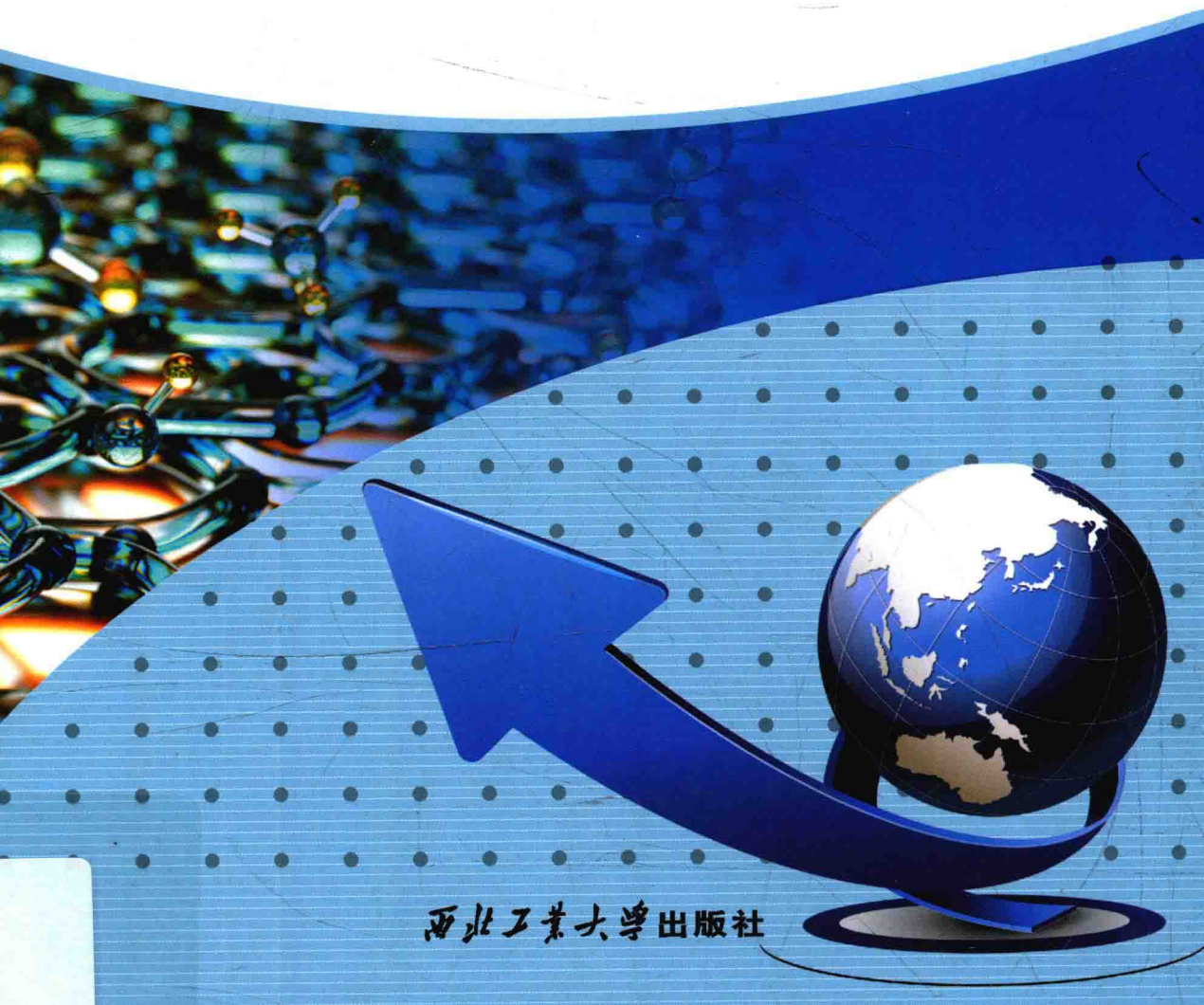


碳/碳复合材料应用领域、 制备工艺和发展前景

布里亚 А.И. 拜古舍夫 В.В. 冯向明 编著



西北工业大学出版社

TAN/TAN FUHE CAILIAO

YINGYONG LINGYU ZHIBEI GONGYI HE FAZHAN QIANJING

碳/碳复合材料 应用领域、制备工艺和发展前景

布里亚 A. И. 拜古舍夫 B. B. 冯向明 编著



西北工业大学出版社

【内容简介】 现代材料学有前景的方向之一就是研制密度低的耐热和热强复合材料。40 多年来,在这个领域中占据领先地位的是碳/碳体系复合材料和在此领域中所发展的碳/碳-碳化硅新型复合材料。这种新型复合材料(碳/碳-碳化硅复合材料)在一系列指标上都超过了碳/碳复合材料。本书论述的是这些复合材料学领域的研究成果。

本书供在碳基复合材料领域工作的专家、设计和科学研究所的工程技术工作人员、高等院校相关专业的研究生和大学生使用。

图书在版编目 (CIP) 数据

碳/碳复合材料应用领域、制备工艺和发展前景/(乌克兰)布里亚,(乌克兰)拜古舍夫,冯向明编著. —西安:西北工业大学出版社,2017.5

ISBN 978-7-5612-5331-1

I. ①碳… II. ①布… ②拜… ③冯… III. ①碳/碳复合材料—研究 IV. ①TB333.2

中国版本图书馆 CIP 数据核字(2017)第 118151 号

策划编辑:杨 军

责任编辑:胡莉巾

出版发行:西北工业大学出版社

通信地址:西安市友谊西路 127 号 邮编:710072

电 话:(029)88493844 88491757

网 址:www.nwpup.com

印 刷 者:陕西金德佳印务有限公司

开 本:787 mm×960 mm 1/16

印 张:10.25

字 数:215 千字

版 次:2017 年 5 月第 1 版 2017 年 5 月第 1 次印刷

定 价:88 元(精装)

前 言

碳纤维增强碳基体复合材料(碳/碳复合材料),是一种具有性能可设计性和抗热震性的先进复合材料,它以优异的抗烧蚀性能、高比强度、高比模量、高温下极好的力学性能和尺寸稳定性等一系列突出的特点,适合于高温下需要材料具有较高物理性能和化学稳定性的环境使用。碳/碳复合材料属于高性能高温复合材料家族,由碳纤维预制增强体和碳质或石墨质基体组成,有时为特定的性能需要添加某些特殊的涂层或填料。它结合了复合材料良好的力学性能及可设计性和碳质材料优异的高温性能,兼有结构材料与功能材料的特性,在摩擦材料、原子能、冶金等许多领域得到了广泛的应用,是应航空航天领域的需要而开发得最成功的材料之一。碳/碳复合材料诞生至今,不但材料本身从原材料制造、工艺技术及制品性能得到了长足的进步,已形成了一定的生产规模,而且它极大地促进了所应用领域由于材料革新而带来的技术飞跃。目前,伴随着材料低成本化、多功能化和精细化的发展,碳/碳复合材料可望在更广阔的领域得到应用。碳/碳复合材料的优良特性主要有稳定的摩擦因数、高温下的高强度及高模量、抗烧蚀、抗腐蚀、高导热系数、高尺寸稳定性、化学惰性(还原—中性介质)、热稳定性、抗核辐射、抗疲劳和高导电性等。基体改性中采用碳化硅的复合材料抗氧化性能会大幅度提高,在高温热结构方面得到了广泛应用,因此碳/碳-碳化硅被认为是继碳/碳复合材料之后发展的又一新型材料。

碳/碳复合材料作为一种高新材料,随着应用领域的扩展和应用条件的提高,需要向高性能、低成本、多功能方面发展。冗长复杂的复合致密工艺是导致碳/碳复合材料成本高的主要原因,造价昂贵严重阻碍碳/碳复合材料的应用和发展,因此,在保证材料性能前提下的短周期、低成本复合工艺是实现碳/碳复合材料低成本化的一条有效途径。本书论述了笔者在轻质高强耐热领域碳/碳复合材料及在此基础上发展的碳/碳-碳化硅复合材料的研究成果,包括碳/碳复合材料在机械制造业和电热技术中的应用、碳纤维增强材料的制备方法及其对性能的影响、不同碳布增强材料和不同分散材料对混杂改性碳/碳材料综合性能影响、高温处理对不同形状构件影响等具有显著工程价值的研究成果,同时,本书也就材料的实际应用进行了深入的理论分析,集中了笔者长期的研究成果,对致力于拓展碳/碳复合材料应用领域研究的相关人员具有重要参考价值。

本书第一作者布里亚·亚历山大·伊万诺维奇(布里亚 A. И.)1975年毕业于乌克兰德聂伯彼得罗夫斯克化工学院,获硕士学位,1993年获捷尔诺波尔仪器制造学院技术科学专业

副博士学位,2001年当选为乌克兰工艺科学院院士,现任乌克兰第聂伯捷尔任斯基国立技术大学复合材料实验室主任。布里亚院士及其团队在碳/碳复合材料低成本制造及碳化硅改性方面做了长期的系列研究,充分利用碳纤维增强树脂基材料的研究基础和方法,进一步提出了相应的碳化、高温处理和掺杂改性等工艺设计和制备技术,获得了冶金、核工业等新领域具有较强综合优势的碳/碳复合材料研究成果。书中提到的国内指第一作者所在的乌克兰。

本书作为航天动力技术研究院研究生教材之一,可供碳基、陶瓷基高温复合材料专业研究生进行专业基础课学习,也可供在该领域工作的工程师、设计师以及相应高等院校研究生使用。

由于学识有限,书中难免有疏漏及不妥之处,恳请专家、读者提出宝贵意见。

编著者

2017年1月 于西安

目 录

第 0 章 绪论	/ 1
第 1 章 碳/碳复合材料增强方式、组成、性能分析和制备工艺	/ 12
1.1 碳/碳复合材料的增强方式	/ 12
1.2 碳/碳复合材料增强结构制作的方式、制作过程和极限填充系数	/ 15
1.3 碳基体和碳/碳复合材料的制作工艺过程	/ 20
1.4 碳/碳复合材料的性能	/ 31
第 2 章 生产碳基复合材料所用的原始材料性能分析	/ 37
2.1 碳/碳和碳/碳-碳化硅体系复合材料在实际使用阶段的使用参数	/ 37
2.2 碳/碳和碳/碳-碳化硅体系复合材料的黏胶丝碳纤维和黏胶丝碳布的性能 ...	/ 42
2.3 碳/碳和碳/碳-碳化硅体系复合材料所用的聚丙烯腈聚合物基碳纤维和碳布	/ 50
2.4 碳/碳和碳/碳-碳化硅体系复合材料基体所用的玻璃碳、热解碳和碳化硅性能	/ 59
2.5 生产碳/碳和碳/碳-碳化硅体系复合材料所用的聚合黏合剂性能	/ 65
第 3 章 碳纤维增强材料性能的研究、碳纤维增强材料的成分及其制备工艺的研制	/ 70
3.1 碳/碳和碳/碳-碳化硅体系复合材料所用碳纤维增强材料制备的主要问题	/ 70
3.2 刹车块所用的耐热聚酰亚胺聚合物基摩擦复合材料的研制	/ 82
3.3 电热用途碳/碳复合材料所用碳纤维增强材料的黏合剂成分的研制和制备 ...	/ 85

3.4	含有石墨黏合剂的热性能研究	/ 87
3.5	制作板和壳体所用的层状混杂填料碳纤维增强材料成型制度的制定	/ 91
3.6	不同成型方法所用混杂填料碳纤维增强材料的性能	/ 93
第4章	碳/碳和碳/碳-碳化硅复合材料中基体的制备工艺研究和设计	/ 98
4.1	碳纤维增强材料碳化过程的研究和设计	/ 98
4.2	混杂填料碳纤维增强材料碳化过程的研究和设计	/ 107
4.3	层状混杂填料碳复合材料高温处理过程的设计	/ 110
4.4	含有混杂填料的层状碳纤维增强材料甲烷气相致密过程的设计	/ 114
第5章	碳/碳和碳/碳-碳化硅体系复合材料实际应用的理论依据和成果	/ 128
5.1	混杂填料碳/碳复合材料在电热学热结构零件中应用的理论根据	/ 128
5.2	电物理性能、力学性能和热物理性能	/ 135
5.3	混杂填料碳/碳复合材料的混合物含量、化学纯度和化学性能	/ 139
5.4	各种不同牌号的混杂填料碳/碳复合材料的实际应用领域	/ 142
5.5	碳/碳-碳化硅体系复合材料制备工艺问题现状	/ 145
5.6	碳/碳-碳化硅体系摩擦复合材料制备工艺和性能现状	/ 152
参考文献		/ 158

第 0 章 绪 论

由于在新材料研制方面所取得的成就,许多技术领域中的技术进步有了相当大的成果。在基础关键工艺和高科技工艺方面,先进工业发达国家的科技发展战略在很大程度上是根据对新材料领域中成就水平的预测而建立的。依我们之见,最近十年,在主要工业生产领域中,70%~80%的采用高科技工艺优先研制新技术装备项目将取决于新材料的研制。世界许多国家的国防工业,其中包括航天火箭和航空领域,一直都特别关注着材料学的发展、关注着对各种不同零件和部件研制人员和生产者的新材料保障。新材料在航天火箭和航空领域产品中的推广过程同时伴随着其在国民经济各种不同领域中的推广。现代材料学领域的研究方向应包括很广且同时是最佳的材料范围,该范围应包含指标有很大提高的传统结构复合材料,以及性能全新的最新材料。这种方法有可能平衡多因素的材料学科学技术问题,这些问题包括:①利用已知的基础工艺来研制防护涂层、胶、薄膜和用其制作的新一代其他产品所用的新型复合材料;②通过研制全新的材料、设计新材料制备和再处理新基础工艺,从质量上提高基础结构和制品的参数。

虽然在研制新材料方面现有的规划是极其多样的,但与高科技工艺相关的材料领域的研究课题在世界科学研究范围内具有特别的意义。这类课题包括以下方面:

- (1)专用材料(复合材料、结构陶瓷、超高频陶瓷、多功能聚合物、防护材料、密封材料、结构和仪器用胶)的研制和完善;
- (2)高科技功能材料(超导体、硅晶体、无定形金属);
- (3)光学和电子材料(透明单体和聚合物、单晶体、光学玻璃纤维和聚合物纤维)。

依我们之见,近年来,任何一个国家都保留着这类研究方法,同时在研制方面,每一个国家都赋予了解决保障材料生产用国产原料的问题、解决支付能力需求的具备问题、解决生产已研制产品的生产能力具备问题、解决适合出口和进口替代问题、解决得到别的拨款来源问题的优先资格。

研制新材料及其制备工艺是技术发展和社会发展的客观必要性。通常将新材料称为 21 世纪材料,没有新材料,任何一个科学和技术发展的重要方向都不会有重大成就。新材料的作用逐年增大,据美国专家估计,最近 20 年,90%的现代材料将被全新的材料所替代,这实际上将使所有的技术领域发生技术革命。

据已公布的资料,现今发展最快的科学领域是生物医学研究,其次是信息技术,第三是新材料。1998 年,在美国仅这些研究的费用就大大超过了国防和航天研究的费用。

目前,俄罗斯从事材料学领域工作的有科学院系统的 41 个科学学派、高校和专业化研究所。

现今,如果没有碳纤维、石墨化纤维及其基布材料生产领域的新成就,那么就很难想象航天火箭和航空技术装备新材料的进一步发展。

之所以会这样,是因为这些材料固有的性能、技术进步固有的性质与新碳石墨材料——高温碳、高温石墨、玻璃碳、蛭石墨、泡沫碳、泡沫石墨、碳硅微晶玻璃、核石墨、特纯石墨、碳纤维和碳布的生产方法结合得非常好。

在人类文明发展的现阶段,伴随核动力技术,航天技术,人体器官的移植技术,半导体硅化镓、锗化镓、砷化镓的生产,航空技术中不使用碳石墨材料是不可能实现的。这远未全部列举出碳石墨材料的使用方向说明,任何一个国家的科技潜力在一定程度上都取决于这些材料的生产发展水平。

碳石墨材料领域最重要的方向是碳/复合材料的研制。碳/复合材料是碳纤维增强的碳基材料体系。虽然碳纤维是碳/复合材料中的增强材料,但它可制作成任何纺织形状——丝、丝束、绳、各种编织布、毡、垫、三维和多维编织预制体。目前得到最普及应用的碳/复合材料基体是有机聚合物黏合剂焦炭和热解碳,使用相当广泛的是由热解碳构成的基体。目前,广泛使用的是能保障高抗氧化性的各种碳/复合材料涂层。

碳/复合材料的出现主要与两个问题相关:第一个问题是必须使基体的耐热性和强度接近碳纤维的耐热性和强度;第二个问题是在达 3 273K(短时达 3 873K)温度条件下具有抗化学侵蚀性的同时必须吸收大量热能。

在美国,制作多次使用的宇宙飞船的计划工作成为了大力使用碳/复合材料的推动力。

碳/复合材料在火箭技术装备和航空技术装备上的最初工业试验不仅顺利解决了这两个问题,而且表明了实际上除了碳/复合材料之外,别无其他选择。比如,在碳/复合材料中碳纤维强度实现可达到 80%~90%,而在高于 1 473K 的温度条件下,其抗拉(弯曲)比强度都超过所有已知的难熔抗蚀材料(碳化物、氮化物、氧化物)。在高于 2 473K 的温度条件下,这个优势会达到 15~20 倍(见图 0.1 和表 0.1)。

碳/复合材料冲击韧性比已知的结构石墨高一个等级,抗放射性辐射。在用 H^+ 离子轰击时的化学耐蚀性方面,碳/复合材料不亚于热解碳。

尽管碳/复合材料的应用领域具有增长的趋势,但目前碳/复合材料的生产规模以下列方式分布,在 2010—2012 年间依然维持此分布。

- (1) 航空制动装置和汽车制动装置中的刹车盘(63%~73%);
- (2) 火箭发动机喷管、火箭锥体、宇宙飞船翼的防护罩(15%~30%);
- (3) 电热学,即热压制的压模、实验室坩埚、工业用加热器、绝热装置(12%~15%);
- (4) 医学(5%~10%);
- (5) 高压气瓶和容器(2%~3%);

(6) 建筑结构(2%~3%)。

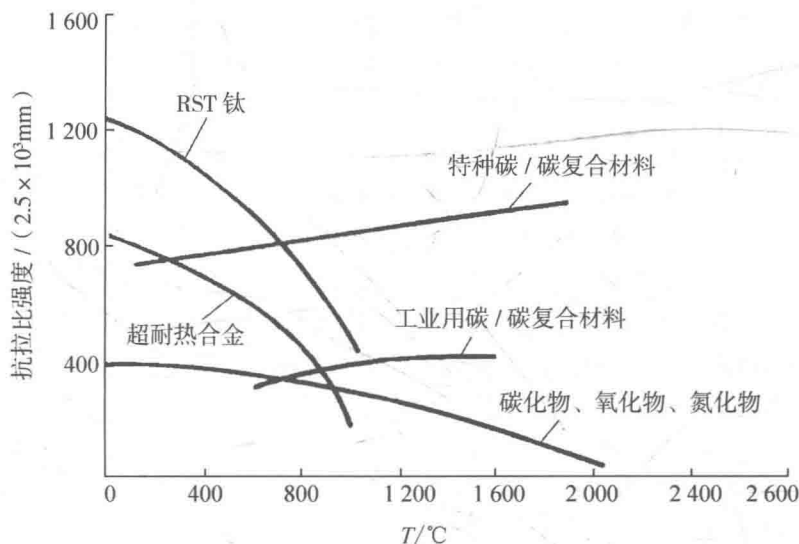


图 0.1 各种不同高温材料的抗拉比强度温度关系曲线

表 0.1 材料的力学性能比较

材料		密度/ ($10^{-3} \text{ kg} \cdot \text{m}^{-3}$)	抗拉强 度/GPa	弹性模 量/GPa	抗断比强度/ [$\text{MPa} \cdot (\text{kg} \cdot \text{m}^{-3})^{-1}$]	比弹性模量/ [$\text{MPa} \cdot (\text{kg} \cdot \text{m}^{-3})^{-1}$]
玻璃碳		1.4	0.07	32	0.05	22.8
高品质聚晶石墨		1.9	0.042	12	0.02	6.31
碳纤维	高强(东丽 T-700G)	1.8	4.9	240	2.72	133.3
	高模量(M-60j)	1.94	3.8	588	1.95	303.1
碳/碳复 合材料	2D	1.45	1.35	75	0.93	51.7
	3D	1.85	2.5	90	1.35	48.6
环氧树脂基碳纤维增强材料, 2D		1.56	1.4	130	0.89	83.3
钢		7.8	1.4	210	0.18	26.9
铝		2.8	0.14	0.77	0.05	0.27
铝合金		3.5	0.7	11.2	0.2	3.2

对碳/碳复合材料在航空技术装备、航天火箭技术装备和其它工业领域中的应用分析结果表明,碳/碳复合材料在其它工业部门中使用量可大大增加。

在其它领域广泛使用碳/碳复合材料的最大限制是它的成本高:1kg 碳/碳复合材料的成本为 30 美元~120 美元,而某些牌号碳/碳复合材料 1kg 的成本达 250 美元。

下面就碳/碳复合材料在各领域的应用情况作以详细介绍。

1. 飞机和汽车刹车盘

据某些估算,大致 63%~81%的碳/碳复合材料都用来生产刹车盘。根据现有各种文献的信息,不管是采用碳/碳复合材料研制单独摩擦材料形式商业产品的工作,还是采用碳/碳复合材料制作航空制动装置所用结构的工作都一直在进行。

碳/碳复合材料之所以继续占据该专业化应用的主位,是因为在该领域存在着所需的工艺和结构技术储备。在过去的至少 20 年内,汽车车体底架的零件和制动装置的零件已是碳/碳复合材料应用的范围。没有“碳/碳”制动装置的飞行器现在相当少见。

与金属制动装置相比,使用碳/碳复合材料制作的制动装置可将波音 747-400 飞机的总质量减少 400~700kg(大约减重 20%)。

碳/碳复合材料制动装置能够进行 500~5 000 次的无修理起降,取代钢盘的最大 1 500 次起降。碳/碳复合材料制动装置的技术性能和生产流程图分别见表 0.2 和图 0.2。

表 0.2 制动装置所用的碳/碳复合材料技术性能

参数名称	参数值
密度/($10^{-3} \text{ kg} \cdot \text{m}^{-3}$)	≥ 1.65 (达 1.85)
比热容/[$\text{J} \cdot (\text{g} \cdot ^\circ\text{C})^{-1}$]	1.717
抗拉强度/MPa	100~120
抗弯强度/MPa	110~132
抗压强度/MPa	100~120
在 373K 条件下的线膨胀系数/(10^{-6} K^{-1})	0.1~0.3
摩擦面上允许的单位压力/MPa	1.5
摩擦因数(平均)	0.25
使用承动载能力/($\text{kJ} \cdot \text{kg}^{-1}$)	686
应急承动载能力/($\text{kJ} \cdot \text{kg}^{-1}$)	1 962
最大使用温度(表面上温度达到 3 273K)/K	923

近年来,汽车所用的混杂复合材料制备工艺正在集约研制。采用混杂复合材料能够在获得新的有用属性的同时降低混杂复合材料成本。混杂复合材料通常由加入在一种基体的两种或几种纤维构成。混杂复合材料拥有大大超过普通复合材料性能的某些特有性能,例如,低密度和低成本条件下强度和刚度平衡、疲劳性能高和抗冲击性高。普及最广的是与玻璃纤维或碳纤维结合的芳香族聚酰胺聚合纤维基混杂复合材料。以碳复合材料为基础的离合器是选择

汽车离合器摩擦片时的不容妥协方案。这些摩擦片的特点是从动盘和压紧盘与转轮结合面一样都是用由碳材料制作的。三种部件组合赋予了机构所需的摩擦因数(因为碳与铸铁的摩擦因数是最低的)以及最大的耐磨性。这种机构可具有高达 $1\,500^{\circ}\text{C}$ 的温度极限,而且寿命比有机材料的机构寿命高 5 倍。但是它也有一个不足,即制品的价格,对于某些制品来说,这个不足当然就是不重要的。

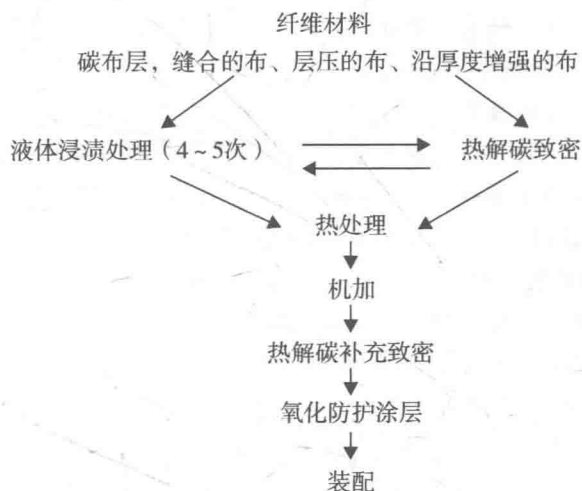


图 0.2 航空制动装置刹车盘生产工艺流程图

离合器的从动盘金属陶瓷扇形片的数量是不同的(3, 4, 6 或 8 片), 每一端用扣钉标记。在部件质量最小时需要传递最大功率的情况下, 使用三尖星形轮盘(三个扣钉)。这些部件仅用于赛车上, 因为它们很少接通。四扣钉盘与十字相似, 其工作的完成比三扣钉的盘要柔和得多, 而且它的寿命较长。六扣钉盘是弧形拼板盘中最平稳、寿命最长的。

2. 火箭发动机喷管、火箭头锥、航天飞机翼防护罩

高空飞行和高超声速飞机的研制和发展、航天器的进一步完善、可重复使用的航天器的研制、航空和航天火箭技术装备动力系统的完善、电子技术的发展, 都要求不断完善和研制新材料。例如, 在固体火箭发动机上, 喷管喉衬截面区域中的喉衬用某些填料(铜、聚四氟乙烯、银等)致密的耐热孔状材料(钨、石墨等)制作。在发动机工作时, 可利用喉衬材料组分的加热、熔化和蒸发将热能吸收。此外, 这些组分在转化成气体后, 热能就会从喉衬的气孔中排出, 形成“冷的”附壁层, 喉衬的温度将不会超过某一极限值。LR-81-BA-9(8096 型)发动机的喷管扩散段用钛合金制作并带有耐耐高温材料制作的内涂层。在“钛-2”运载火箭第二级发动机上, 喷管的扩散段是用环氧和酚醛树脂基烧蚀材料制作的。“艾布尔-起点”火箭级 AJ-10-104 液体火箭发动机上, 喷管扩散段是用钛合金制作的, 且具有辐射冷却功能。2003 年 6 月 10 日成功发射了装备有 11Д58М 发动机的天顶-SL 火箭, 该发动机配套有辐射冷却的“戈拉

乌里斯”碳/碳复合材料扩散段。从所得使用带抗氧化涂层的辐射冷却“戈拉乌里斯”碳/碳复合材料扩散段的结果就可断定,这种材料在最近 8~10 年对于该应用来说是最有效的复合材料。进行过该类工作的有克尔德什中心联邦国家联合公司——问题的科研领导单位、能源火箭-航天联合企业——制作 11Д58М 发动机并进行点火试验、火花科学生产联合体——提供辐射冷却扩散段、中央特种机械研究所——研制并涂抗氧化的碳化硅涂层。

作为液体火箭发动机基础的主要矛盾在于必须同时满足两个要求:提高液体火箭发动机的经济性,必须合理增大燃烧室中的压强和温度;同时保障防护发动机材料不受高温破坏作用。在设计用于将某一有效载荷送入空间轨道的运载火箭所用的航天发动机时,很难解决这个矛盾(一般说来,这个矛盾对于所有类型的热机械来说是典型的)。

设计师们试图得到的正是这类发动机的最大经济性。在现代航天用的液体火箭发动机中,燃烧室中的温度超过 4 000℃,即仅比太阳表面温度低 1/3,燃烧产物的压强超过 1 961N/cm²,而燃气流的速度达到 4 500m/s。在 1h 内在这类发动机 1m²的壁上会出现天文数量的热量,例如,在喷管喉部的热量等于 6.279×10^{11} J。所引证的数字明显说明了设计师在解决航天液体火箭发动机发展道路上巨大障碍的热防护问题时必须克服的复杂性。

能源火箭-航天联合企业、火花科学生产联合体和克尔德什中心在俄罗斯国产火箭发动机制造业首次研制出了辐射冷却的碳/碳复合材料喷管扩散段并将其应用在 ДМ-SL 火箭装置的 11Д58М 发动机上。利用气动力试验装置对长度为 100~300mm 的无冷却喷管扩散段和带有喷管可冷却部分标准固定装置进行了点火试验。这种情况下,喷管几何膨胀比 f_a 为 140。11Д58М 发动机中全尺寸喷管可实现的膨胀比 f_a 等于 280。能源火箭-航天联合企业与火花科学生产联合体、克尔德什中心和中央机械制造科学研究所一起建立了计算方法数据库,该数据库使得无须在对此专门装备的试验台上对带全尺寸喷管扩散段的发动机进行点火试验,就可进行大几何膨胀比的金属喷管扩散段和碳喷管扩散段的研制和采用。

2010 年,克尔德什中心联邦国家联合公司在展览会上展示了可用在液体火箭发动机中的纳米结构复合材料(碳/碳、碳/陶)的无冷却喷管,这就有可能将火箭发动机的平均弹道推力比冲提高 3%~5%,并将有效载荷送到轨道的成本降低 15%~20%。

使用碳/碳和碳/碳陶瓷复合材料是建立在该类材料在含有氧、磨蚀粒子和其它化学活性元素和化合物的高温气流中使用时的特殊性能基础之上的。表 0.3~表 0.5 列出了该类型材料的抗拉比强度、抗弯比强度和抗压比强度性能随温度的变化。对所列出的数据分析表明了碳/碳复合材料和碳化硅的高物理力学性能对现有的难熔材料的优势。表 0.6 列出了熔解温度超过 3 000K 的高温材料熔解(分解)温度、与氧相互作用开始的温度。对表 0.6 的分析表明了该类元素与化学最活性元素的氧相互作用的开始和反应性质。在大大低于材料熔解温度时,对于与氧相互作用的所有反应而言,材料的质量损失是特有的。碳化硅质量损失的相互作用的开始温度最高,为 2 373K。

表 0.3 高温材料抗拉比强度($\sigma_{\text{抗拉比强度}} = \sigma_{\text{抗拉}} / \text{密度}$)与温度的关系(在保护介质中试验)

单位: km

温度/K	高温材料名称				
	C/C,3D, 热解碳基体	C/C,2D, 热解碳和玻璃碳基体	石墨 МИИТ-6 牌号	W, Nb, Ta, Hf	SiC(自化合的)/ SiC(热解的)
1 473	7.65	4.0	2.05	2.6	4.53/7.0
1 873	8.55	4.8	2.3	1.0	3.53/6.23
2 273	9.45	5.4	2.62	0.36	2.75/5.22
2 673	10.1	6.0	2.92	0.26	2.4/4.22
2 873	10.5	6.0	3.0	0.1	1.4/3.0

表 0.4 高温材料抗弯比强度($\sigma_{\text{抗弯比强度}} = \sigma_{\text{抗弯}} / \text{密度}$)与温度的关系(在保护介质中试验)

单位: km

温度/K	高温材料名称				
	C/C,3D, 热解碳基体	C/C,2D, 热解碳和玻璃碳基体	石墨 МИИТ-6 牌号	W, Nb, Ta, Hf	SiC(自化合的)/ SiC(热解的)
1 473	9.6	5.5	1.6	1.3	15.6/37.5
1 873	11.55	6.6	1.7	0.5	7.8/16.25
2 273	12.3	7.3	1.75		4.3/8.1
2 673	12.7	7.5	1.75		2.2/4.0
2 873	12.7	7.6	1.8		1.0/2.2

表 0.5 高温材料抗压比强度($\sigma_{\text{抗压比强度}} = \sigma_{\text{抗压}} / \text{密度}$)与温度的关系(在保护介质中试验)

单位: km

温度/K	高温材料名称				
	C/C,3D, 热解碳基体	C/C,2D, 热解碳和玻璃碳基体	石墨 МИИТ-6 牌号	W, Nb, Ta, Hf	SiC(自化合的)/ SiC(热解的)
1 473	9.4	4.9	3.9	1.5	10.3/12.8
1 873	10.8	5.6	4.2	1.0	4.7/7.4
2 273	12.2	5.9	4.3	0.2	3.3/3.7
2 673	12.7	6.1	5.0		1.5/2.4
2 873	12.8	6.1	5.0		0.6/0.9

表 0.6 熔解温度超过 3 000K 的高温材料熔解(分解)、与氧相互作用开始的温度

温度名称	高温材料名称						
	C/C, 3D, 热解碳	碳化硅	石墨	W	Ta	ZrC	TaC
标准条件下的熔解(分解)温度/K	3 873	3 103	3 873	3 653	3 269	3 803	4 073
与氧相互作用开始的温度和反应性质	673K 质量损失的相互作用开始	1 523K 相互作用开始; 1 773 ~ 1 923K 带有质量增加的相互作用开始; 2 373K 带有质量损失的相互作用开始	623K 带有质量损失的相互作用开始	573 ~ 673K 与熔解温度为 1 773 ~ 1 673K 氧化钨生成和带有质量损失的相互作用开始	533K 生成熔解温度为 2 143K 的氧化钽和带有质量损失的相互作用开始	1 173K 带有质量增加的相互作用开始; 1 373K 带有质量损失的相互作用开始	500~600K 微氧化; 700K 碳化物相溶解并生成碳和 TaC/C/O 体系及带有质量损失的活性氧化

注:火箭固体推进剂的组成含有碳、氢、氧和氮。而导弹固体推进剂中添加有奥克脱金炸药 1,3,5,7-四硝基-1,3,5,7-四阿扎环辛烷,环四甲撑四硝胺烈性炸药, HMX-(CH₂)₄N₄(NO₂)₄,二硝胺-化学化合物 NH₄N(NO₂)₂,这种离子盐是强氧化剂。

表 0.3~0.6 所列出的数据表明了所介绍材料最有效部分性能的最有效应用方向。若有涂层形式的抗氧化材料,就可最有效实现在物理力学性能方面相对其它材料的优势。在这种情况下,整个制品的使用期限会发生一个量级的变化。虽然碳化钽在 2 143K 温度条件下抗氧化性能足够高,但由于抗拉比强度、抗弯比强度和抗压比强度因温度升高而降低,这种高温材料就不可能与碳/碳陶瓷碳化硅复合材料竞争。

3. 电热技术

长期以来,电热技术是碳石墨材料最重要的用户之一。碳石墨材料广泛用来制作应满足高耐热性和抗热性要求、电阻率小、线性和体积膨胀系数低的热结构零件。

电热装置和电热炉的使用性能以及它们的可靠性和寿命通常受到热结构零件低寿命的限制。提高热结构零件可靠性和寿命的有效途径之一就是研制电热技术所需的新型碳/碳复合材料。现代电热设备发展趋势的特点是大大扩展使用碳石墨来制作热结构零件和部件,这就有可能大大提高电热设备(装置)的使用性能。同时,该类设备最重要的技术经济指标及其进一步完善和发展的前景取决于热结构零件(加热器、坩埚、屏蔽零件、固定零件)的高温性能、电

性能和强度性能。因此,新型碳复合材料得研制受到了特别关注,这种新型碳复合材料在强度性能方面大大超过已知的碳石墨材料,在质量小的情况下耐热性高,而且制品的几何形状和尺寸为研制新型电热设备开辟了全新的可能。考虑到碳石墨材料的性能,以及按传统工艺制作的毛坯件的形状和几何尺寸实际上已不能再深入探索,因而研制新碳材料的现实意义就很高。这个事实已由世界一些大公司的研制成果所证实。

到目前为止,碳/碳复合材料和混杂填料碳/碳复合材料成分的研制、制备工艺的研制、性能的研究及其在电热技术热结构零件中的应用都已成为这些公司的内部知识产权。由于碳/碳复合材料的电物理性能的资料极少,所以对这个课题的研究就具有科学意义。现有的关于碳/碳复合材料热结构零件在电热技术中的应用资料仅涉及试验件或实验室设备。这些制品的形状和尺寸近似于传统石墨的制品形状和尺寸,因此,评定它们的使用效率是相当复杂的。

在本专著中列出了已研制出用于制作电热学中热结构零件的混杂填料碳/碳复合材料的成分、制备工艺及其电物理性能、强度性能和热物理性能的资料;研究了混杂碳纤维增强材料固化过程和碳化过程的规律性;确定了混杂填料碳/碳复合材料的高温处理和高温致密的制度;研究了混杂填料碳/碳复合材料在其制作不同阶段上的物理力学性能、热物理性能和电物理性能。对于大多数已设计好的过程而言,使用了新颖的设备。

所得到的研究结果是利用在 2 573K 温度条件下的比电阻真空测定法、热重分析法、热微分分析法、光谱发射分析法、X 射线物质结构分析法这类现代研究复合材料性能的研究方法完成的。碳/碳复合材料在腐蚀介质中的化学稳定性资料引起了研究者的特别兴趣。研制新型碳/碳复合材料、掌握在保持碳/碳复合材料高性能条件下并以其较低成本制备各种不同几何形状、尺寸制品的工艺是今天新的和有前景的科技问题。将经济性的碳/碳复合材料推广到各种不同的工业领域是产生高经济效益的重要课题。

科技文献分析表明,关于混杂填料碳/碳复合材料组成、性能和在各种不同技术领域和电热技术中应用经验的资料是很少的。故而,混杂填料碳/碳复合材料的研制、制作、性能研究和在电热技术热结构零件和部件的应用就具有科学意义和实际意义。

本专著中将介绍下列成果:

(1)根据国内和国外刊物的资料对碳/碳复合材料在机械制造业和电热技术中的应用现状进行概述;

(2)研制出混杂填料碳/碳复合材料的组成和制备工艺;

(3)研究碳纤维增强材料制备制度(温度、压力、保持时间)对碳纤维增强材料材料和混杂填料碳/碳复合材料性能的影响;

(4)研究碳布增强材料和各种不同粒度成分分散石墨的含量对混杂填料碳/碳复合材料强度性能、电物理性能、热物理性能的影响;

(5)研究在高温处理时混杂填料对各种不同形状(板、圆筒、锥体)制品变形的影响;

(6)研究各种不同保护介质在对带混杂填料的碳纤维增强材料碳化时的影响;

(7)对真空电阻炉、感应炉和热等静压机中的混杂填料碳/碳复合材料零件进行试验。

4. 医学

混杂填料碳/碳复合材料普及极广。生物力学设计师使用这类复合材料来研制轻型便携式人工呼吸器和各种各样的假肢。在治疗烧伤、化脓性伤、营养性溃疡、瘘管和各种原因的伤口时广泛采用吸附碳布块(例如,СОРУСАЛІ-Я)。这种吸附碳布块会降低止痛的费用,不会引起副作用,具有在短期内使伤口愈合、不留下粗糙疤痕、预防毒物的吸收性、快速消除伤口发炎和浮肿、消除外伤后的疼痛、除去伤口表面上微生物的功效。吸附碳布块产品的规格有10cm×10cm,20cm×25cm,50cm×50cm,50cm×100cm等,引流带 СОРУСАЛІ-ЛІ(80%碳)、粉末状 СОРУСАЛІ-ІІ(50g,100g,300g)。在治疗烧伤的不同阶段采用不会引起伤口撕裂疼痛休克的带热解碳涂层的碳/碳布块。

在俄罗斯已研制并生产出含99.9%碳的ЛЕГИУС吸附碳布块,并在俄罗斯、德国、以色列、乌克兰、南非共和国的医疗中心得到成功应用。这种布块保障创伤性伤口、烧伤、营养性溃疡、褥疮和冻疮快速愈合。这种布块相对于类似医疗用品的优点如下:

- (1)不损伤伤口的表面、干后不黏伤口、不使伤口感染;
- (2)高的吸附性和高的成分(几乎100%的碳)可快速清洁伤口;
- (3)干后不黏伤口,这就使绷带变得对患者最舒适,患者无疼痛;
- (4)无过敏反应;
- (5)很好携带;
- (6)非常适合配套个人急救药包。

5. 复合材料容器和气瓶

作为气瓶和容器内壳使用的碳/碳复合材料在腐蚀性介质中的化学稳定性资料也引起了研究者的特别兴趣。与钢气瓶和钢容器相比,用连续缠绕方法制作并用于存放和运输气体的复合材料气瓶和容器可保障使质量减少1/2~2/3,提高耐蚀性、寿命和防爆性。圆柱形、球形和近似椭圆形状的气瓶由用环氧玻璃纤维、有机纤维和碳纤维增强材料制作的承力壳体,用喷射吹模方法或旋转成型法制作的金属或聚合物基材料密封内衬和铝法兰、钢法兰或钛法兰构成。圆柱形气瓶直径为 $\phi 100 \sim 2\,500\text{mm}$,实际无限长度(分段方案),计算使用压力可达50MPa,正在用于制作安全存放和运输爆炸物所用的多层复合材料集装箱。

6. 碳纳米管制作的建筑加固装置

《SciencePlanet.ru》曾报道,美国德拉华大学(University of Delaware)一组跨学科研究人员参与了碳纳米管构成的复合材料监控结构系统的开发。带碳纳米管的碳复合材料用作特别重要的建筑结构的加固部件。同时美国国家科学基金会(National Science Foundation)给德拉华大学所接纳的系成员——托马斯·舒马霍尔和埃里克·托斯坚松在三年内支付了300 000美元数额的建筑用复合材料研制奖励基金。该研究的倡议是因2007年所发生的不幸事件,即明尼阿波利斯的密西西比河大桥断塌而发起的。断塌是不精确设计的后果,在建设最