文章编号: 1004-0609(2008)05-0783-06

## 硼酸对炭纤维及 C/C 复合材料导热性能的影响

陈 洁, 熊 翔, 肖 鹏

(中南大学 粉末冶金国家重点实验室,长沙 410083)

摘 要:在预制体炭纤维预石墨化前对其进行硼酸处理,研究硼酸对炭纤维性能,C/C 复合材料导热率的影响及 其作用机理。结果表明:硼酸通过高温热处理过程所分解的硼对炭纤维起到了有效的催化石墨化作用,显著提高 炭纤维的石墨化性能,改善炭纤维的表面状态,从而有效地促进 CVI 过程中炭纤维表面沉积较高织构热解炭。通 过对炭纤维以及热解炭微观炭结构的调整,硼酸的添加可有效地提高 C/C 复合材料的导热性能。

关键词: C/C 复合材料; 硼酸; 催化石墨化; 导热

中图分类号: TP 332 文献标识码: A

# Effect of boric acid on carbon fiber and thermal conductivity of C/C composites

CHEN Jie, XIONG Xiang, XIAO Peng

(State Key Laboratory of Powder Metallurgy, Central South University, Changsha 410083, China)

**Abstract:** The effect of boric acid on carbon fiber properties and thermal conductivity of carbon carbon composites was investigated by dipping preform in boric acid before pretreatment. The results show that the deposited boron from boric acid has catalytic-graphitization effect on carbon fibers through high temperature treatment (HTT), which enhances the graphitization property of carbon fibers and meliorates the surface state of carbon fibers. Through regulating microcosmic carbon structure of carbon fibers and carbon matrix, boric acid improves thermal conductivity of C/C composites distinctly.

Key words: carbon/carbon composite; baric acid; catalytic graphitization; thermal conductivity

随着我国航天技术的不断发展及航天器性能的不断提高,对航空用抗烧蚀、防热材料的性能要求也越来越高。高功率密度电子器件和核聚变装置用面对等离子体材料在运行过程中会产生和积累大量的热量[1-3],为保证设备稳态运行,需将产生的热量及时导出,因而对材料的导热性能提出了很高的要求[4-5]。炭/炭(C/C)复合材料以其密度低、高温强度高、模量高、高温热稳定性好、线膨胀系数小、热导率高、摩擦因数稳定及耐烧蚀、耐腐蚀等一系列优异性能,被认为是一种最有发展前途的新型耐高温结构材料,并已广泛应用于航天航空等领域[6-7]。

C/C 复合材料是以炭纤维增强炭基体的复合材料,其传导性能与材料的结构(宏观和微观)密切相关。可以通过对复合材料进行掺杂改性,来调整材料的组织结构和微观形貌,从而在原有材料的基础上提高复合材料的导热性能。大量研究发现<sup>[8-9]</sup>,硼元素能有效催化炭材料的石墨化过程,提高材料的石墨化度。本文作者在此基础上,采用硼酸浸泡预制体炭纤维的方式,通过硼在高温热处理过程中对炭纤维的催化石墨化作用和对炭纤维表面状态的影响来调整基体热解炭微观结构,从而达到提高材料导热性能的影响,并对其作用机理深入地进行了分析。

基金项目: C/C 复合材料导热机制及设计资助项目(2006CB600907)

收稿日期: 2007-09-10; 修订日期: 2008-03-04

通讯作者: 熊 翔, 教授, 博士; 电话: 0731-8836079; E-mail: xiong228@sina.com

## 1 实验

## 1.1 试样制备

采用在自制石墨夹具内叠层无维布(T300, 12 K)的方式得到纤维体积含量为31%的单相长纤维预制体(D0, D1)。其中 D1 样品预制体在预石墨化前用5%的硼酸水溶液浸泡24 h,然后在100 ℃下烘干2 h。2 种样品坯体经2500 ℃预石墨化后进行CVI增密,以丙烯为主要碳源气,900 ℃以上沉积至两样品最终密度均约为1.68 g/cm³,然后经2500 ℃最终石墨化处理。

### 1.2 显微结构分析

以环氧树脂为主要镶嵌料,样件镶样后在 MEF3A 金 相 显 微 镜 下 观 察 样 品 的 偏 光 金 相 形 貌 。 以 KYKY2800 型扫描电镜和 Finder 100 能谱仪对样品进行扫描电镜和能谱分析。激光拉曼光谱微区分析采用 JOBIN YVON-Lab HR800 型激光拉曼光谱仪,He-Ne 激光,波长为 448 nm,单晶硅片校准,微区分析范围为 3 μm,激光束与样品平面垂直。激光拉曼光谱所采用 的样品为前面经过偏光观察的金相试样。

## 1.3 石墨化度的测量

石墨化度是根据 Franklin 模式,由 Mering 和 Maire 公式计算,其简化形式为

 $g=(0.344\ 0-d_{002})/(0.344\ 0-0.335\ 4)$ 

式中  $d_{002}$ = $\lambda$ /(2sin $\theta$ ); g 为石墨化度, %; 0.344 0 nm 为完全未石墨化炭的层间距; 0.335 4 nm 为理想晶体的层间距;  $d_{002}$  为(002)面的层间距, nm;  $\lambda$  为入射 X 射线波长, nm;  $\theta$  为衍射角, (°)。平均微晶尺寸  $L_c$  由 Scherrer 公式计算:

## $L_{\rm c} = \lambda/(B\cos\theta)$

式中  $\lambda$  为入射 X 射线波长, nm; B 为衍射峰积分宽度;  $\theta$  为衍射角, (°)。

XRD 测量在日本理学电机 Rigaku-3014 型 X 射线 衍射光谱仪上进行。采用粉末试样,Si 作内标,实验 参数: Cu  $K_{a1}$  单色光辐射、管电压为 35 kV、电流为 20 mA,2 $\theta$  取值范围为 22°~29°、每步间隔 0.02°、速 度为 0.5 步每秒。

## 1.4 导热系数的测量

采用脉冲激光闪光法测量热扩散率,根据以下公式计算导热系数:

## $\lambda = 418.68ac_p\rho$

式中  $\lambda$  为导热系数, $W/(m\cdot K)$ ; a 为热扩散率, $cm^2/s$ ;  $c_p$  为比热容, $J/(g\cdot K)$ (室温下通常取 0.171  $J/(g\cdot K)$ );  $\rho$  为表观密度, $g/cm^3$ 。热扩散率测量在 JR1 型热物性综合测试仪上进行。样品尺寸为 d10 mm×4 mm,取样方式为平行纤维方向和垂直纤维方向。

## 2 结果与分析

## 2.1 硼酸对炭纤维的改性

图 1 所示为预制体经过 2 500 ℃石墨化后炭纤维 (Carbon fiber, CF)的 SEM 像。由图 1 可知,未经硼酸 浸泡的 CF(D0)经 2 500 ℃石墨化后,表面光滑完整,有沿纤维轴向均匀分布的浅褶皱,而硼酸浸泡后的 CF(D1)经 2 500 ℃石墨化后,其表面粗糙,褶皱和沟槽粗化,加深,且表面覆着有少量微凸物。对 D1 表面及微凸物进行能谱分析,发现表面有微量 B 元素存在。表 1 所列为坯体预石墨化后 CF 的性能。由表 1 可看出,硼酸浸泡的 CF(D1)经 2 500 ℃石墨化后其石墨化度为未经硼酸浸泡的 CF(D0)的 3.2 倍, $d_{002}$ 减小, $L_{c}$ 增大。

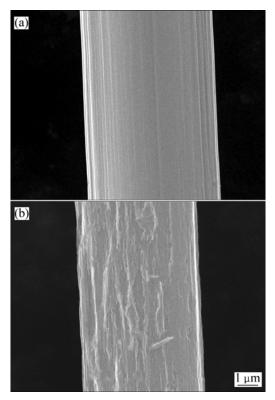


图 1 CF 经 2 500 ℃石墨化后的 SEM 像

**Fig.1** SEM images of CF after graphitization at 2 500  $^{\circ}$ C: (a) Carbon fiber D0; (b) Carbon fiber D1

#### 表1 石墨化后 CF 的性能

 Table 1
 Properties of CF after graphitization

Comple	HTT	$L_{ m c}$	$d_{002}$ /	Graphitization/
Sample	temperature/°C	nm	nm	%
D0	2 500	6.2	0.342 6	17.9
D1	2 500	8.6	0.340 4	48.8

聚丙烯腈(Polyacrylonitrile, PAN)基炭纤维是一种由无定形碳和石墨微晶组成的多晶多相材料<sup>[10]</sup>。由于受先驱体聚丙烯腈的结构制约,PAN基 CF中的无定形碳向石墨微晶的转化比较困难,但PAN基炭纤维具有沿纤维轴优先取向的二维乱层石墨晶体结构。经2500℃高温预处理一方面消除了CF表面的上浆剂,防止坯体后续处理过程中CF的收缩和膨胀;另一方面,排除了CF表面的非炭质成分,促进了CF中微晶沿轴向的择优排列。因此,D0炭纤维经2500℃石墨化后表面分布有沿纤维轴向均匀分布的浅褶皱。

对于 D1 炭纤维,经高温热处理后,其表面粗糙,褶皱和沟槽相当深。由表 1 可看出,经 2 500  $^{\circ}$  C石墨化处理后,硼酸处理的 D1 平均石墨化度为 48.8%,未处理的 D0 为 17.9%。说明 CF 经硼酸改性后大大提高了其石墨化能力。从 CF 的微晶结构参数也可以看出,硼酸改性后,CF 的微晶尺寸  $L_{\rm c}$  从 6.2 nm 提高到 8.6 nm,面间距  $d_{002}$  从 0.342 6 降低到 0.340 4 nm。纤维  $L_{\rm c}$  的增大和  $d_{002}$ 的减小说明 B 在 CF 的高温热处理过程中确实存在一定的促进石墨微晶生长和提高其完善化程度的作用。

文献[10]显示: 高温处理过程中, H<sub>3</sub>BO<sub>3</sub> 脱水形 成 B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 与纤维中的 PhCN 反应生成 BN, BN 在 2 000 ℃以上发生分解,生成单质 B,而单质 B向 纤维内部扩散, N 从纤维中挥发。也正是由于硼酸的 这种腐蚀作用,造成了 D1 炭纤维表面褶皱、沟槽的 加深和粗糙度增加。硼原子是缺电子原子,具有较强 的吸电子性, 因此进入纤维表面的硼会吸引碳原子中 的电子,导致碳原子之间共价键的断裂,碳骨架结构 重排。文献[12]中电子显微镜研究发现的含硼碳素材 料的位错环,有效证明了硼断键的观点。另外,硼原 子的共价半径仅为 0.088 nm, 碳原子的共价半径为 0.077 nm, 二者相差仅为 0.011 nm, 具有较好的相容 性, 且硼原子在石墨晶体 a 向的扩散系数高达 6 320 cm²/s<sup>[13]</sup>,可以通过扩散固溶优先占据紊乱的或层状的 碳结构,通过断健与缺陷处活性碳原子的不饱和键形 成共价键结构,参与六角网格平面的构筑,使石墨化 的反应活化能降低,从而促进乱层碳结构向理想石墨 结构转化。因此, 在相同高温热处理条件下, 硼酸改 性的 CF 中六角网平面缺陷得到一定消除,提高了无 定形炭向石墨转化的程度。

## 2.2 硼酸对材料导热性能的影响

## 2.2.1 复合材料性能

表 2 所列为复合材料的性能。由表 2 可知,经过相同的增密和热处理后,D1 样品石墨化度明显高于D0 样品;就导热系数而言,D1 垂直纤维方向的导热系数是 D0 的 2.7 倍,平行纤维方向的导热约为 D0 的 2.2 倍。

#### 表 2 复合材料性能

Table 2 Properties of composites

Sample	Fiber content/	Density/ (g·cm <sup>-3</sup> )	Graphitization degree/%	Thermal conductivity/ (W·m <sup>-1</sup> ·K <sup>-1</sup> )	
				Perpendicula	r Parallel
D0	36.6	1.68	44.9	10.41	120.56
D1	36.6	1.68	82.0	27.45	262.07

图 2 所示为两样品的偏光显微组织。从图 2 中可看出,2 种样品中所沉积热解炭的微观形貌存在较明显的差异。D0 样品中热解炭呈圆壳状环绕炭纤维,在偏振光下呈现明显的十字消光条纹,但细节很少,且存在清晰的环绕炭纤维同心裂纹,为典型的光滑层结构<sup>[14]</sup>,纤维与热解炭结合疏松,存在明显的界面裂纹(见图 2(a));而 D1 样品中,热解炭致密,与炭纤维结合较紧密,未出现环绕纤维的同心圆裂纹。且该热解炭呈现沿炭纤维径向发散、衬度不一的褶皱状,此结构与文献[14]描述的粗糙层热解炭结构类似(见图 2(b)和(c))。即使在相同沉积条件下,D0 样品所沉积的热解炭为致密度较低的光滑层结构,而 D1 样品所沉积的热解炭为致密度较低的光滑层结构,而 D1 样品所沉积的热解炭为致密度较高的类粗糙层结构。

为了进一步确定热解炭的微区有序度,采用激光拉曼光谱对其微观区域(a, b 和 c 区)进行研究。所测得 2 种样品的拉曼光谱结果如图 3 所示。由图 3 可看出,完整性很好的石墨单晶的拉曼光谱中只存在 1 583 cm<sup>-1</sup> (G 峰)振动模  $E_{2g}$  的散射峰,G 峰代表石墨的散射峰,而 C/C 复合材料的拉曼光谱中还出现 1 332 cm<sup>-1</sup> (D 峰)散射峰,D 峰由不存在于六方石墨晶格内的振动产生,其相对强度表征非石墨化的边界多少。根据 D 峰强度  $I_D$  和 G 峰强度  $I_G$  比值  $R(R=I_D/I_G)$ 的大小可判断 C/C 复合材料表面结构有序的程度  $I_G$  的大小可判断  $I_G$  位与石墨微晶 La 或无缺陷区域成正比。图 3 所示为 2 种样品的拉曼光谱结果。对应 I/R 值如表 3 所列。结合图 3 和

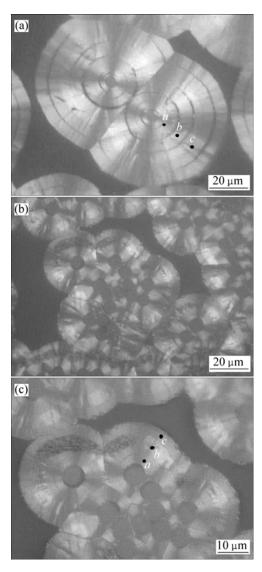
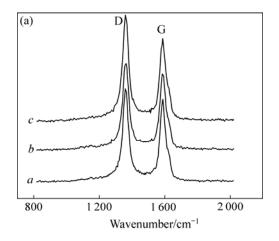


图 2 复合材料的显微组织及拉曼光谱的检测位置

**Fig.2** Microstructures of composites and Raman analysis location: (a) Sample D0; (b), (c) Sample D1

表 3 可知, D1 样品中热解炭对应微区的 1/R 值明显大于 D0 样品的,即纤维经硼酸改性后,所沉积的热解炭显微有序度大大提高。

C/C 复合材料中炭纤维上所沉积热解炭的微观结构取决于沉积过程中的微环境<sup>[17]</sup>。一般地,在化学气相渗透(Chemical vapor infiltration, CVI)过程中发生两类反应,即气一气均相反应和在纤维表面沉积热解炭的气—固多相反应<sup>[18]</sup>。本研究中 2 种材料纤维含量、预制体结构及沉积条件均相同,因此,CVI 过程中气—气均相反应的微观环境基本一致。但由于硼酸处理后,2 种样品中炭纤维表面出现明显差异,因此 2 种材料 CVI 过程中碳源气体在炭纤维表面吸附,热解的微环境相应也存在差异。D1 样品中 CF 经硼酸改性



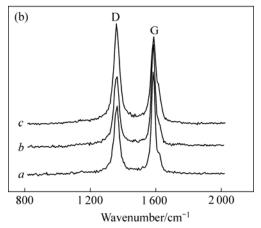


图 3 2 种样品拉曼光谱

**Fig.3** Raman spectra of pyrocarbon for two kinds of composites: (a) Sample D0; (b) Sample D1

表 3 样品拉曼光谱对应 1/R 值

**Table 3** 1/*R* value of corresponding pyrocarbons obtained from Raman spectra

Sample	Location in Fig.2(c)	1/ <i>R</i>	
D0	a	0.89	
	b	0.87	
	c	0.78	
D1	a	1.00	
	b	1.26	
	c	0.90	

后,表面粗糙度明显增加(见图 1),一方面,坯体内比表面积增加,使得沉积过程中热解炭在炭纤维上吸附形核的活性点增加,对反应气体的吸附量增多,从而导致毡体内部气体过饱和度降低,因此沉积过程中以气相反应为主的形核反应机制受到抑制,生长机制逐渐起主导作用<sup>[19]</sup>,使得碳原子在固气界面上的堆积缓慢、有序,直接导致晶体有序度升高;另一方面,纤

维表面粗糙度的提高,有效提高了所沉积热解炭与 CF 的机械啮合程度,改善了热解炭与 CF 的界面结合状态。根据应力石墨化理论<sup>[20]</sup>,只有在沉积态形成排列较规则的石墨微晶,才可能在后续石墨化过程中获得较高的石墨化度。另外,硼酸改性后 CF 表面沿纤维轴向的褶皱和沟槽在热处理过程中对热解炭石墨微晶片层沿 CF 轴向的生长、重排或滑移起到了一定的诱导作用。因此,相同温度的石墨化处理后,预制体结构和纤维含量相同的 2 种样品中, D1 材料的石墨化度明显高于 D0 材料的。

## 2.2.2 材料导热性能

对于 C/C 复合材料,碳原子的晶格震动是材料热传导的基础。据量子理论,晶格振动的能量是量化的,这样材料中的热能传波就可看成是声子以弹性波的形式进行传播。即 C/C 复合材料中的热传导是声子相互作用的结果,根据 Debby 公式,C/C 复合材料的热导率还可表示为

$$\lambda = (1/3)c_{v} \cdot v \cdot L \tag{1}$$

式中  $\lambda$  为导热率;  $c_v$  为体积热容; v 为声子的传播速度; L 为声子的平均自由程。

室温下炭-石墨材料热传导率主要由声子的平均自由程 *L* 的大小决定,*L* 的大小取决于声子的碰撞和散射,与材料微晶尺寸基本成正比<sup>[21]</sup>。声子在 C/C 复合材料中的作用方式分为 2 种: 1) 声子与声子的相互作用; 2) 声子与缺陷、界面的相互作用。因此 C/C 复合材料微观结构对材料的导热性能具有重要的影响。

本研究中的2种样品,均为单向纤维预制体,纤 维含量和类型均相同,且通过 CVI 增密至相等密度, 孔隙率基本一致。对于平行纤维方向的热传导,增强 相炭纤维是材料中热传递的重要通道。D1 样品中 CF 由于前述硼酸的催化石墨化作用,其石墨化度为 D0 样品中 CF 的 2.7 倍,即 D1 中 CF 石墨微晶结构更完 善,微晶尺寸 $L_c$ 更大,面间距 $d_{002}$ 更小,因此,声子 沿纤维轴向的平均自由程更大, 更有利于沿纤维方向 的热传导;另一方面,基体炭对材料沿纤维方向的导 热也有相应的贡献, 因此材料基体炭的微观结构同样 影响材料在该方向的导热。2种样品中基体炭均为CVI 热解炭,但 D0 材料中热解炭为结晶度低的光滑层结 构,而由于硼酸对炭纤维催化及表面改性,导致 D1 材料中所沉积的热解炭为结晶度较高的类粗糙层结 构。即 D1 材料中热解炭微区结构更完整,微晶尺寸  $L_{c}$ 更大,面间距  $d_{002}$ 更小,因此,其平均自由程更大, 更利于导热,从而可看出,D1 材料沿纤维方向的导热 系数高于 D0 材料。

对于垂直于纤维方向的导热, 热传导的主要通道 为基体炭。因此基体炭的微观结构、孔隙度、裂纹和 缺陷等都对材料垂直纤维方向的导热有重要的影响。 由图 2 可知, D0 中热解炭为典型光滑层结构,与 CF 结合界面存在明显的裂纹,且热解炭本身存在很多环 绕 CF 的同心圆裂纹, 而 D1 中热解炭有粗糙层的结构 特征,与 CF 结合紧密,且热解炭本身较致密,未出 现同心圆裂纹。首先,光滑层热解炭结晶度低,石墨 微晶尺寸小, 声子平均自由程小, 缺陷和晶界较多, 传热过程中声子散射中心较多, 热损失较大, 因此导 热效率低,另外,D0 样品中基体炭的同心圆裂纹和基 体炭/炭纤维的界面裂纹都是沿炭纤维轴向, 使得炭纤 维和热解炭界面间的热传导主要靠裂纹中的空气进行 热扩散来实现, 因此严重阻碍了材料垂直纤维方向的 热传导,影响材料该方向的传热效率。因此, D0 材料 垂直纤维方向的导热系数也明显低于 D1 材料的。

## 3 结论

- 1) 硼酸改性显著提高了炭纤维的可石墨化性能, 调整了纤维的表面状态, 从而有效地促进 CVI 过程中炭纤维表面沉积较高织构热解炭。
- 2) 硼酸通过对炭纤维、热解炭微观炭结构及热解炭与炭纤维界面结合状态的调整,有效地提高了 C/C 复合材料的导热性能。

#### REFERENCES

- [1] HINO T, AKIBA M. Japanese development of fusion reaction plas-ma components[J]. Fusion Engineering and Design, 2000, 49(2): 97–105.
- [2] MANOCHA L M, WARRIER A, MANOCHA S, SATHIYAMOORTHY D, SATHIYAMOORTHY D. Thermophysical properties of densified pitch basedcarbon/carbon materials— I . Unidirectional composites[J]. Carbon, 2006, 44(3): 480–487.
- 3] 高晓晴, 郭全贵, 刘 朗, 宋进仁. 高导热炭材料的研究进展 [J]. 功能材料, 2006, 37(2): 173-177. GAO Xiao-qing, GUO Quan-gui, LIU Lang, SONG Jin-ren. The study progress on carbon materials with high thermal conductivity[J]. Journal of Functional Materials, 2006, 37(2): 173-177.
- [4] 芦时林, RAND B. 高导热大直径中间相沥青炭纤维的研制及结构表征[J]. 新型炭材料, 2000, 15(1): 1-5.

  LU Shi-lin, RAND B. Large diameter carbon filaments from mesophase pitch for thermal management applications[J]. New

- Carbon Materials, 2000, 15(1): 1-5.
- [5] LUO Rui-ying, LIU Tao, LI Jin-song, ZHANG Hong-bo, CHEN Zhi-jun, TIAN Guang-lai. Thermophysical properties of carbon/carbon composites and physical mechanism of thermal expansion and thermal conductivity[J]. Carbon, 2004, 42(4): 2887–2895.
- [6] SCHMIDT D L, DAVISON K E, THEIBERT L S. Unique application of carbon-carbon composite materials(Part two)[J]. SAMPE Journal, 1999, 35(4): 51–63
- [7] 王海军,王齐华,顾秀娟.碳/碳复合材料抗氧化行为的研究进展[J]. 材料科学与工程,2003,21(1):117-121. WANG Hai-jun, WANG Qi-hua, GU Xiu-juan. Actuality and prospect in research of oxidation-resistant properties for carbon/carbon composites[J]. Materials Science and Engineering, 2003, 21(1):117-121.
- [8] 杨海瑞, 刘晓荣, 杨俊和, 潘嘉祺. 碳纤维催化石墨化的研究 概况[J]. 上海应用技术学院学报, 2007, 7(1): 69-74.

  YANG Hai-rui, LIU Xiao-rong, YANG Jun-he, PAN Jia-qi.
  Research on catalytic graphitization of carbon fiber[J]. Journal of Shanghai Institute of Technology, 2007, 7(1): 69-74.
- [9] HOWE J Y, JONES L E. Influence of boron on structure and oxidation behavior of graphite fiber, P120[J]. Carbon 2004, 42(3): 461–467.
- [10] 李东风, 王浩静, 贺 福, 王心葵. 碳纤维高温热处理技术进展[J]. 化工进展, 2004, 23(8): 823-826.

  LI Dong-feng, WANG Hao-jing, HE Fu, WANG Xin-kui.

  Progress of high temperature heat treatment technology of carbon fiber[J]. Chemical Industry and Engineering Progress, 2004, 23(8): 823-826.
- [11] 周蔚虹, 张红波, 虞露彬. 碳纤维毡体添加硼酸高温热处理对 C/C 复合材料氧化行为的影响[J]. 矿冶工程, 2005, 25(5): 66-69.

  ZHOU Wei-hong, ZHANG Hong-bo, YU Lu-bin. Influence of heat treatment with boric acid on carbon/carbon composites oxidation behavior[J]. Mining and Metallurgical Engineering,
- [12] 陈蔚然. 碳素材料工艺基础[M]. 长沙: 湖南大学出版社, 1985.

2005, 25(5): 66-69.

- CHEN Wei-ran. Process foundation of carbon materials[M]. Changsha: Hunan University Press, 1985.
- [13] JONES L E,THROWER P A. Influence of boron on carbon fiber microstructure, physical properties, and oxidation behavior[J]. Carbon, 1991, 29(2): 251–269.
- [14] SUN Wan-chang, LI He-jun, HAN Hong-mei, ZHANG Shou-yang, LI Ke-zhi. Microstructure of the pyrocarbon matrix prepared by CLVI process[J]. Materials Science and Engineering, 2004, 369(1): 245–249.
- [15] TUINTRA F, KOENIG J. Raman spectrum of graphite[J]. The Journal of Chemical Physics, 1970, 53(2): 1126–1130.
- [16] LESZEK N, PAUL W, JAGODZINSKI. Raman spectroscopic characterization of graphites: A reevaluation of spectra/structure correlation[J]. Carbon, 1993, 31(8): 1313–1317.
- [17] 熊 杰, 邹志强, 汤中华, 张红波, 熊 翔. 载气对 C/C 复合材料 CVI 热解炭显微结构的影响[J]. 复合材料学报, 2004, 21(6): 87-92.

  XIONG Jie, ZOU Zhi-qiang, TANG Zhong-hua, ZHANG Hong-bo, XIONG Xiang. Effect of carrier gas on the microstructure of CVI pyrocarbon in C/C composite[J]. Acta

Materiae Compositae Sinica, 2004, 21(6): 87-92.

- [18] 熊 翔, 汤中华, 张红波, 熊 杰, 浦继强. 载气对 CVI C/C 材料密度和热解炭结构分布的影响[J]. 中国有色金属学报, 2006, 16(3): 385-391.

  XIONG Xiang, TANG Zhong-hua, Zhang Hong-bo, XIONG Jie, PU Ji-qiang. Effect of carrier gas on density and microstructure distribution of CVI-derived C/C composites[J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals, 2006, 16(3): 385-391.
- [19] HU Z J, ZHANG W G, HUTTINGER K J, REZNIK B, GERTHSEN D. Influence of pressure, temperature and surface area/volume ratio on the texture of pyrolytic carbon deposited from methane[J]. Carbon, 2003, 41(4): 749–758.
- [20] HISHIYAMA Y, INAGAKI M, KIMURA S. Graphitization of carbon fiber/glassy carbon composites[J]. Carbon, 1974, 12: 249–258.
- [21] SAVAGE G. Carbon carbon composites[M]. London: Chapman & Hall, 1993: 309–317.

(编辑 李艳红)