



# 纳米相增强 C/C复合材料的 结构与性能



The Microstructure and  
Properties of C/C Composites Modified by  
**Nanophase**

徐先锋 卢雪峰 ● 著

文軌車書  
交通天下

<http://www.xnjdcbs.com>

◎ 策划编辑 / 秦 薇

◎ 责任编辑 / 牛 君

◎ 助理编辑 / 赵永铭

◎ 封面设计 /  JADE.HE  
DESIGN STUDIO

# 纳米相增强 C/C复合材料的 结构与性能



交大e出版  
微信购书|数字资源



官方天猫店  
上天猫 买正版

ISBN 978-7-5643-6571-4



9 787564 365714 >

定价：58.00元

# 纳米相增强 C/C 复合材料的结构与性能

徐先锋 卢雪峰 著

西南交通大学出版社

· 成 都 ·

-----  
图书在版编目 ( C I P ) 数据

纳米相增强 C/C 复合材料的结构与性能 / 徐先锋, 卢雪峰著. —成都: 西南交通大学出版社, 2018.11

ISBN 978-7-5643-6571-4

I. ①纳... II. ①徐... ②卢... III. ①碳/碳复合材料  
- 纳料材料 - 研究 IV. ①TB333.2

中国版本图书馆 CIP 数据核字 (2018) 第 254609 号  
-----

纳米相增强 C/C 复合材料的结构与性能

徐先锋 卢雪峰 著

---

责任编辑 牛 君  
助理编辑 赵永铭  
封面设计 何东琳设计工作室

---

出版发行 西南交通大学出版社  
(四川省成都市二环路北一段 111 号  
西南交通大学创新大厦 21 楼)

邮政编码 610031  
发行部电话 028-87600564 028-87600533  
官网 <http://www.xnjdcbs.com>  
印刷 成都蜀通印务有限责任公司

---

成品尺寸 185 mm × 260 mm  
印张 12  
字数 281 千  
版次 2018 年 11 月第 1 版  
印次 2018 年 11 月第 1 次  
定价 58.00 元  
书号 ISBN 978-7-5643-6571-4

图书如有印装质量问题 本社负责退换  
版权所有 盗版必究 举报电话: 028-87600562



# 前 言

随着 C/C 复合材料应用领域的拓展，更加苛刻的使用环境对其性能提出了更高的要求。为了提高 C/C 复合材料的综合性能或某些特殊性能，对其增强相碳纤维进行改性是必要且可行的。

本书系国家重点基础研究发展计划资助项目（2006CB600904）和国家自然科学基金资助项目（51165006）研究成果。结合作者近年的研究工作，本书的主要内容如下：

（1）研究碳纤维表面催化化学气相沉积（Catalytic Chemical Vapor Deposition, CCVD）原位生长炭纳米管/炭纳米纤维（CNT/CNF）或碳化硅纳米纤维（SiCNF）改性的方法及其影响因素。

在碳纤维表面电镀镍催化剂颗粒后，采用 CCVD 原位生长 CNT/CNF 或 SiCNF 的方法，研究 CNT/CNF 或 SiCNF 形态、分布和数量的影响因素，以期达到控制纳米纤维（NF）生长状态的目的，并探讨电镀镍催化剂原位生长纳米相的机制。

（2）研究碳纤维纳米改性对 C/C 复合材料结构和性能的影响。

在碳纤维无纬布上电镀镍后，CCVD 原位生长 CNT/CNF 或 SiCNF，制成纳米纤维和碳纤维复合预制体后，化学气相渗透（Chemical Vapor Infiltration, CVI）热解炭 PyC 增密得到密度相近的纳米纤维增强增韧的 C/C 复合材料，研究纳米纤维在 C/C 复合材料中对 PyC 基体的结构、石墨化度、碳纤维与 PyC 基体的界面结合状态和复合材料力学、导热、抗氧化、摩擦磨损等性能的影响。

本书既可以作为 C/C 复合材料相关行业人员的参考书籍，也可以作为复合材料专业本科生及硕士研究生的教材。

有不妥之处，欢迎各位同行、读者批评指正。

作 者

2018 年 8 月

# 目 录

|     |                          |    |
|-----|--------------------------|----|
| 1   | 综 述                      | 1  |
| 1.1 | C/C 复合材料                 | 1  |
| 1.2 | 碳纤维                      | 7  |
| 1.3 | 碳纤维表面改性方法                | 12 |
| 1.4 | 碳、碳化硅纳米材料                | 18 |
| 1.5 | 纳米纤维增强、增韧 C/C 复合材料       | 22 |
| 2   | 实验方案、材料和研究方法             | 24 |
| 2.1 | 实验方案                     | 24 |
| 2.2 | 实验材料                     | 25 |
| 2.3 | 试样处理及制备方法                | 26 |
| 2.4 | 分析测试方法                   | 31 |
| 3   | 碳纤维表面自生 CNT/CNF 的结构及形成机制 | 38 |
| 3.1 | 引 言                      | 38 |
| 3.2 | 实验过程                     | 38 |
| 3.3 | 镍催化剂的加载                  | 39 |
| 3.4 | CCVD 生长碳纳米的表征            | 43 |
| 3.5 | 镍催化剂对纳米炭形态的影响            | 48 |
| 3.6 | CCVD 工艺对自生 CNT/CNF 结构的影响 | 52 |
| 3.7 | CCVD 生长 CNT/CNF 的机制      | 56 |
| 3.8 | 本章小结                     | 58 |
| 4   | 自生 SiCNF 改性碳纤维及其影响因素     | 60 |
| 4.1 | 引 言                      | 60 |
| 4.2 | 实验过程                     | 60 |
| 4.3 | CCVD 生长 SiCNF 的表征        | 60 |
| 4.4 | 镍催化剂颗粒形态对 SiCNF 的影响      | 65 |
| 4.5 | 沉积工艺对 CCVD 生长 SiCNF 的影响  | 67 |
| 4.6 | 本章小结                     | 70 |

|     |                               |     |
|-----|-------------------------------|-----|
| 5   | 纳米相增强 C/C 复合材料的微观结构           | 71  |
| 5.1 | 引言                            | 71  |
| 5.2 | 实验过程                          | 71  |
| 5.3 | 微观形貌观察                        | 72  |
| 5.4 | 原位生长纳米纤维改性 C/C 复合材料的微观结构      | 80  |
| 5.5 | 纳米改性对 CVI PyC 结构的影响           | 88  |
| 5.6 | 纳米改性对 PyC 石墨化度的影响             | 91  |
| 5.7 | 碳纤维与基体之间界面层的形成机理              | 95  |
| 5.8 | 本章小结                          | 98  |
| 6   | 纳米相增强 C/C 复合材料的力学性能           | 100 |
| 6.1 | 引言                            | 100 |
| 6.2 | 纳米纤维改性 C/C 复合材料的力学性能          | 100 |
| 6.3 | 纳米纤维含量对 C/C 复合材料力学性能的影响       | 108 |
| 6.4 | 纳米纤维改性对 C/C 复合材料力学性能的影响机理     | 110 |
| 6.5 | 纳米纤维改性 C/C 复合材料的单层板结构模型       | 115 |
| 6.6 | 本章小结                          | 117 |
| 7   | 纳米相增强 C/C 复合材料的导热性能           | 118 |
| 7.1 | 引言                            | 118 |
| 7.2 | 原位生长纳米纤维改性 C/C 复合材料的导热性能      | 118 |
| 7.3 | 纳米纤维含量对 C/C 复合材料导热性能的影响       | 121 |
| 7.4 | 纳米纤维对 C/C 复合材料导热性能的影响机理       | 123 |
| 7.5 | 本章小结                          | 126 |
| 8   | 纳米相增强 C/C 复合材料的氧化性能           | 127 |
| 8.1 | 引言                            | 127 |
| 8.2 | 纳米纤维改性后碳纤维的 TG-DSC 分析         | 127 |
| 8.3 | 纳米纤维改性后 C/C 复合材料的非等温氧化行为及机理   | 129 |
| 8.4 | 纳米纤维改性 C/C 复合材料的等温氧化行为及氧化机理   | 131 |
| 8.5 | 纳米纤维含量对 C/C 复合材料氧化性能的影响       | 137 |
| 8.6 | 纳米纤维改性 C/C 复合材料的短时间氧化及其残余力学性能 | 139 |
| 8.7 | 本章小结                          | 143 |
| 9   | 纳米相增强 C/C 复合材料的摩擦磨损性能         | 145 |
| 9.1 | 引言                            | 145 |



|     |                               |     |
|-----|-------------------------------|-----|
| 9.2 | 纳米纤维改性 C/C 复合材料的基本摩擦磨损性能····· | 145 |
| 9.3 | 纳米纤维对 C/C 复合材料摩擦磨损机理的影响·····  | 152 |
| 9.4 | 纳米纤维改性 C/C 复合材料的制动摩擦磨损性能····· | 155 |
| 9.5 | 本章小结·····                     | 165 |
| 10  | 结 论·····                      | 166 |
|     | 参考文献·····                     | 169 |

# 1 综述

## 1.1 C/C 复合材料

### 1.1.1 概述

炭基复合材料是以碳纤维（织物）或碳化硅等陶瓷纤维（织物）为增强体，以炭为基体的复合材料的总称。其中应用最广泛的一类是碳纤维/炭基复合材料（C/C 复合材料）。

C/C 复合材料是以炭（或石墨）纤维为增强相，炭（或石墨）为基体，通过加工和炭化处理制成的全炭质复合材料。其中，增强相的炭（或石墨）纤维可以是短纤维或连续的长纤维，也可以是炭（或石墨）纤维编织物；基体炭一般为热解炭（Pyrogenation Carbon, PyC）、树脂炭或沥青炭。

作为炭基复合材料家族中的一员，C/C 复合材料在高温热处理之后，碳元素含量高于 99%，具有类似石墨的耐酸、碱和盐的化学稳定性；具有密度低（理论密度为  $2.2 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$ ）、高比强度和比模量、断裂韧性好；具有与生物体良好的相容性；具有高的热传导性、低的热膨胀系数；具有耐高温、抗腐蚀、抗热冲击性能和高温稳定性，在  $2000 \text{ }^\circ\text{C}$  时强度不仅不会降低，反而会略有增加；具有抗烧蚀性能良好、烧蚀均匀，可以短时间承受  $3300 \text{ }^\circ\text{C}$  的高温；具有耐摩擦磨损性能优异，摩擦系数小、性能稳定等优点。因而被广泛应用于航空航天和军事工业、交通、能源、信息和生物等领域。

例如，轻质高强的 C/C 复合材料在苛刻的环境下具有可靠的性能，能耐受超过  $3300 \text{ }^\circ\text{C}$  的温度，可将其用作固体火箭发动机喉衬、喷嘴和鼻锥等热结构材料；由于具有良好的摩擦磨损性能而用作飞机、汽车和高速火车的刹车材料；由于具有在高温下还能保持其强度的能力，而且具有可设计的高热导率，而将其应用于高端热保护系统中。

C/C 复合材料具备诸多优点而被广泛应用，这与碳纤维的结构和特性、基体炭的结构和特性以及碳纤维和基体炭的界面结合状态等因素密不可分，主要表现在：

（1）强度和模量。C/C 复合材料的强度和模量除取决于增强纤维本身的强度和模量外，还与增强纤维的方向、含量以及纤维与基体界面的结合程度有关，也取决于基体炭本身的结构和特性。研究表明，在平行纤维轴向方向上拉伸强度和模量高，在偏离纤维轴向方向上低。另外，光滑层（Slippery Layer, SL）基体炭的弯曲强度和层间剪切强度（Interlaminar Shearing Strength, ILSS）明显高于粗糙层（Rough Layer, RL）和 SL + RL 两种基体炭的弯曲强度和 ILSS。

（2）断裂韧性。C/C 复合材料在断裂时具备较好的断裂韧性，但通过纤维拉断、拔出和

诱导裂纹产生偏转等方式提高的断裂韧性强烈地依赖于纤维和炭基体的界面结合状态，当纤维和炭基体的界面呈弱结合状态时纤维被拔出，强结合状态时纤维被拉断，并有可能诱导裂纹产生偏转。

(3) 热传导性。C/C 复合材料的热传导性，随纤维和炭基体石墨化度  $R$  的提高而增大，随石墨微晶层平面大小  $La$  的增加而增加，并与碳纤维的排布方向有关，在平行纤维轴向的方向上 C/C 复合材料的热传导性好，在垂直纤维轴向的方向上 C/C 复合材料的热传导性差。

(4) 热膨胀系数。C/C 复合材料的热膨胀系数，随纤维和炭基体石墨化度的提高而增大，并与晶体的取向度有关，在平行石墨层片方向热膨胀系数比垂直石墨层片方向上热膨胀系数小。

(5) 摩擦磨损性能。C/C 复合材料的摩擦磨损性能主要和石墨化度及基体炭的结构有关，以粗糙层结构为主的热解基体炭有利于 C/C 复合材料获得优良的制动摩擦磨损性能，在各种刹车速度与刹车压力条件下均可保持高而稳定的摩擦系数，且耐磨性好。

(6) 密度和孔隙。C/C 复合材料的很多特性都是和密度密不可分的，譬如，弯曲强度和 ILSS 随密度增高而增大，且密度越高，强度增长越大；必须看到，孔隙也是 C/C 复合材料的重要特性之一，譬如，碳纤维的密度愈高，孔隙率愈低，热导率愈大；合适的孔隙形状、大小和数量，对保证其抗冲击性能和抗热震性是有利的。而密度和孔隙又主要是由纤维的原始表面状态、编织技术和致密化工艺决定的。

但同时必须注意到，随着科技的进步，C/C 复合材料的应用领域还在逐步扩大，其使用条件也将更加苛刻，为了获得高性能的碳纤维、优质结构的基体炭和良好的碳纤维/基体炭的结合界面，从而制备更高性能 C/C 复合材料，世界各国材料工作者正在进行以下研究工作：

① 改进碳纤维的生产制备工艺，研发更高性能的碳纤维；

② 对碳纤维进行改性处理，改善纤维自身的力学、热物理性能，更好的发挥纤维的增强增韧效果；

③ 改进碳纤维的编织技术，以此改善因纤维排布方向而带来的 C/C 复合材料力学和热物理性能的各向异性，并形成合适的孔隙结构；

④ 改进碳纤维预制体的致密化技术，以期得到合适结构的基体炭，形成合适的孔隙结构，获得高密度的 C/C 复合材料；

⑤ 改进 C/C 复合材料的高温石墨化和抗氧化涂层等后续处理工艺，提高热传导、摩擦磨损和抗氧化等特殊性能。

在这些方法中，对碳纤维进行表面改性处理，简单易行，方式灵活，是一种获得高性能 C/C 复合材料行之有效的方法。在 C/C 复合材料制备过程中，基体炭最初在碳纤维表面形核、生长，并形成结合界面，因此，碳纤维的表面状态直接影响基体炭最初在碳纤维表面沉积并形成界面的结合状态。通过表面改性的方法可以改善碳纤维的表面状态，诱导基体炭形核和生长，有可能形成良好的碳纤维/基体炭的结合界面和优质结构的基体炭。可见，通过对碳纤维进行表面改性，在改善其自身结构和性能的同时，可以改善 C/C 复合材料中纤维和基体的界面结合状态以及基体炭的结构，从而改善 C/C 复合材料的性能，可以制备出更具独特性能的 C/C 复合材料，有可能拓宽其应用领域。

### 1.1.2 C/C 复合材料的制备技术

C/C 复合材料的制备主要包括碳纤维的制备、预制体的制备和基体炭增密三个过程。预制体主要有短纤维毡和连续纤维编织体两种类型。短纤维毡是将随机取向的离散短纤维聚集在一起, 并使用相互平行的连续纤维束穿刺而成。连续纤维编织体则是由连续的碳纤维束按一定方式编制/针织而成。常用的编织体由各种层叠纤维布、2D 针织体、三向(3D)正交编织体等多种结构。预制体的编制方式影响其孔隙大小和分布, 从而影响随后的基体炭增密过程。

基体炭的增密主要有化学气相渗透法(Chemical Vapor Infiltration, CVI)和液相浸渍法(Liquid Phase Infiltration, LPI)两种。由于本书只涉及 CVI 法, 在此, 详细介绍 CVI 法。

CVI 工艺是一种在控制条件下向多孔预制体的内部空间进行沉积的工艺, 是化学气相沉积(Chemical Vapor Deposition, CVD)的一种特殊形式, 其本质是气-固表面多相化学反应。将具有特定形状的预制体置于专用的 CVI 炉中, 并通入烃类气体。通过扩散、流动等方式烃类气体进入预制体内部, 并在一定温度下发生热解反应, 在纤维表面生成热解炭。随着沉积时间的延长, 纤维表面的热解炭层越来越厚, 直到相邻碳纤维表面的热解炭层相互重叠, 形成连续相, 即炭基体。

CVI 致密化工艺的优点是工艺简单、增密的程度便于精确控制、所制备的 C/C 复合材料具有良好的综合性能; 通过调节 CVI 工艺参数, 可以获得满足各种性能要求的热解炭的结构, 从而获得不同结构和性能的 C/C 复合材料。但 CVI 致密工艺制备周期长, 存在密度不均匀的缺点。针对这些缺点, 目前, 各国研究者已经发展了多种 C/C 复合材料 CVI 致密化工艺。Bertrand 等人通过改进工艺和设备发明的脉冲热梯度 CVI 工艺制备 C/C 复合材料改善了密度随厚度变化的缺点, 获得了密度均匀、各向同性的热解炭。Tang 等人在压力为 9.5 kPa 时一个 CVI 周期内获得了密度为  $1.78 \text{ g/cm}^3$  的 C/C 复合材料。Rovillain 等人研究了快速蒸汽 CVI (膜沸腾技术) 制备 C/C 复合材料, 并认为化学反应和流体动力学的平衡将导致热解炭的结构差异。Wang 等人采用煤油为前驱体, 固定预制体上下面, 通过两个热源对上下两个面同时加热至  $1050^\circ\text{C}$  后保温, 制备了密度和结构均匀的大尺寸 C/C 复合材料, 进一步发展了快速蒸汽 CVI 法。Farhan 等人采用高导热炭纤维插入低导热的圆柱形针刺炭毡中形成热梯度, 在 67 小时沉积后制备了密度为  $1.778 \text{ g/cm}^3$  的 C/C 复合材料。Chen 等采用压力梯度 CVI 法制备了 C/C 复合材料, 通过分析分子在气相中的组成部分, 并观察碳沉积的微观结构, 推导出的热解炭沉积的化学过程。Zeng 等人采用微波辅助 CVI 法, 获得了  $0.063 \text{ g}/(\text{cm}^3 \cdot \text{h})$  的最高沉积速率以及  $1.84 \text{ g/cm}^3$  的 C/C 复合材料。Zhang 等人以液化石油气为碳源, 采用多物理场 CVI 工艺制备了 C/C 复合材料, 并以密度和石墨化为指标进行了参数优化。

除了开发新的 CVI 工艺以缩短制备时间, 许多学者还研究了 C/C 复合材料制备过程中温度、压力等工艺参数对沉积速率、沉积机理和热解炭结构等的影响, 以期获得最佳 CVI 参数。Zheng 等人在不同压力下制备了 C/C 复合材料, 研究了压力对渗透速率和热解炭结构的

影响,发现沉积速率随着压力的增大而增加,但在最终沉积时,沉积速率随着压力的增大而减小从而导致了最终密度的降低;并且在低于 1 kPa 时,沉积的热解炭为粗糙层热解炭;在 3 ~ 10 kPa 时获得了各向同性层;而高于 10 kPa 时则获得了光滑层结构的热解炭。Wu 等人研究了温度对 C/C 复合材料沉积速率和沉积机理的影响,发现温度从 950 °C 升高到 1 250 °C,沉积速率也从 5.81 g/min 增加到 21.32 g/min;致密动力学依赖于沉积温度以及化学反应和扩散之间的竞争,扩散机理从体积扩散转化为怒森 (Knudsen) 扩散。

此外,采用计算机仿真模拟 CVI 工艺来控制沉积速率以及热解炭的结构也是近来的研究热点。Li 等人建立了以甲烷为碳源、采用 CVI 工艺制备 C/C 复合材料的二维暂态仿真模型和计算机代码,并通过不同碳纤维含量的预制体的致密过程验证了该模型。Langhoff 等人将 CVI 工艺看成一个移动边界问题来确定热解炭层在时间和空间上的演变,从实际几何出发,发展了一维单孔隙模型,形成了以气相物种的浓度和圆柱孔内碳层的高度为偏微分方程的非线性耦合系统,实现了在预制体内孔隙被完全渗透时的沉积条件和几何模型的识别,并准确预测了低压时 CVI 反应。Guan 等人考虑气体在平行和垂直纤维束的扩散不同,建立了一个综合稳态扩散方程和非保守的水平集方法 (The Non-Conservative Level Set Method) 的二维模型,模拟了纤维束横截面内的孔隙演化。

### 1.1.3 C/C 复合材料的结构

C/C 复合材料作为炭材料家族的一员,具有炭材料所独有的结构可设计性。碳元素的外层电子结构为  $2s^2 2p^2$ ,两个碳原子之间可以形成  $sp$  杂化、 $sp^2$  杂化、 $sp^3$  杂化,从而存在多种形式炭,如金刚石、石墨、卡宾以及各种过渡状态的乱层结构炭。基于碳原子独特的电子排布,每一组元的状态都可由炭向石墨结构变化从而导致 C/C 复合材料的结构非常复杂。另一方面,C/C 复合材料作为一种纺织结构复合材料,具有复合材料所具有的结构可设计性。根据不同的使用要求,可以通过选择预制体的编制方式以及基体炭的制备方法来自来调节 C/C 复合材料的结构,从而调节其性能。

碳元素的结构复杂性和材料制备方法的多样性导致 C/C 复合材料中的碳纤维和基体炭的结构非常复杂。此外,预制体编制方式将导致 C/C 复合材料中孔隙结构变化,进一步影响基体炭的结构。目前,对 C/C 复合材料结构的研究主要集中在碳纤维的结构、热解炭的结构及孔隙结构。在其他条件相近的条件下,对 C/C 复合材料性能影响最大的是碳纤维的结构、基体炭的结构和碳纤维与基体炭的界面结构,碳纤维的结构将在 1.2 节中介绍,以下主要介绍基体炭的结构和碳纤维与基体炭的界面结构。

#### 1. 基体炭的结构

按照增密方式不同,基体炭主要有树脂炭、沥青炭和热解炭 (PyC) 三种。其中 CVI 热解炭由烃类气体采用法在预制体内碳纤维表面热解沉积而得。通常热解炭为乱层石墨结构。

根据 C/C 复合材料中热解炭在偏光显微镜下的形貌，将热解炭分为三种基体类型，即粗糙层（Rough Lamina, RL）、光滑层（Smooth Lamina, SL）和各向同性（Isotropic, ISO）结构。不同结构的热解炭由于密度、表观微晶尺寸及择优取向的不同而具有不同的性能，如表 1-1 所示。

表 1-1 三种基体结构热解炭的物理性能

| 结构类型  | 颜色    | 硬度 | 石墨化 | 密度 / (g/cm <sup>3</sup> ) | 结构参数/nm                    |                       |
|-------|-------|----|-----|---------------------------|----------------------------|-----------------------|
|       |       |    |     |                           | $d_{002}$                  | $L_c$                 |
| 光滑层   | 暗淡、灰色 | 较软 | 较易  | $1.95 \pm 0.05$           | 0.340 ~ 0.344<br>平均 0.341  | 9.5 ~ 16.5<br>平均 12.5 |
| 粗糙层   | 光泽、银色 | 软  | 最易  | $2.12 \pm 0.01$           | 平均: 0.0337                 | 平均: 38.5              |
| 各向同性层 | 暗, 黑  | 最硬 | 不易  | $1.66 \pm 0.02$           | 0.341 ~ 0.344<br>平均: 0.343 | 7 ~ 11<br>平均: 9       |

## 2. C/C 复合材料的界面结构

在 C/C 复合材料中存在不同层次的界面：纤维与基体炭的界面、基体中不同微结构之间的界面、纤维束与基体炭间的束界面等。其中，纤维与基体的界面是一种非常重要的界面，其结合强度的高低直接影响到纤维与基体炭之间的应力传递，进而影响整个复合材料的综合性能。

C/C 复合材料中，不同纤维/基体的界面和基体之间的界面取决于基体炭的类型。这些界面又可分为：① 碳纤维与沉积炭之间的界面；② 沉积炭与树脂炭或沥青炭之间的界面；③ 碳纤维与沥青炭或树脂炭之间的界面；④ 沥青炭与树脂炭之间的界面。受工艺过程和热处理温度的影响，基体中石墨层片相对于纤维轴向的排列存在四种可能的取向，如图 1-1 所示。从图 1-1 (a) 到 (d) 分别是基体炭层面平行于纤维轴向、基体炭层面垂直于纤维轴向、基体炭层以纤维为中心形成同心圆结构和基体炭为各向同性结构。沥青炭与碳纤维之间的界面结合主要为图 1-1 (b) 和 (c) 的层片状结构，热解炭与碳纤维之间的界面则以图 1-1 (c) 和 (d) 所示的结构为主，而树脂炭的取向则是四者兼而有之。

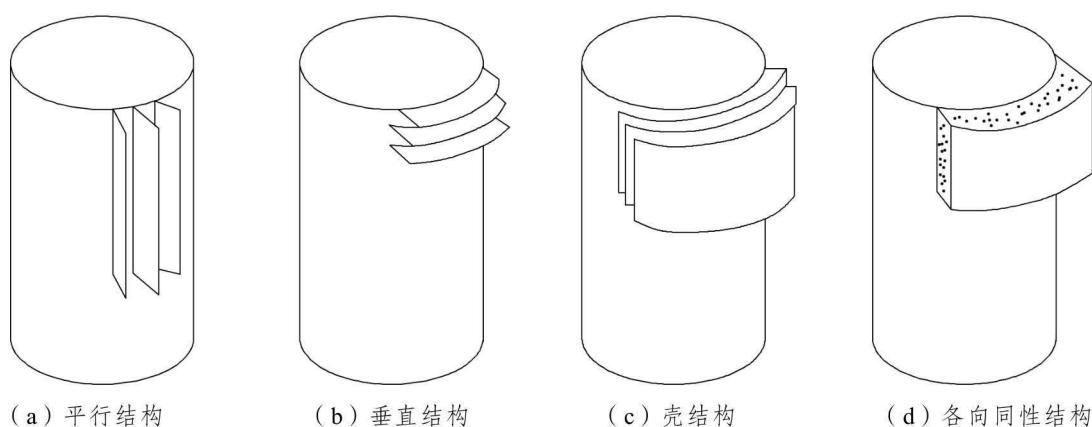


图 1-1 基体炭与碳纤维的界面结合形式



对同一种基体炭，由于炭的结构多样性以及碳纤维的排列取向、体积分数、预制体结构、制备工艺等的影响，C/C 复合材料中的纤维与基体炭的纤维界面，也会不同。图 1-2 所示为碳纤维与热解炭之间的界面，由于制备工艺的影响，碳纤维与热解炭之间的界面仍存在多种形式，如渐变型[见图 1-2 (a)]、突变型[见图 1-2 (b)]和无序型[见图 1-2 (c)]等。这种碳纤维与热解炭之间的界面差异，导致 C/C 复合材料的性能各异，因而对其研究具有极大的复杂性。

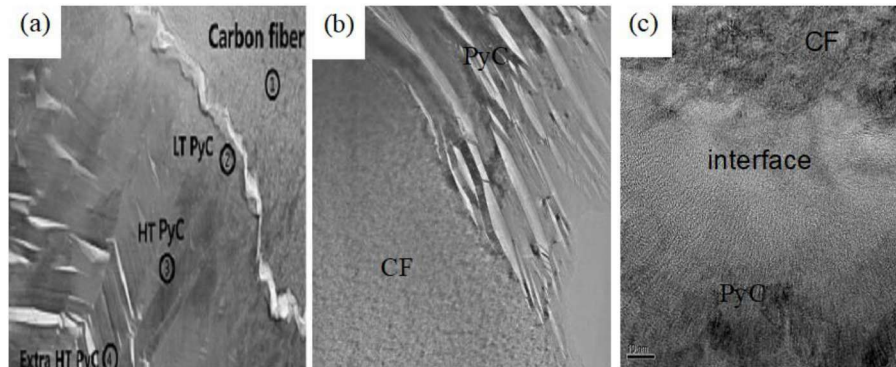


图 1-2 热解炭与碳纤维的界面 TEM 形貌  
(a) 渐变型界面；(b) 突变型界面；(c) 无序型界面

种类多且结构复杂的界面直接影响着 C/C 复合材料的性能。首先，碳纤维在 C/C 复合材料中起主要作用，提供复合材料的刚度和强度；炭基体起配合作用，支持和固定纤维材料，传递纤维间的载荷、保护纤维等。而界面则起着在碳纤维与基体炭之间传递载荷的作用。过强的界面结合力会使材料发生灾难性的脆性破坏；过弱的界面结合力会影响载荷的有效传递。其次，C/C 复合材料在 400 °C 以上开始氧化，而且 C/C 复合材料的氧化是从碳纤维与基体炭之间的界面开始的，界面的化学活性直接影响 C/C 复合材料在高温下的使用性能。再次，C/C 复合材料的导热等性能都受到碳纤维与基体炭的界面的影响。因此，改善碳纤维与基体炭之间的界面有利于 C/C 复合材料性能的提高。针对不同的界面，可以采用不同的方法。例如，通过快速沉积等一步制备法可以减少基体中不同微结构之间的基体界面；通过预制体的结构设计可以优化纤维束与基体炭之间的束界面；通过界面改性则可以改善碳纤维与基体炭之间的界面。

#### 1.1.4 C/C 复合材料的性能

C/C 复合材料具有优异的物理性能、力学性能和摩擦性能等，具体表现为：

(1) 质量轻，其密度在 1.65 ~ 2.0 g/cm<sup>3</sup>，仅为钢的四分之一。通过控制碳纤维的密度、基体炭的密度以及孔隙度的大小可以控制 C/C 复合材料的密度，从而影响 C/C 复合材料的其他性能。

(2) 力学性能极好。C/C 复合材料的力学性能与碳纤维的类型、方向、含量、基体炭的结构以及碳纤维与基体炭之间的界面结合强度有关。一般的 C/C 复合材料的拉伸强度为 270 MPa, 弹性模量大于 69 GPa。此外, 随着温度的升高, C/C 复合材料的力学性能不仅不降反升 (2 200 °C 以前), 是目前唯一能在 2 200 °C 以上保持高温强度的工程结构材料。

(3) 耐烧蚀性能良好。C/C 复合材料可承受 3 000 °C 的高温, 且烧蚀均匀, 可用于短时间的烧蚀环境, 已成功用于火箭发动机喷管、喉衬、燃烧室。采用 C/C 复合材料制作的喉衬、扩张段、延伸出口锥, 具有极低的烧蚀率和良好的烧蚀轮廓, 提高喷管效率 1% ~ 3%, 大大提高了近程导弹 (Short Range Missile, SRM) 的比冲。在再入环境时, 飞行器头部受到强激波, 对头部产生很大的压力, 其最苛刻部位温度可达 2 760 °C, 使用 C/C 复合材料作头锥能使实际流入飞行器的能量仅为整个热量 1% ~ 10%。

三维编织 C/C 复合材料在石墨化后的热导性能可以满足弹头再入时的热冲击要求, 并能防止弹头鼻锥因热应力过大而引起整体破坏; 同时, 其较轻的质量可提高导弹弹头射程, 已在很多战略导弹弹头上得到应用。

(4) 优异的摩擦磨损性能。C/C 复合材料的摩擦特性好, 摩擦系数稳定, 并可在 0.2 ~ 0.45 范围内调整; 承载水平高, 过载能力强, 高温下不会熔化, 也不会发生粘接现象; 使用寿命长, 在同等条件下的磨损量约为粉末冶金刹车材料的 1/3 ~ 1/7。目前, 一半以上的 C/C 复合材料用做飞机刹车装置。法国欧洲动力、碳工业等公司已经批量生产 C/C 复合材料刹车片, 英国邓禄普公司也已大量生产 C/C 复合材料刹车片, 用于赛车、火车和战斗机的刹车材料。此外, C/C 复合材料还可用作减摩材料, 例如密封材料、电刷材料等。

(5) 热容量大、抗热震性能好。C/C 复合材料具有良好的导热性能, 其导热率随石墨化度的提高而增大, 因而已广泛用作导热、隔热材料。采用 C/C 复合材料制造的真空发热体, 其使用寿命可高于石墨发热体的 10 倍以上; 采用 C/C 复合材料制造的电路板、电脑散热器等, 使电子器件运行过程中产生的热量及时散发, 有效地防止了因过热而导致电子元器件失效。C/C 复合材料还常用作保温毡、隔热瓦等隔热材料。

目前, 我国对 C/C 复合材料的研究和开发主要集中在航天、航空等高新技术领域, 较少涉足民用高性能、低成本 C/C 复合材料的研究。目前整体研究还停留在追求材料的宏观性能, 对材料组织结构和性能可控性、可调性等基础研究还相当薄弱, 难以满足国民经济发展对高性能 C/C 复合材料的需求。

## 1.2 碳纤维

### 1.2.1 碳纤维概述

用作 C/C 复合材料增强相的碳纤维是一种含碳量占 90wt% 以上的纤维状炭材料, 是一种

理想的结构材料和功能材料。碳纤维呈黑色，坚硬，具有强度高、重量轻等特点，是一种力学性能优异的新材料，其主要性能如下：

#### 1. 力学性能

碳纤维的强度高，模量大，由于密度小所以具有较高的比强度和很高的比模量。但是它的脆性较大，抗冲击性差。它的破坏方式属脆性破坏，在拉断前没有明显的塑性变形。但随着制备工艺的提高其缺陷减少，各项性能指标有了相应的提高。

#### 2. 物理性能

(1) 热物理性能。碳纤维的耐高低温性能好，在隔绝空气的条件下，温度高于 1 500 °C 时，强度才开始下降；即使在液氮温度下也不会脆化。碳纤维不仅热导率高，而且密度小，因此比热导率更高；碳纤维的热膨胀系数小于金属材料。

(2) 表面活性。碳纤维的表面活性低，导致与基体炭形成弱的界面结合层，黏结力较差，所以 C/C 复合材料的 ILSS 较低。另外，石墨化程度越高，碳纤维的表面活性越差，用于制备 C/C 复合材料的石墨纤维，一般需经表面处理来提高其表面活性。

#### 3. 化学性能

(1) 氧化性。碳纤维在空气中，200 ~ 290 °C 就开始发生氧化反应，当温度高于 400 °C 时，出现明显的氧化，氧化物以 CO，CO<sub>2</sub> 的形式从表面散失，所以它在氧化性气氛中的耐热性差。碳纤维的抗氧化性能和石墨化度有关，石墨化度越高，抗氧化性能越好。

(2) 耐腐蚀性。一般的酸碱对它的作用很小。其耐水性也好，不易发生水解反应。

#### 4. 其他性能

摩擦系数小，具有自润滑性；通过 $\pi$ 电子的定向流动而呈现出导电性；受石墨结构影响呈现出显著各向异性的抗磁性，等等。

### 1.2.2 碳纤维的发展与应用

100 多年前，爱迪生从天然竹子和纤维素纤维制成了碳纤维，并将其用作电灯丝。而真正有使用价值并工业化生产碳纤维则是始于 20 世纪 50 年代。第二次世界大战后，随着冷战和新一代军备竞赛开始，航空和军事工业等尖端技术得到迅猛发展，人们寻求具有高比强度、高比模量和耐烧蚀等特性的新材料，为此，发达国家开始对碳纤维进行研究。1959 年，美国联合碳化公司以黏胶纤维为原丝制成黏胶基碳纤维 (Rayon-based CF)；1962 年，日本炭素公司实现低模量聚丙烯腈基碳纤维 (PAN-based CF) 的工业化生产；1963 年，英国航空材料研究所开发出高模量的 PAN-based CF；1965 年，日本群馬大学试制成功以沥青为原料的沥青基碳纤维 (Pitch-based CF)；1970 年，日本吴羽化学公司实现 Pitch-based CF 的工业化生产；