易于批量化和易于实现组织控制的优点,目前它仍然是用来批量生产碳/碳复合材料的主要方法。为提高致密化速率,降低制备成本,世界各国研究人员还开发了热梯度 CVI 工艺、压差 CVI 工艺、强制流动 CVI 工艺、限域变温 CVI 工艺、感应加热热梯度 CVI 工艺、微波加热 CVI 工艺、等离子增强低压 CVI 工艺、触媒催化 CVI 工艺、旋转 CVI 工艺等新型高效 CVI 工艺。

3. 液相气化沉积工艺

液相气化沉积(CLVI)工艺是 1984 年发明的一种快速致密化工艺,其致密化效率是传统 ICVI 工艺的 100 倍以上。其基本制备过程是:将预制体包裹在发热体上,浸泡在液态前驱体中,用电阻加热或电磁感应方式加热预制体,液态前驱体通过自然对流加热,随着温度升高,液态前驱体沸腾也越剧烈,当达到沉积温度时,浸入其内的液态烃类发生裂解反应并在预制体孔隙内开始沉积出热解碳,随着沉积的进行,纤维束及束间孔隙内的热解碳相互接触并密实,纤维及热解碳基体的传热及导电能力增强,此时密度相对较高的区域温度已经接近或等同于发热体的温度,即此区域可充当发热体,沉积前沿向外推移(即形成了温度梯度和动态反应前沿),从而逐步完成整个预制体的致密化。由 CLVI 工艺的过程可知,此致密化工艺的关键在于预制体内部形成较大的温度梯度,以保证热解碳沉积由内向外逐层进行。

CLVI 工艺实现快速致密化的原因如下:

- (1)致密化期间预制体内部存在相当大的热梯度,致密化前沿温度高且气体浓度高;
- (2)致密化期间预制体始终浸泡于液态碳源前驱体中,相当于缩短了反应物渗积和扩散的路径;