

文章编号: 1004-0609(2006)03-0385-07

载气对 CVI C/C 材料密度和热解炭结构分布的影响^①

熊 翔, 汤中华, 张红波, 熊 杰, 浦继强
(中南大学 粉末冶金国家重点实验室, 长沙 410083)

摘 要: 采用定向流动热梯度 CVI 工艺, 以丙烯作炭源气, 以针刺碳纤维整体毡作预制体分别研究了加氢气和氮气作载气对 C/C 复合材料密度和热解炭结构分布的影响。结果表明, 载气对热梯度 CVI C/C 材料密度和热解炭结构沿径向分布的均匀性有重要影响。当其它工艺条件相同时, 经过 400 h 的沉积, 采用 N₂ 作载气时所得炭盘的平均体密度为 1.54 g/cm³, 炭盘密度沿径向分布的偏差 $\Delta\rho$ 为 0.24 g/cm³, 在炭盘的外侧易形成 SL 结构热解炭; 而采用 H₂ 作载气时, 可以得到平均体密度为 1.67 g/cm³、热解炭结构分布高度均匀的全 RL 结构 PyC 基 C/C 复合材料, 且炭盘密度沿径向分布的偏差 $\Delta\rho$ 仅为 0.11 g/cm³, 密度分布均匀性提高一倍以上。不管是采用 N₂ 还是 H₂ 作载气, 炭盘的密度沿周向分布都十分均匀 ($\Delta\rho \leq 0.02$ g/cm³), 且炭盘的较低密度部位均位于中间偏内侧。

关键词: C/C 复合材料; 化学气相渗透; 载气; 热解炭

中图分类号: TB 332

文献标识码: A

Effects of carrier gas on density and microstructure distribution of CVI-derived C/C composites

XIONG Xiang, TANG Zhong-hua, ZHANG Hong-bo, XIONG Jie, PU Ji-qiang
(State Key Laboratory of Powder Metallurgy, Central South University,
Changsha 410083, China)

Abstract: Needled carbon fibre integrated preforms were densified by directional flow thermal gradient CVI process from carbon source gas C₃H₆, and the effects of introducing active carrier gas (H₂) and inert carrier gas (N₂) on the bulk density and microstructure distribution of C/C composites obtained were investigated, respectively. The results show that the type of carrier gases has noticeable influences on the radial distribution of density and microstructure of C/C composites. When N₂ is used as carrier gas, the average bulk density of the resultant disk is 1.54 g/cm³ after 400 h infiltration, and the density distribution discrepancy ($\Delta\rho$) of the disk along the radial direction is 0.24 g/cm³. Furthermore, the smooth laminar pyrolytic carbon is subjected to form at the exterior part of the C/C disks. Unlike N₂, when H₂ is used as carrier gas, a complete rough laminar pyrolytic carbon matrix and C/C disks with average bulk density of 1.67 g/cm³ can be obtained within the same time, and the density distribution discrepancy of the disk along the radial direction is only 0.11 g/cm³, which means the density homogeneity of the radial distribution of C/C disks is more than doubled. It is also shown that no matter what type of carrier gas is employed, the circumferential density profile is very homogeneous ($\Delta\rho \leq 0.02$ g/cm³) and the lower density zone is found to be the middle position which is adjacent to the inner part of the C/C disks.

Key words: C/C composites; CVI; carrier gas; pyrolytic carbon

① 基金项目: 国家重点基础研究发展规划资助项目(2005CB600903)

收稿日期: 2005-08-09; 修订日期: 2005-12-14

作者简介: 熊 翔(1963-), 男, 教授, 博士生导师。

通讯作者: 熊 翔, 教授, 博士; 电话: 0731-8836079; E-mail: xiaopeng@mail.csu.edu.cn

C/C 复合材料因其优良的高温力学性能、热物理性能以及摩擦磨损性能而成为新一代航空刹车材料。化学气相沉积(CVD)或化学气相渗透(CVI)是制备高性能航空刹车用 C/C 复合材料的首选办法。这是因为,通过 CVI 增密不仅可以实现纤维和基体之间紧密、牢固的结合,还可以通过控制 CVI 工艺条件控制热解炭基体的结构。按热解炭(PyC)的偏光显微结构,可将其分为粗糙层(RL)结构、光滑层(SL)结构和各向同性(ISO)结构三种基本类型^[1]。其中 RL 结构 PyC 经石墨化处理,硬度低,导热性能好。以 RL 结构 PyC 为基体的 C/C 复合材料在制动过程中,摩擦表面能形成一层连续致密的自润滑保护膜;如果基体炭中出现 SL 结构 PyC,则会影响到摩擦膜的均匀性和完整性,从而降低材料的摩擦磨损性能^[2~4]。因此,通过控制 CVI 工艺条件获得密度分布均匀的全 RL 结构 PyC 基 C/C 复合材料是制备高性能 C/C 刹车材料的关键。

热梯度 CVI 工艺可以实现 C/C 复合材料的快速增密^[5~7]。但由于在 CVI 过程中预制体内存在温度梯度和浓度梯度,热解炭的沉积是在一定的温度区间同时进行,因此,一般认为很难得到全 RL 结构 PyC^[8]。在 CVI 过程中,一般采用炭源气和某种载气的混合气体作原料气体,常用的载气包括惰性气体 N_2 和活性气体 H_2 。有研究^[9, 10]表明, N_2 在 CVI 过程中仅起到稀释作用,对 PyC 的结构无明显影响;而 H_2 可以调节 PyC 沉积时的微环境气氛,更有利于得到 RL 结构 PyC。关于载气对 CVI C/C 材料密度和 PyC 结构分布的影响,目前尚未见公开报道。本文作者分别采用 N_2 和 H_2 作载气,研究载气对热梯度 CVI C/C 复合材料密度和 PyC 结构分布的影响,并就载气的作用机制作初步的探讨。

1 实验

1.1 实验装置

CVI 增密在定向流动热梯度 CVI 炉中进行,其沉积室结构如图 1 所示。发热体位于沉积室的中心,沿试样的径向形成温度梯度。在沉积室内装入一定量的盘形预制体,各预制体之间以薄垫片隔开。试样外侧与沉积室内壁之间构成外环空间,试样内侧与发热体之间构成内环空间,原料气体从外环空间均匀地流经坯体,其中碳源气的一部分通过热解反应变为热解炭不断地沉积在碳纤维表面,其余的反应物气体和部分尚未充分反应的气体流经坯

体,后进入内环空间被抽出炉外。图中箭头表示气体的流动方向,可以看到,在 CVI 过程中气体始终处于定向流动状态,从而可以大大提高炭源气的利用率和避免形成炭黑。实验过程中热电偶测温点位于试样最内侧。

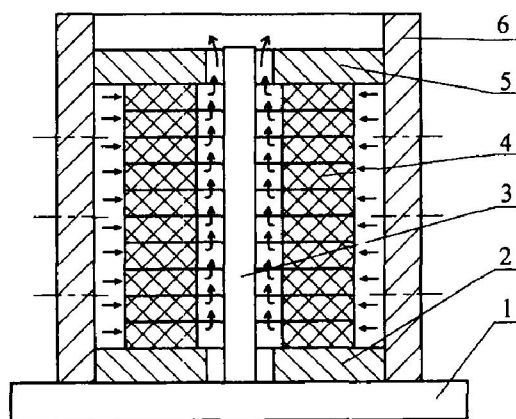


图 1 CVI 炉沉积室结构示意图

Fig. 1 Schematic diagram of deposition chamber of CVI furnace

1—Sample holder; 2—Heat insulator;
3—Heating elements; 4—Sample column;
5—Graphite lid; 6—Graphite muffler

1.2 C/C 复合材料的制备

以无纬炭布与短碳纤维薄毡交替叠层,采用针刺技术在垂直布面方向引入增强纤维制成准三维碳纤维盘形预制体。预制体尺寸规格为:外径 420 mm,内径 190 mm,厚度 30 mm。碳纤维的体积分数为 35%。C/C 复合材料的制备工艺流程为:预制体→高温预处理→CVI 增密→石墨化→C/C 复合材料。CVI 增密过程中,采用丙烯作炭源气,坯体最内侧控制温度 950 $^{\circ}C$,炉内压力为 10 kPa,炭源气和载气的流量之比为 1:1,分别采用 N_2 和 H_2 作载气,沉积时间均为 400 h。

1.3 显微结构分析

从每批试验件中选取位于料柱中间位置的炭盘进行密度分布测试和热解炭的偏光显微结构分析。如图 2 所示,依次按 0° 、 90° 、 180° 、 270° 这 4 个位置沿炭盘径向从最内侧到最外侧按均匀间隔取 $d10$ mm 圆柱体样 16 个(每个位置取样 4 个),将所有的圆柱体样进行端面磨加工后测体密度,任选其中一组位于同一径向的 4 个试样经 2500 $^{\circ}C$ 、1 h 的石墨化处理后测试样的石墨化度,然后进行金相显微结构分析。关于石墨化度的测试方法详见文献[11]。显微结构分析在 POLYVAR MAT 型光学金

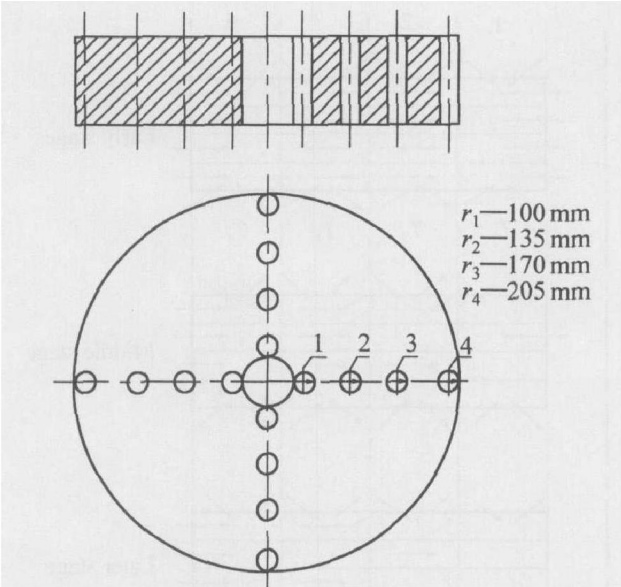


图 2 炭盘密度与显微结构分析取样示意图

Fig. 2 Schematic diagram of sampling for density measurement and microstructure analysis of carbon/ carbon disk

相显微镜上进行。所有金相样的磨面按图示箭头方向取试样的纵切面。

2 结果与讨论

2.1 载气对炭盘密度分布均匀性的影响

图 3 和 4 所示分别为两种载气条件下炭盘密度沿周向的分布。由图可以看到, 不管是采用 N_2 还是 H_2 作载气, 炭盘的密度沿周向分布都十分均匀。这一结果是很容易理解的。根据图 1 可知, 由于采

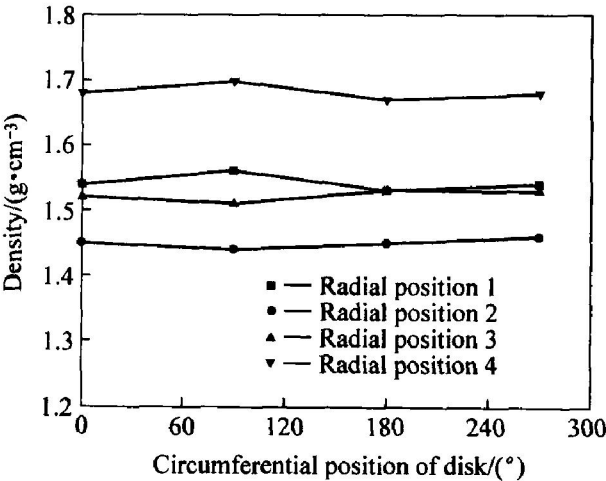


图 3 用 N_2 作载气时炭盘密度沿周向分布

Fig. 3 Density distribution of carbon/ carbon disk along circumference (carrier gas: N_2)

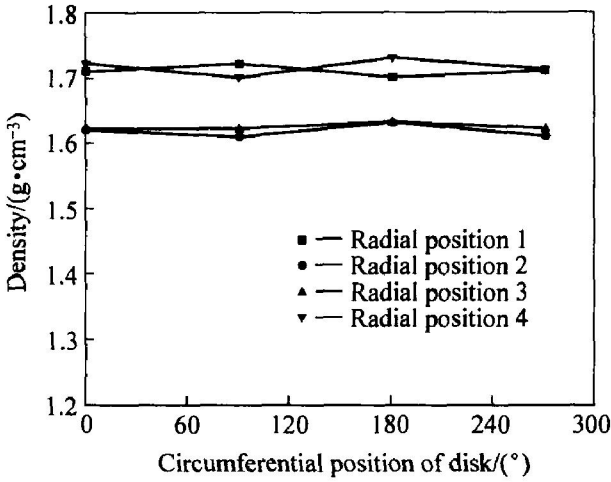


图 4 用 H_2 作载气时炭盘密度沿周向分布

Fig. 4 Density distribution of carbon/ carbon disk along circumference (carrier gas: H_2)

用侧向均匀供气 and 实现了气体定向流动, 使得盘形预制体的沉积环境具有中心对称性, 也就是说, 凡是处于同一半径附近区域, 其沉积工艺条件如温度、压力、碳源气浓度、气相滞留时间、气体扩散渗透的难易程度等都基本相同。因此, 对定向流动热梯度 CVI 工艺而言, 炭盘密度沿周向分布总是很均匀的, 这也是该工艺的一个显著特点。

图 5 所示为两种载气条件下炭盘密度沿径向的分布。由图可以看到, 在相同的沉积时间(400 h)内, 用 N_2 作载气所得炭盘的平均体密度为 1.54 g/cm^3 , 用 H_2 作载气时所得炭盘的平均体密度为 1.67 g/cm^3 。

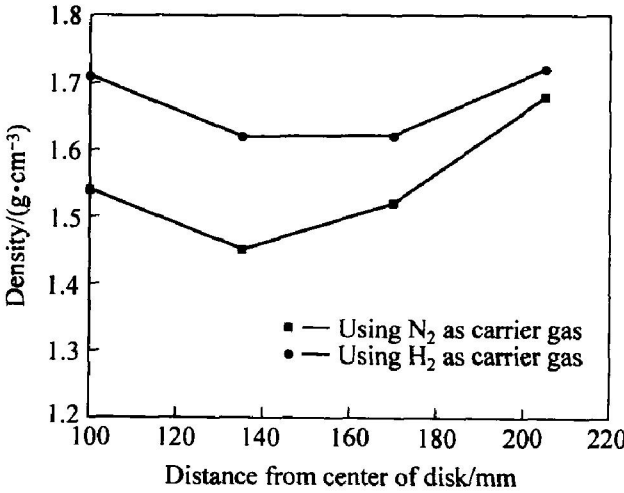


图 5 两种载气条件下炭盘密度沿径向的分布

Fig. 5 Comparison of density distribution of disk along radial position under two different conditions

用 N_2 作载气时, 炭盘密度沿径向的分布不均匀 ($\Delta\rho = \rho_{\max} - \rho_{\min} = 0.24 \text{ g/cm}^3$), 外侧密度最高, 中间和内侧密度低, 密度最低处位于中间偏内侧; 用 H_2 作载气时, 炭盘密度沿径向的分布均匀性得到明显的改善 ($\Delta\rho = 0.11 \text{ g/cm}^3$), 炭盘内侧与外侧的密度基本一致, 密度较低处同样位于炭盘中部以及中间偏内侧。

一般地, 在 CVI 过程中可发生两类反应: 即气-气均相反应和在基底表面沉积热解炭的气-固多相反应。从提高 CVI 增密效率来考虑, 不但要严格控制气-气均相反应, 还应该控制气-固多相反应的速率, 特别是预制体表面的反应与沉积速率。在理想情况下(如极大的温度梯度), 热梯度 CVI 工艺可基本克服气体扩散传输与表面反应动力学的限制, 但实际上温度梯度不能太大, 否则会引起能耗过高和造成炉体设计制造上的困难。因此, 对定向流动-热梯度 CVI 工艺来说, 在沉积的中后期, 反应气体在坯体内的可渗透性仍然是影响坯体最终致密化程度的决定性因素。

H_2 作为一种活性气体, 在 CVI 过程中所起的作用与 N_2 相比有很大的不同。据报道^[12], H_2 既能抑制气-气均相反应, 也能抑制气-固多相反应。根据气-固多相反应的吸附机理, 热解炭的产生可看作吸附、表面反应与解吸 3 个基本步骤。在坯体表面, 单位体积内的表面积低, 因此, 只有一小部分 C_3H_6 的热解中间产物被吸附, 大部分在气相中发生聚合反应生成 C_{∞} 。 C_{∞} 形成热解炭的速率比 C_1 或 C_2 形成热解炭的速率要快得多^[13]。在坯体内部, 单位体积内的沉积表面积要比坯体外表面高得多, 因此, C_3H_6 的热解中间产物大部分被吸附, 热解炭的形成主要来自于 C_1 与 C_2 , 气相中的聚合反应此时已不再是主要的反应。加 H_2 作载气后, H_2 能抑制热解炭的生成, 但对外表面的影响与孔隙内表面的影响是不同的。依据文献[14]所述, H_2 能明显抑制 C_{∞} 生成热解炭, 但对 C_1 及 C_2 生成热解炭的抑制作用较弱。这就意味着加 H_2 可显著降低坯体外表面的沉积速率, 而对孔隙内表面的沉积速率影响不大。这对避免坯体的孔隙开口端过早封闭、延长有效增密时间、提高沉积效率是十分有利的。正是由于 H_2 的这种特殊作用, 使得用 H_2 作载气时, 在本试验条件下, 所得炭盘的总体密度比用 N_2 作载气时所得炭盘的总体密度要高。

用 H_2 作载气时, 炭盘密度沿径向分布的均匀性有明显的改善, 也应归功于 H_2 对 PyC 在坯体表面沉积的抑制作用。图 6 所示为 CVI 过程中气体在

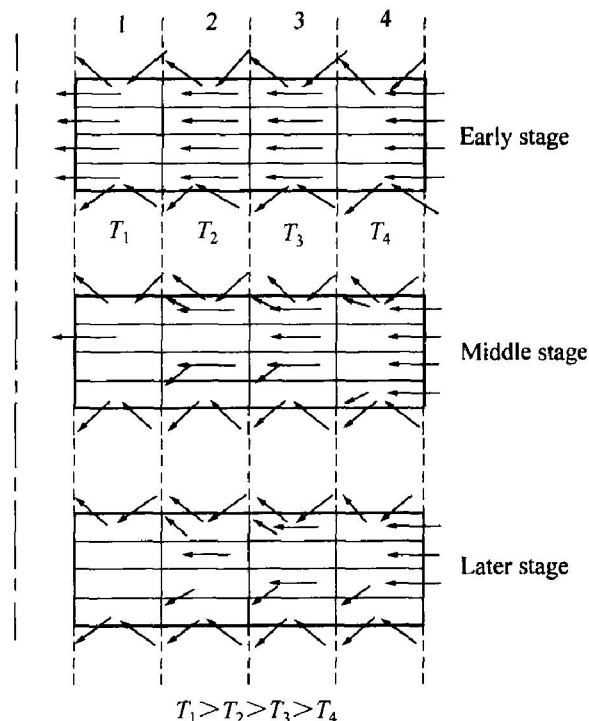


图 6 CVI 过程中气体在坯体内的扩散渗透示意图
Fig. 6 Schematic drawing of gas diffusion and infiltration in preforms during chemical vapor infiltration (arrows stand for gas flow direction)

坯体内的扩散渗透示意图。

将坯体按径向从内侧到外侧大致分为 4 个区域。在 CVI 初期, 当坯体最内侧为 950°C 时, 最外侧为 840°C , 此时 1 区温度最高, 受气充足, 沉积快而充分, 2、3、4 区均有不同程度的沉积。随着沉积的进行, 坯体密度增加, 导热性提高, T_2 、 T_3 、 T_4 均逐渐升高, 于是进入 CVI 中期。此时, 由于坯体表面的孔隙开口端部分封闭和坯体内部孔隙通道变窄, 1、2、3 区的受气受到限制, 4 区温度适中, 受气充足, 在这一阶段, 密度增长最快; 到了 CVI 后期, 1、2 区受气量急剧减少, 沉积多发生于外表面, 3 区受气受到限制, 但仍有少量沉积, 4 区气体扩散路程最短, 受气量仍较充足, 此时 4 区的密度仍有较大的提高。因此, 采用 N_2 作载气时, 炭盘 4 区密度最高, 2、3 区密度偏低, 其中 2 区密度最低。当采用 H_2 作载气时, 由于 H_2 对 PyC 在坯体表面沉积的抑制作用, 可以使得 1、2、3 区在 CVI 中期仍保留较多的受气通道, 从而保证坯体的 1、2、3 区在 CVI 中期有较充分的沉积, 相应地 1、2、3 区的密度得到了提高。但在整个 CVI 过程中, 1、2、3、4 区受气不均衡的现象仍然存在, 炭盘的 2、3 区由于受气量仍受到一定限制, 因此最终成于炭盘的较低密度区。

2.2 载气对炭盘热解炭结构分布均匀性的影响

图 7 和 8 所示分别为两种不同载气条件下试样

的 PyC 结构沿炭盘径向分布的情况。由图可以看到, 以 N₂ 作载气时, 1[#]、2[#]、3[#] 试样为 RL 结构

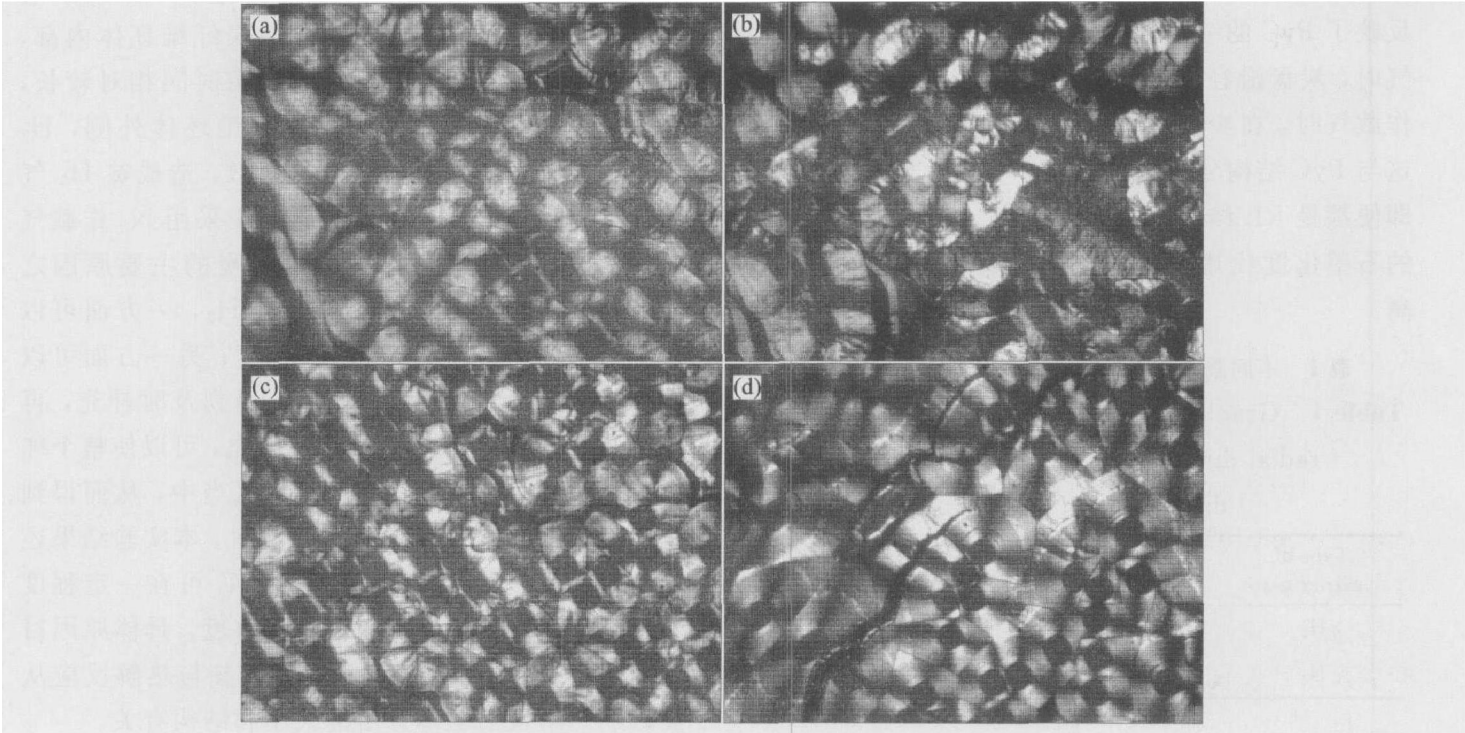


图 7 以 N₂ 作载气时试样的热解炭结构沿炭盘径向分布

Fig. 7 Microstructure distribution of pyrocarbon along radial direction of sample disk(carrier gas: N₂)

(a) —Sample 1[#] ; (b) —Sample 2[#] ; (c) —Sample 3[#] ; (d) —Sample 4[#]

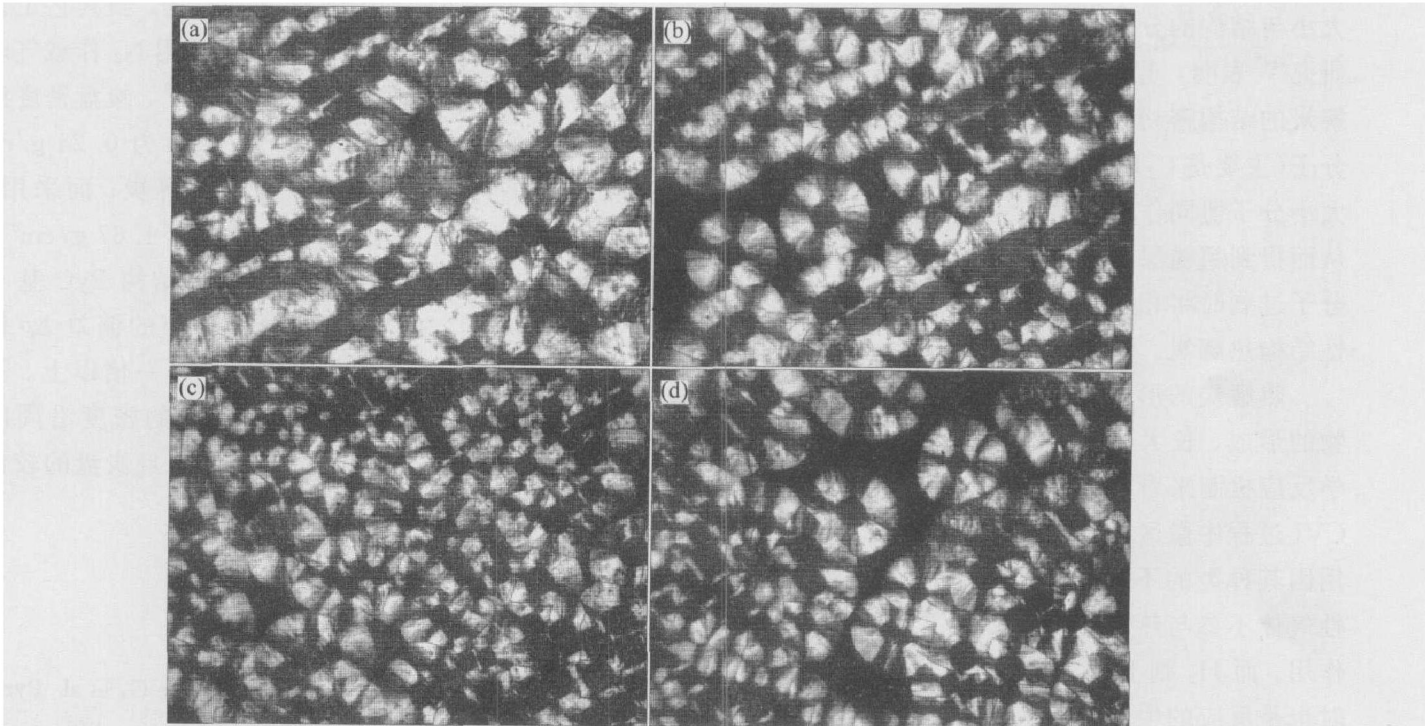


图 8 以 H₂ 作载气时试样的热解炭结构沿炭盘径向分布

Fig. 8 Microstructure distribution of pyrocarbon along radial direction of sample disk(carrier gas: H₂)

(a) —Sample 1[#] ; (b) —Sample 2[#] ; (c) —Sample 3[#] ; (d) —Sample 4[#]

PyC, 4[#] 试样为 SL 结构 PyC(见图 7); 而以 H₂ 作载气时, 1[#]、2[#]、3[#]、4[#] 试样均为 RL 结构 PyC(见图 8)。表 1 所列不同载气条件下炭盘石墨化度沿径向分布。当预制体相同时, 石墨化度的高低反映了 PyC 的结构。从表 1 可以看到, 以 H₂ 作载气时, 炭盘沿径向的石墨化度十分均匀, 而以 N₂ 作载气时, 在炭盘的外侧出现了低石墨化度区域, 这与 PyC 结构分布是一致的。另外, 还可以看到, 即便都是 RL 结构 PyC, 当用 H₂ 作载气时, 试样的石墨化度比用 N₂ 作载气时试样的石墨化度略高。

表 1 不同载气条件下炭盘石墨化度沿径向分布

Table 1 Graphitization degree distribution along radial direction of sample disk under different gas condition

Type of carrier gas	Sample 1 [#]	Sample 2 [#]	Sample 3 [#]	Sample 4 [#]
H ₂	78.0	77.3	76.4	77.4
N ₂	72.1	71.8	68.7	35.4

现已证实^[14, 15], 热解炭结构与沉积机制有关, 但更主要的是取决于反应机制, 也就是说, 热解炭结构与微区气相组成有直接的联系。在 CVI 过程中, 反应区的气相组成物包括芳烃和小分子链烃(含分子与官能团)。随 CVI 工艺条件的变化, 不同大小与结构的分子所占的体积分数亦发生变化。有研究^[14]表明, 芳烃与小分子链烃的相对含量与热解炭的结构密切相关, 当芳烃(C₆H₆)与小的线性烃分子(主要是 C₂H₂)含量之比在一合适的范围内时, 大小分子协同作用形成完全缩聚的平面分子结构, 从而得到粗糙层结构热解炭。当芳烃或小的线性烃分子过剩时将相应得到光滑层结构热解炭或各向同性结构热解炭。

热解炭的形成过程总是伴随着一系列环状化合物的形成、长大、脱氢等反应。从热解炭形成的化学反应机制来看, 温度、气相滞留时间无疑是影响 CVI 过程中微区气相组成的主要因素。而载气的作用因其种类的不同有很大的差别。N₂ 作为一种惰性气体不参与热解反应, 在 CVI 过程中仅起到稀释作用。而 H₂ 则不同, H₂ 既可以参与热解反应, 同时也是反应的生成物。不管是炭源气本身热解生成的 H₂ 还是在原料气中引入的 H₂, 都可在一定程度上改变微区气相组成。有研究^[16]表明, H₂ 对烃类热解过程中由 C₂ 形成 C₆ 的反应有重大影响。当温度和压力条件一定时, 在富 H₂ 气氛中, 反应级

数较低(一级或准一级), C₆ 的形成受到抑制, C₆ 与 C₂ 的含量之比降低; 在贫 H₂ 气氛中, 反应级数较高(二到三级), C₆ 形成很快, C₆ 与 C₂ 的含量之比迅速升高。在热梯度 CVI 工艺中, 当采用 N₂ 或 Ar 等惰性气体作载气时, 在碳纤维坯体内部, 由炭源气本身裂解生成的 H₂ 滞留时间相对较长, 可充分参与热解反应; 而在碳纤维坯体外侧, H₂ 生成后不及得到补充就很快扩散, 造成贫 H₂ 气氛。这很可能是热梯度 CVI 工艺中采用 N₂ 作载气时坯体外侧易形成 SL 结构热解炭的主要原因之一。当在原料气中引入一定量的 H₂, 一方面可以适当增大坯体内部孔隙的 H₂ 浓度; 另一方面可以使坯体外表面和外侧区域的 H₂ 得到及时补充, 再配合其它主要 CVI 工艺参数的优化, 可以使整个坯体处于得到 RL 结构热解炭的气氛当中, 从而得到全 RL 结构热解炭基 C/C 复合材料。本实验结果还表明, 在原料气中引入一定量的 H₂ 可在一定程度上提高热解炭石墨微晶的结晶完整度, 具体原因目前尚不清楚, 初步推测可能与 H₂ 参与热解反应从而影响热解炭前驱体分子的大小和结构有关。

3 结论

载气对热梯度 CVI C/C 材料密度和热解炭结构沿径向分布的均匀性有重要影响。当其它工艺条件相同时, 经过 400 h 的沉积, 采用 N₂ 作载气时所得炭盘的平均体密度为 1.54 g/cm³, 炭盘密度沿径向分布的偏差 $\Delta\rho$ ($\Delta\rho = \rho_{\max} - \rho_{\min}$) 为 0.24 g/cm³, 在炭盘的外侧易形成 SL 结构热解炭; 而采用 H₂ 作载气时, 可以得到平均体密度为 1.67 g/cm³、热解炭结构分布高度均匀的全 RL 结构 PyC 基 C/C 复合材料, 且炭盘密度沿径向分布的偏差 $\Delta\rho$ 仅为 0.11 g/cm³, 密度分布均匀性提高一倍以上。不管是采用 N₂ 还是 H₂ 作载气, 炭盘的密度沿周向分布都十分均匀($\Delta\rho \leq 0.02$ g/cm³), 且炭盘的较低密度部位均位于中间偏内侧。

REFERENCES

- [1] Bourttat X V, Trouvat B, Limousin G, et al. Pyrocarbon anisotropy as measured by electron diffraction and polarized light[J]. J Mater Res, 2000, 15(1): 92-101.
- [2] Lee K J, Kuo H H, Lin C, et al. Effect of surface condition on tribological behavior of PAN-CVI based

- carbon-carbon composite[J]. *Material Chemistry and Physics*, 1999, 57: 244 - 252.
- [3] Byrne C, Wang Z Y. Influence of thermal properties on friction performance of carbon composites[J]. *Carbon*, 2001, 39: 1789 - 1801.
- [4] Hotton T J, McEnaney B, Crelling J C. Structural studies of wear debris from carbon-carbon composites aircraft brakes[J]. *Carbon*, 1999, 37: 907 - 916.
- [5] Golecki I, Morris R C, Narasimhan D, et al. Rapid densification of porous carbon-carbon composites by thermal gradient chemical vapor infiltration[J]. *Appl Phys Lett*, 1995; 66(18): 2334 - 2336.
- [6] 邹志强, 汤中华, 熊 杰. 用热梯度式 CVD 增密技术制造 C/C 复合刹车盘[J]. *新型炭材料*, 2000, 15(2): 22 - 27.
- ZOU Zhì-qiang, TANG Zhong-hua, XIONG Jie. The manufacturing of C/C composite brake disk by means of thermal gradient densification technique[J]. *New Carbon Materials*, 2000, 15(2): 22 - 27.
- [7] 浦保健, 浦继强. 飞机炭刹车盘的快速气相沉炭[J]. *新型炭材料*, 2000, 15(4): 27 - 29.
- PU Bao-jian, PU Jì-qiang. A rapid CVD method for manufacture of aircraft brake disk[J]. *New Carbon Materials*, 2000, 15(4): 27 - 29.
- [8] Savage G. *Carbon-carbon Composites*[M]. London: Chapman Hall, 1993. 176.
- [9] 熊 杰, 邹志强, 汤中华, 等. 载气对 CVI C/C 材料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 Zhì-qiang, TANG Zhong-hua, et al. Effect of carrier gas on the microstructure of CVI pyrocarbon in C/C composite[J]. *Acta Materiae Compositae Sinica*, 2004, 21(6): 87 - 92.
- [10] Delhaes P. Chemical vapor deposition and infiltration processes of carbon materials[J]. *Carbon*, 2002, 40: 641 - 657.
- [11] 汤中华, 周桂芝, 邹志强, 等. 用 XRD 均峰位法测 C/C 复合材料的石墨化度[J]. *中国有色金属学报*, 2003, 13(6): 1435 - 1440.
- TANG Zhong-hua, ZHOU Guì-zhi, ZOU Zhì-qiang, et al. Measurement of graphitization degree of carbon/carbon composites by average X-ray diffraction angle method[J]. *The Chinese Journal of Nonferrous Metals*, 2003, 13(6): 1435 - 1440.
- [12] Benzinger W, Huttinger K J. Chemical vapor infiltration of pyrocarbon(I): Some kinetic consideration [J]. *Carbon*, 1996, 34(12): 1465 - 1471.
- [13] Tesner P A. *Chemistry and Physics of Carbon*[M]. New York: Marcel Dekker, 1984.
- [14] Dong G L, Hüttinger K J. Consideration of reaction mechanisms leading to pyrolytic carbon of different textures[J]. *Carbon*, 2002, 40: 2515 - 2528.
- [15] Agnès O. Pyrocarbons[J]. *Carbon*, 2002, 40: 7 - 24.
- [16] Guellali M, Oberacker R, Hoffmann M J, et al. Textures of pyrolytic carbon formed in the chemical vapor infiltration of capillaries[J]. *Carbon*, 2003, 41: 97 - 104.

(编辑 何学锋)