



国家出版基金项目
NATIONAL PUBLICATION FOUNDATION

有色金属 理论与技术前沿丛书
SERIES OF THEORETICAL AND TECHNOLOGICAL FRONTIERS OF
NONFERROUS METALS

高性能炭/炭复合材料的 制备、结构与应用

FABRICATION, STRUCTURE AND APPLICATION OF
HIGH-PERFORMANCE CARBON/CARBON COMPOSITES

黄启忠 等著
Huang Qizhong



中南大学出版社
www.csupress.com.cn



中国有色集团



国家出版基金项目

NATIONAL PUBLICATION FOUNDATION

有色金属理论与技术前沿丛书

高性能炭/炭复合材料的 制备、结构与应用

FABRICATION, STRUCTURE AND APPLICATION OF
HIGH-PERFORMANCE CARBON/CARBON COMPOSITES

黄启忠 等著

Huang Qizhong



中南大学出版社

www.csupress.com.cn



中国有色集团

图书在版编目(CIP)数据

高性能炭/炭复合材料的制备、结构与应用/黄启忠等著. —长沙:
中南大学出版社, 2010
ISBN 978-7-5487-0177-4

I. 高... II. 黄... III. 炭素材料 IV. TM242

中国版本图书馆 CIP 数据核字(2010)第 263233 号

高性能炭/炭复合材料的制备、结构与应用

黄启忠 等著

责任编辑 谭平 史海燕

责任印制 周颖

出版发行 中南大学出版社

社址:长沙市麓山南路

邮编:410083

发行科电话:0731-88876770

传真:0731-88710482

印 装 湖南地图出版社印刷厂

开 本 720×1000 B5 印张 49.75 字数 968 千字

版 次 2010年12月第1版 2010年12月第1次印刷

书 号 ISBN 978-7-5487-0177-4

定 价 185.00 元

图书出现印装问题,请与经销商调换

作者简介

About the Author

黄启忠，教授、博士生导师，中南大学粉末冶金研究院副院长，教育部新型飞行器联合研究中心副主任兼轻质耐高温材料分中心主任，湖南省芙蓉学者特聘教授，浙江大学兼职教授，《新型炭材料》《炭素技术》《炭素》《高科技纤维与应用》杂志编委，中国科学院炭材料重点实验室学术委员，中国电工技术学会炭-石墨材料专业委员会委员，中国金属学会炭素分会委员，湖南省航空学会理事。

1962年12月出生，1982年本科毕业于湖南大学，1985年硕士毕业于中国科学院金属研究所，1993年博士毕业于湖南大学，1996年博士后于中南大学出站，先后在湖南大学和中南大学工作，长期从事炭材料和炭/炭复合材料的研究与开发工作。在国内外发表论文200余篇，其中100多篇被SCI、EI收录，申请发明专利11项，取得发明专利8项，获得国家技术发明一等奖等7项科技成果奖励和教育部通用汽车中国高校汽车领域创新人才奖，获“全国2010年军工能力建设先进个人”，“湖南省国防科技创新先进个人”等荣誉称号。主持完成的项目有国家973项目、国家863项目、国家自然科学基金等十多项课题。技术总负责的国家重点工业性实验项目“炭/炭复合材料航空刹车副的研制和开发”取得了良好的业绩，使我国成为第四个能生产炭/炭复合材料航空刹车副的国家。目前领导的课题组在炭/炭复合材料方面承担了国家重大科技工程、国家973计划、国家863计划、国家支撑计划、国防基础科研计划“十二五”重点项目、国家自然科学基金、国家军品配套项目等十多项国家级课题，均进展良好。

学术委员会

Academic Committee

国家出版基金项目
有色金属理论与技术前沿丛书

主任

王淀佐 中国科学院院士 中国工程院院士

委员 (按姓氏笔画排序)

于润沧	中国工程院院士	古德生	中国工程院院士
左铁镛	中国工程院院士	刘业翔	中国工程院院士
刘宝琛	中国工程院院士	孙传尧	中国工程院院士
李东英	中国工程院院士	邱定蕃	中国工程院院士
何季麟	中国工程院院士	何继善	中国工程院院士
余永富	中国工程院院士	汪旭光	中国工程院院士
张文海	中国工程院院士	张国成	中国工程院院士
张懿	中国工程院院士	陈景	中国工程院院士
金展鹏	中国科学院院士	周克崧	中国工程院院士
周廉	中国工程院院士	钟掘	中国工程院院士
黄伯云	中国工程院院士	黄培云	中国工程院院士
屠海令	中国工程院院士	曾苏民	中国工程院院士
戴永年	中国工程院院士		

编辑出版委员会

Editorial and Publishing Committee

国家出版基金项目
有色金属理论与技术前沿丛书

主任

罗 涛(教授级高工 中国有色矿业集团有限公司总经理)

副主任

邱冠周(教授 国家“973”项目首席科学家)

田红旗(教授 中南大学副校长)

尹飞舟(编审 湖南省新闻出版局副局长)

张 麟(教授级高工 大冶有色金属集团控股有限公司董事长)

执行副主任

王海东(教授 中南大学出版社社长)

委员

苏仁进 文援朝 李昌佳 彭超群 陈灿华

胡业民 刘 辉 谭 平 张 曦 周 颖

汪宜晔 易建国 李海亮

总序

Preface

当今有色金属已成为决定一个国家经济、科学技术、国防建设等发展的重要物质基础，是提升国家综合实力和保障国家安全的关键性战略资源。作为有色金属生产第一大国，我国在有色金属研究领域，特别是在复杂低品位有色金属资源的开发与利用上取得了长足进展。

我国有色金属工业近 30 年来发展迅速，产量连年来居世界首位，有色金属科技在国民经济建设和现代化国防建设中发挥着越来越重要的作用。与此同时，有色金属资源短缺与国民经济发展需求之间的矛盾也日益突出，对国外资源的依赖程度逐年增加，严重影响我国国民经济的健康发展。

随着经济的发展，已探明的优质矿产资源接近枯竭，不仅使我国面临有色金属材料总量供应严重短缺的危机，而且因为“难探、难采、难选、难冶”的复杂低品位矿石资源或二次资源逐步成为主体原料后，对传统的地质、采矿、选矿、冶金、材料、加工、环境等科学技术提出了巨大挑战。资源的低质化将会使我国有色金属工业及相关产业面临生存竞争的危机。我国有色金属工业的发展迫切需要适应我国资源特点的新理论、新技术。系统完整、水平领先和相互融合有色金属科技图书的出版，对于提高我国有色金属工业的自主创新能力，促进高效、低耗、无污染、综合利用有色金属资源的新理论与新技术的应用，确保我国有色金属产业的可持续发展，具有重大的推动作用。

作为国家出版基金资助的国家重大出版项目，《有色金属理论与技术前沿丛书》计划出版 100 种图书，涵盖材料、冶金、矿业、地学和机电等学科。丛书的作者荟萃了有色金属研究领域的院士、国家重大科研计划项目的首席科学家、长江学者特聘教授、国家杰出青年科学基金获得者、全国优秀博士论文奖获得者、国家重大人才计划入选者、有色金属大型研究院所及骨干企

业的顶尖专家。

国家出版基金由国家设立，用于鼓励和支持优秀公益性出版项目，代表我国学术出版的最高水平。《有色金属理论与技术前沿丛书》瞄准有色金属研究发展前沿，把握国内外有色金属学科的最新动态，全面、及时、准确地反映有色金属科学与工程方面的新理论、新技术和新应用，发掘与采集极富价值的研究成果，具有很高的学术价值。

中南大学出版社长期倾力服务有色金属的图书出版，在《有色金属理论与技术前沿丛书》的策划与出版过程中做了大量极富成效的工作，大力推动了我国有色金属行业优秀科技著作的出版，对高等院校、科研院所及大中型企业的有色金属学科人才培养具有直接而重大的促进作用。

王淀佐

2010年12月

炭材料是一种既古老又年轻、既普通又神奇的材料，炭/炭复合材料作为其中的典型代表，由于其优良的性能引起了国内外科学研究者的高度重视，促进了炭/炭复合材料的快速发展。近年来，炭/炭复合材料的基础研究和应用研究都取得了长足的进展；其应用领域也从航天、航空向能源、核工业、冶金、交通、机械、医疗等领域扩展，这使得炭/炭复合材料在国民经济中占有重要的地位，同时也对炭/炭复合材料的制备、结构、性能提出了越来越高的要求。

中南大学长期致力于炭/炭复合材料的教学、研究和开发工作，在原材料、制备工艺、性能测试分析、应用等方面都取得了丰硕的成果。黄启忠教授和研究团队团结协作，努力创新，近年来，在炭/炭复合材料方面承担了国家重大科技工程、国家973计划、国家863计划、国家支撑计划、国防基础科研计划“十二五”重点项目、国家自然科学基金、国家军品配套项目等多项课题，取得了不少有原创性的研究成果。

首先，提出了一些制备炭/炭复合材料相关的新型方法和相应的成炭机理。(1)在碳纤维的编制方面，提出了采用全碳纤维编制，改变了预氧丝编织对制品的影响；(2)提出了电磁场诱导沉积机理以及组合碳源协同快速CVI增密炭/炭复合材料的方法和模型；(3)发明了制备新型微纳米炭材料的无机反应新体系；(4)针对特殊用途提出了高效实用的炭/炭-陶复合体系和复合方法。

其次，在研究过程中发现了一些炭的新结构。(1)在CVI制备炭/炭复合材料中得到了高织构、中空的点状结构热解炭；(2)利用无机体系制备出微纳米碳管、炭绒球、空心炭微球等系列新型炭结构；(3)对电磁场作用下化学气相沉积的各向同性热解炭块体材料进行了表征和研究；(4)表征了炭/炭复合材料石墨化对性能间相互关系的作用。

再次，致力于拓展炭/炭复合材料新的研究领域，开发新的应用领域。(1)耐烧蚀炭/炭-陶复合材料的研究取得一定的进展；(2)研究了炭/炭复合材料在湿式摩擦方面的应用；(3)燃料电池用炭纸完全满足用户需求。

《高性能炭/炭复合材料的制备、结构与应用》一书是黄启忠教授和研究团队近年来研究工作的总结，包含了多篇博士论文、硕士论文以及发表的一系列相关研究论文的工作。我将此书推荐给大家，希望能对该领域的研究人员有所帮助。

希望作者及研究团队继续努力，不断创新，作出更多的成绩；也衷心希望我国炭材料的研究、开发、应用工作更上一层楼，取得更大的成就。

中国工程院院士
中国材料研究学会理事长

董伯云

2010年12月

前言

Foreword

近年来,炭/炭复合材料由于其优异的性能引起了炭材料领域科技工作者的广泛兴趣,促进了炭/炭复合材料研究的快速发展,也获得了大量新颖的成果;其应用领域从航天、航空向能源、冶金、交通、机械、核工业、医疗等领域扩展,不同领域对炭/炭复合材料的制备速度、成本、结构、功能提出了不同的要求。作者及其研究团队长期从事炭/炭复合材料的研究、教学和生产方面的工作,在所从事的领域力求做到有所创新,希望对推动炭/炭复合材料的研、学、产等方面的长远发展有所贡献。

自2004年作者等人获得“高性能炭/炭航空制动材料的制备技术”国家技术发明一等奖后,作者及其研究团队在炭/炭复合材料方面承担了国家973课题“快速CVI过程特征及碳原子排列机理(2006CB600901)”、“高性能C/C复合材料高效增密与过程控制(2011CB605801)”、国家863重大项目课题“国产燃料电池用炭纸生产应用技术研究(2006AA11A136)”、“燃料电池用炭纸制备与批量生产技术研究(2008AA11A105-1)”、“燃料电池用炭纸小批量生产技术研究(2008AA11A106-1)”、国家重大科学专项课题、国防基础科研计划“十二五”重点项目、国家支撑项目课题、国家自然科学基金、国家军品配套项目等研究课题。这些基础研究和应用研究取得了大量成果,成就了多篇博士论文、硕士论文以及发表的一系列相关研究论文,水到渠成,顺理成章构成了此书,本书就是这些研究工作的部分总结。

本书主要内容包括:碳纤维的编织、化学气相沉积、浸渍/炭化、石墨化等高性能炭/炭复合材料的制备技术;耐烧蚀炭/炭复合材料、燃料电池炭纸、炭/炭摩擦材料等应用方面的最新成果;点状热解炭、微纳米碳球、各向同性炭等新型炭结构的制备等。书中提出了一些制备炭/炭复合材料的新型方法和相应的成炭机理;发现了一些炭的新结构,丰富了热解炭的种类;拓展了炭/炭复合材料新的研究领域,开发了新的应用领域。

本书是在黄启忠教授的组织下完成的，每个章节均由研究者执笔，第1章由黄启忠执笔，第2章由陈建勋、王秀飞执笔，第3章由张明瑜、谢志勇、谭瑞轩、黄启忠执笔，第4章由巩前明、黄启忠执笔，第5章由张福勤、黄启忠执笔，第6章由杨鑫、苏哲安、黄启忠执笔，第7章由谢志勇、黄启忠执笔，第8章由王秀飞、黄启忠执笔，第9章由尹彩流、黄启忠执笔，最后由黄启忠修改定稿。参加本书研究工作的还有谢永贵、刘立海、刘兴昉、邹艳红、常新、周乐平、金谷音、张敏、李建立、李建清、郭俊、樊哲琼、刘春轩、殷腾、黄东、房啸、高克文、涂川俊等人。

中南大学校长、中国工程院院士黄伯云教授对书中的研究工作给予了长期指导和大力支持，他的远见卓识和严谨的治学态度使著者受益匪浅，黄院士还在百忙中为本书作序，在此表示深深的谢意！

本书的出版得到了国家973计划课题、国家863计划重大专项课题、国家出版基金项目的资助，本书还被列入国家“十一五”重点图书出版规划、湖南省“十一五”重点图书出版规划，并得到了中南大学出版社的大力支持，责任编辑谭平、史海燕付出了艰辛的劳动，在此一并表示衷心的感谢！

由于著者水平有限，书中难免存在不足之处，恳请读者批评指正。

著者
2010年12月

第1章 概论	1
1.1 炭材料——人类文明的标志	1
1.2 碳的同素异构体	4
1.3 炭/炭复合材料的优良性能	5
1.4 炭/炭复合材料的研究必要性	7
参考文献	10
第2章 碳纤维及其预制体	12
2.1 碳纤维的种类与制造过程	12
2.1.1 聚丙烯腈基碳纤维	13
2.1.2 沥青基碳纤维	15
2.1.3 黏胶基碳纤维	16
2.2 碳纤维预制体的种类及编制过程	16
2.2.1 飞机炭刹车盘碳纤维预制体的制造	17
2.2.2 国内炭刹车预制体的制备技术	22
2.2.3 几种主要的炭/炭复合材料预制体	24
参考文献	32
第3章 炭/炭复合材料的化学气相沉积与结构	33
3.1 炭/炭复合材料的制备方法	33
3.1.1 炭/炭复合材料的制备技术	33
3.1.2 多元物理场 CVI 制备炭/炭复合材料	38
3.2 炭/炭复合材料的微观结构	42
3.2.1 炭/炭复合材料的微观结构	42
3.2.2 炭/炭复合材料的石墨化	47
3.2.3 多元物理场 CVI 制备炭/炭复合材料的微观结构	49

2 / 高性能炭/炭复合材料的制备、结构与应用

3.2.4	特殊结构的热解炭	72
3.2.5	各向同性热解炭	78
3.2.6	各向同性炭工艺参数研究	90
3.2.7	金相观察	100
3.2.8	SEM 分析	101
3.2.9	TEM 分析	104
3.2.10	小结	108
3.3	化学气相渗透的工艺参数	109
3.3.1	化学气相渗透的工艺参数	109
3.3.2	多元物理场 CVI 的工艺参数研究	116
3.3.3	微正压 ICVI 增密炭/炭复合材料工艺的研究	167
3.3.4	微正压 ICVI 工艺对热解炭结构的影响	182
3.3.5	微正压 CVI 制备炭/炭复合材料的力学性能	190
3.4	热解炭的 CVI 理论	195
3.4.1	热解炭的沉积机理	195
3.4.2	多元物理场 CVI 热解炭的过程分析	196
3.4.3	多元物理场 CVI 热解炭的沉积机理	226
3.5	炭/炭复合材料的性能与表征	243
3.5.1	炭/炭复合材料性能	243
3.5.2	多元物理场 CVI 制备炭/炭复合材料的性能	249
	参考文献	263
第 4 章	炭/炭复合材料的液相浸渍/炭化与结构	279
4.1	炭/炭复合材料的液相浸渍现状	279
4.1.1	浸渍剂的选择	280
4.1.2	树脂浸渍/炭化工艺	289
4.1.3	沥青浸渍/炭化工艺	291
4.2	炭质中间相及沥青炭化机理	293
4.3	液相浸渍/炭化设备	300
4.4	液相浸渍/炭化工艺制度选择	301
4.4.1	沥青浸渍/炭化工艺制度	301
4.4.2	树脂浸渍/固化/炭化工艺制度	303
4.5	液相浸渍用原料的检测与分析	304
4.6	液相浸渍法原料的选定及性能研究	305
4.6.1	树脂浸渍剂的性能研究	305

4.6.2	沥青浸渍剂的性能研究	310
4.6.3	液相浸渍工艺过程中添加剂的选定	321
4.7	沥青及树脂炭化研究	322
4.7.1	树脂炭化研究	322
4.7.2	沥青炭化研究	323
4.8	液相浸渍/炭化补充增密复合工艺研究	328
4.8.1	纯沥青浸渍增密工艺研究	328
4.8.2	“CVD 预增密 + 沥青浸渍补充增密”复合工艺研究	331
4.8.3	树脂浸渍/炭化补充增密研究	338
4.9	液相浸渍/炭化增密效率的影响因素分析	340
4.9.1	炭/炭复合材料预增密工艺的影响	340
4.9.2	浸渍剂的理化性质的影响	342
4.9.3	工艺条件的影响	343
4.9.4	中间热处理及其他影响因素	346
4.10	液相浸渍补充增密炭/炭复合材料的石墨化性研究	347
4.10.1	沥青炭和树脂炭的可石墨化研究	347
4.10.2	沥青浸渍补充增密的国外样品的可石墨化性分析	353
4.10.3	自制浸渍沥青补充增密样品的可石墨化性研究	356
4.10.4	浸渍呋喃树脂补充增密样的可石墨化性分析	360
	参考文献	363
第 5 章 炭/炭复合材料石墨化研究		370
5.1	炭/炭复合材料石墨化机理	370
5.1.1	炭材料的石墨化机理	370
5.1.2	炭/炭复合材料中碳纤维/热解炭界面应力石墨化	373
5.1.3	炭/炭复合材料摩擦面应力石墨化	380
5.2	炭/炭复合材料石墨化调质	387
5.2.1	石墨化对炭/炭复合材料力学性能的影响	387
5.2.2	石墨化对炭/炭复合材料导电性能的影响	394
5.2.3	石墨化对炭/炭复合材料导热性能的影响	399
5.3	炭/炭复合材料石墨化表征	404
5.3.1	炭/炭复合材料石墨化度的 XRD 表征	404
5.3.2	炭/炭复合材料石墨化度的拉曼光谱表征	412
	参考文献	417

第 6 章 抗氧化耐烧蚀炭/炭复合材料的制备及性能研究	423
6.1 抗氧化炭/炭复合材料概述	423
6.2 炭材料抗氧化涂层技术研究	424
6.2.1 炭材料的氧化及抗氧化防护方法	424
6.2.2 抗氧化涂层体系研究	428
6.2.3 抗氧化涂层的制备工艺	433
6.2.4 抗氧化涂层的研究现状	435
6.2.5 超高温抗氧化涂层系统的发展趋势	437
6.3 耐烧蚀炭/炭复合材料概述	437
6.3.1 耐烧蚀炭/炭复合材料的发展及应用	437
6.3.2 耐烧蚀炭/陶基复合材料的研究进展	440
6.4 C/C - (Zr, Si)C 复合材料的制备及性能表征	442
6.4.1 实验原材料	442
6.4.2 C/C - (Zr, Si)C 复合材料的制备	442
6.5 抗氧化 SiC 基涂层的制备及性能研究	444
6.5.1 化学气相反应法制备 SiC 涂层研究	444
6.5.2 $\text{MoSi}_2 - \text{Mo}_5\text{Si}_3/\text{SiC}$ 涂层的制备及抗氧化性能研究	453
6.5.3 ZrC - SiC 复合涂层的制备工艺研究	463
6.6 C/C - (Zr, Si)C 复合材料的制备及力学性能	470
6.6.1 化学气相反应法制备 SiC 涂层炭/炭复合材料的结构及力学性能	470
6.6.2 C/C - ZrC 复合材料的制备及力学性能	478
6.6.3 C/C - ZrC - SiC 复合材料的制备及力学性能	490
6.7 C/C - (Zr, Si)C 复合材料的高温烧蚀性能研究	493
6.7.1 化学气相反应法制备 SiC 涂层烧蚀性能研究	493
6.7.2 C/C - ZrC 复合材料烧蚀性能研究	502
6.7.3 C/C - ZrC - SiC 复合材料烧蚀性能研究	509
参考文献	512
第 7 章 二维炭/炭复合材料——燃料电池用炭纸研究	521
7.1 绪论	521
7.1.1 质子交换膜燃料电池基本结构	522
7.1.2 质子交换膜燃料电池工作原理	523

7.1.3	质子交换膜燃料电池气体扩散层	524
7.1.4	炭纸改性	528
7.2	浸渍-模压法制备炭纸的研究	530
7.2.1	实验原料和方法	530
7.2.2	实验方案	531
7.2.3	浸渍模压工艺制备炭纸的工艺研究	535
7.2.4	热处理温度对炭纸组织结构及性能的影响	546
7.2.5	石墨添加剂对炭纸组织结构及性能的影响	553
7.3	化学气相沉积法制备炭纸的研究	559
7.3.1	实验设备和方法	559
7.3.2	实验过程	559
7.3.3	沉积温度对炭纸性能的影响	561
7.3.4	沉积时间对炭纸性能的影响	571
7.4	碳纳米管改性制备炭纸的研究	574
7.4.1	纳米碳管的性能及其分散	574
7.4.2	实验设计及检测方法	580
7.4.3	实验步骤	582
7.4.4	纳米碳管分散性分析与结果讨论	585
7.4.5	炭纸的制备和性能研究	593
7.4.6	炭纤维纸表面形态分析	597
	参考文献	609
	第8章 炭/炭复合材料的摩擦性能与应用研究	614
8.1	炭/炭复合材料在飞机制动领域的应用	614
8.1.1	粉末冶金刹车盘与炭/炭刹车盘的工艺对比	618
8.1.2	粉末冶金刹车盘与炭/炭刹车盘的性能对比	626
8.1.3	国内在炭/炭刹车盘方面的研究现状	629
8.1.4	炭/炭复合摩擦材料的失效	630
8.2	炭/炭复合材料在湿式摩擦材料中的应用	630
8.2.1	湿式摩擦材料工作原理及应用概况	631
8.2.2	主要设计参数	632
8.2.3	国内外湿式摩擦材料研究概况	633
8.2.4	湿式摩擦材料的发展及现状	634
8.2.5	湿式摩擦材料的失效形式	639
8.2.6	油槽型式对性能的影响	640