

单向 C/C 复合材料中碳纤维和热解碳微结构的 XRD 法分析

李同起 胡子君 许正辉 杨晓光

(航天材料及工艺研究所先进功能复合材料技术国防科技重点实验室, 北京 100076)

文 摘 为了研究单向 C/C 复合材料中碳纤维和热解碳的微结构特征, 采用 X 射线衍射仪对 T300 碳纤维/热解碳单向复合材料进行了表征, 并通过 XRD 谱峰的分峰处理和复合材料衍射峰与碳纤维衍射峰的峰减处理分析了碳纤维和热解碳的微结构特征。研究发现, 分峰处理可以有效地将复合材料衍射峰中反映碳纤维和热解碳结构的衍射信号分离, 结合对它们衍射峰的特征参数分别进行分析, 可以得到碳纤维和热解碳的微晶参数。通过对比复合材料中碳纤维与自由态碳纤维的微晶参数可以发现, 由于复合材料中碳纤维经受应力石墨化作用, 复合态碳纤维的结构比自由态碳纤维更易于向类石墨结构发育; 峰减处理法对于分析 002 衍射峰比较有效, 获得的热解碳的 d_{002} 和 L_c 与分峰处理获得的数据相当, 但由于 10 峰受背景峰信号的影响较大, 峰减处理法对 10 峰的分析存在较大误差, 获得的 L_a 与分峰处理获得的数据偏差较大。

关键词 T300 碳纤维, 热解碳, 微结构, XRD, 分峰处理, 峰减处理

Analyses of Microstructures of Carbon Fibers and Pyrocarbon in Unidirectional Composites by XRD Method

Li Tongqi Hu Zijun Xu Zhenghui Yang Xiaoguang

(National Key Laboratory of Advanced Functional Composite Materials Technology, Aerospace Research Institute of Materials & Processing Technology, Beijing 100076)

Abstract In order to investigate the microstructures of carbon fiber and pyrocarbon in composites, X-ray diffraction method was used to characterize the unidirectional C/C composites with T300 carbon fiber as the reinforcement. With the fitting and subtraction of the obtained diffraction peaks, the carbon fibers and pyrocarbons in composites were analyzed respectively. It is found that the peak fitting method can effectively extract the structural information of carbon fibers and pyrocarbons from the composite diffraction peaks. Combined with the analyses of the fitted peak features, the microcrystal parameters can be obtained for carbon fibers and pyrocarbons respectively. Compared with the microstructures of free-state carbon fibers, the composite carbon fibers tend to form carbon with more graphite-like structures during high temperature treatment due to the stress graphitization in composites. The subtraction method by deducting the diffraction peaks of free-state carbon fibers from those of composite carbon fibers can be used to analyze the 002 peaks and the obtained d_{002} and L_c are analogous to those derived from the fitting method. For the influence of background signal on 10 peak, the subtraction method is not applicable to obtain crystal size of L_a .

Key words T300 carbon fiber, Pyrocarbon, Microstructure, XRD, Peak fitting, Peak subtraction

1 前言

C/C 复合材料具有好的高温性能、抗热震性能、

收稿日期: 2008-11-05

基金项目: 国家 973 课题(2006CB600907)、国防 973 课题(6138002)和国防技术基础项目(T032007B002)

作者简介: 李同起, 1977 年出生, 博士, 高级工程师, 主要从事功能和热结构 C/C 复合材料的研制与应用研究。E-mail: tongqi_li@126.com

比强度大、热导率高、耐化学腐蚀优异等性能,作为高温热结构材料、热防护材料、热管理材料、生物材料已在许多领域得到了应用。C/C 复合材料的性能与其内部碳纤维和基体碳的微结构密切相关。已经有多种表征方法用于 C/C 复合材料微结构的分析,其中 XRD、Raman 光谱法、TEM 是最常用的几种方法^[1-2]。Raman 光谱法和 TEM 法只能获得材料样品纳米厚度范围内的局部结构信息,对分析复合材料中碳纤维和基体碳的整体结构不适用。由于这两种方法都对材料的无损制样提出了严格的要求,因此利用它们分析 C/C 复合材料的微结构容易受到制样过程的影响,分析结果的可靠性不易保证。XRD 法虽然也需要制样,但其制样过程比较容易实现,制样对分析的影响较小且可以消除。XRD 分析法获得的碳材料结构反映的是测试范围内的平均结构,由于 XRD 测试范围较大(平面方向为厘米级别、深度方向为几十微米级别),获得的微结构信息可以反映宏观材料的整体结构,因此 XRD 法是一个分析工程材料微结构非常实用的方法。

在利用 XRD 法分析 C/C 复合材料时,通常获得的是包含碳纤维和基体碳的复合衍射峰,而根据复合衍射峰特征计算得到的微结构参数反映的是碳纤维和基体碳微结构的某种加权平均,不能真实反映 C/C 复合材料中碳纤维和基体碳的结构特征。本文采用 XRD 衍射峰分峰法研究单向 C/C 复合材料中碳纤维和热解碳的微结构特征,对比分析自由态碳纤维和复合态碳纤维微结构经过高温处理后的演变特征,并通过复合材料衍射峰与碳纤维衍射峰的峰减处理研究复合材料中热解碳的微结构特征,分析用该方法研究复合材料中热解碳结构的可行性。

2 实验

2.1 单向 C/C 复合材料的制备和高温处理

采用定向排列的聚丙烯腈碳纤维(T300CF)为增

强体,采用 CVD 法在碳纤维表面沉积热解碳,获得单向 C/C 复合材料(T300CVD)。CVD 的碳源气体为丙烷,反应温度为 1 100℃,沉积时间为 48 h。然后将 T300CVD 在 2 200℃下热处理 2 h,获得高温热处理的 C/C 复合材料(T300CVD-2200)。为了对比自由态和复合态碳纤维结构演变的异同,对 T300 碳纤维也进行了同样的高温处理,获得的碳纤维记作 T300CF-2200。

2.2 单向 C/C 复合材料的结构分析

采用德国布鲁克产的 D8 型 X 射线衍射仪对复合材料和碳纤维进行测试,该衍射仪以 $\theta - \theta$ 模式运行。测试条件如下:管电压 40 kV,管电流 40 mA,步长 0.01°,扫描范围 20°~50°。分峰处理和峰减处理使用的软件均为 Origin7.0 专业软件。分峰拟合过程使用的函数为 Gauss 函数,由于复合材料中含有碳纤维和热解碳两相材料,分峰过程中对复合材料的 002 衍射峰使用两函数拟合,对碳纤维的 10 峰采用双函数拟合(10 峰由 100 和 110 峰叠加形成),对复合材料的 10 峰使用四函数拟合。拟合过程中峰位置的选择依据峰形特征具体确定。峰减处理需要先对复合材料和碳纤维的衍射角数据进行归一化处理 and 峰强度的校正处理,然后再进行峰减处理,获得反映热解碳结构的衍射峰。

碳纤维、复合材料及复合材料中碳纤维、热解碳的微结构参数(d_{002} 、 L_c 、 L_a)由布拉格方程和谢尔乐公式计算得到^[3],其中 d_{002} 由 002 衍射峰的峰位置结合布拉格方程计算得到, L_c 由 002 衍射峰的峰位置和半高宽结合谢尔乐公式计算得出, L_a 由分峰后的 100 衍射峰的峰位置和半高宽结合谢尔乐公式计算获得。

3 结果与讨论

3.1 碳纤维和单向 C/C 复合材料的微结构分析

图 1 为碳纤维和单向 C/C 复合材料高温热处理前后的 XRD 谱图。

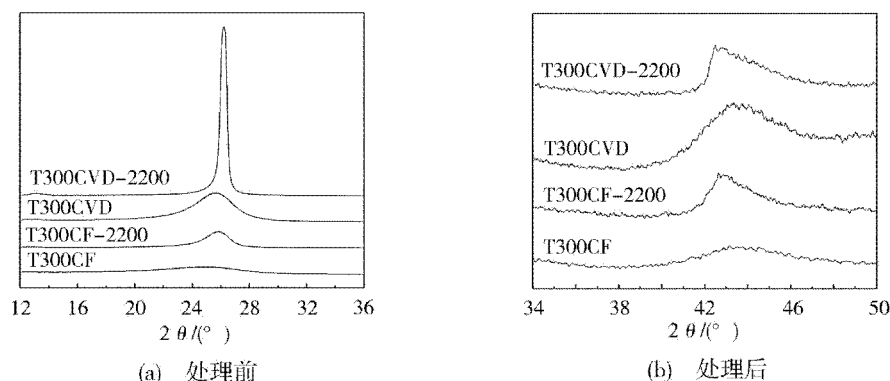


图 1 高温热处理前后碳纤维和复合材料的 XRD 谱图

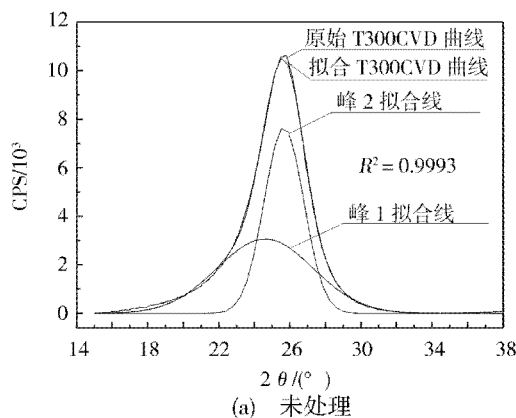
Fig. 1 XRD spectra of carbon fiber and composite before and after high temperature heat-treatment

表1给出了根据图1中衍射峰的峰形参数计算得到的微晶结构参数。由图1和表1可以看出, T300CF属难石墨化碳材料,经过2200℃的高温处理后,其 L_c 和 L_a 虽都有显著增加,但微晶尺寸仍较小。而T300CVD则属易石墨化材料,经过2200℃的高温处理后,其 L_c 和 L_a 都增加到一个较大的值。可以推断,T300CVD中热解碳对其结构的发育起到了决定性作用,即热解碳为易石墨化碳材料。由XRD衍射峰无法直接获得复合材料中碳纤维和热解碳的微结构信息,可通过分峰法和峰减处理法进行分析。

表1 碳纤维和单向C/C复合材料的微结构参数

Tab.1 Microstructure parameters of carbon fibers and composites

样品	归属	d_{002}/nm	L_c/nm	L_a/nm
T300CF	碳纤维	0.3576	2.82	3.80
T300CF-2200	碳纤维	0.3461	8.09	11.7
T300CVD	复合材料	0.3490	5.10	4.80
T300CVD-2200	复合材料	0.3398	30.4	19.0



3.2 分峰处理法分析复合材料中碳纤维和热解碳的微结构

图2给出了T300CVD和T300CVD-2200复合材料002衍射峰的分峰结果,可以看出采用两Guass函数对002衍射峰拟合的相关系数 R^2 均大于0.99,能够得到较好的拟合结果。拟合峰的归属根据峰位置和峰形进行判断:由于碳纤维属于难石墨化碳材料,其衍射峰位置对应的角度较小,峰形较宽;而热解碳属于易石墨化碳材料,其衍射峰所在位置对应的角度较大,并且峰形较窄。

表2给出了根据拟合峰得到的复合材料中碳纤维和热解碳的微结构参数。由表1和表2可以看出,复合材料中碳纤维的微晶尺寸比自由态碳纤维大,经过高温热处理后这种特征明显加大,这与碳纤维在复合材料中经受的应力石墨化作用有关^[4~5]。热解碳的微晶尺寸明显比碳纤维大,并且热处理后热解碳微晶尺寸增大的幅度比碳纤维大得多,这也证实了热解碳的易石墨化特征。

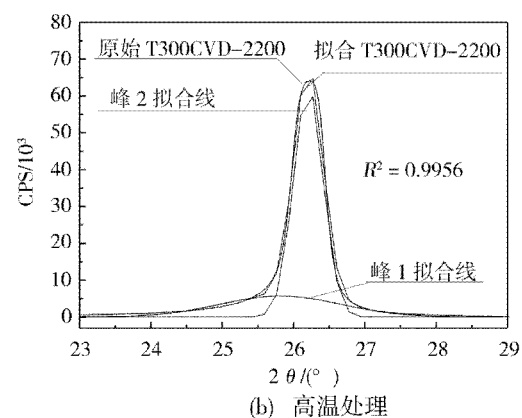


图2 复合材料002衍射峰的分峰处理

Fig.2 Fitting of 002 peak of composite before and after high temperature heat-treatment

表2 分峰处理获得的碳纤维、热解碳的微结构参数

Tab.2 Microstructure parameters of carbon fibers and pyrocarbons in composites obtained by fitting of diffraction peaks

样品	峰	归属	d_{002}/nm	L_c/nm	L_a/nm
T300CVD	P ₁	碳纤维	0.3615	2.98	3.97
	P ₂	热解碳	0.3468	7.24	7.97
T300CVD-2200	P ₁	碳纤维	0.3448	9.53	19.8
	P ₂	热解碳	0.3398	39.0	60.3

3.3 减处理法分析复合材料中热解碳的微结构

图3给出了T300CVD复合材料的002和10衍射峰与T300CF的衍射峰相减后得到的反映热解碳结构的CVD-C衍射峰;图4给出了T300CVD-

2200复合材料的002和10衍射峰与T300CF-2200的衍射峰相减后得到的反映热处理后热解碳结构的CVD-C2200衍射峰。表3给出了根据CVD-C衍射峰和CVD-C2200衍射峰计算得到的反映热解碳结构的微晶参数。

由表3可以看出,峰减处理法获得的热解碳的 d_{002} 和 L_c 与分峰法获得的数据差别不大,而 L_a 数据存在较大差异。由于复合材料和碳纤维的XRD谱图上002峰的强度是10峰的上百倍,背景峰对002峰影响较小,峰相减过程中反映热解碳结构的信号损失少;而背景峰对10峰的影响较大,峰相减后反映热解碳结构的信号很容易被作为背景峰而相互扣除了,因此造成了 L_a 数据存在较大误差。

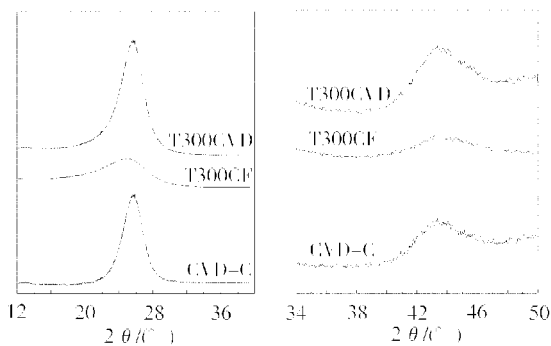


图3 T300CVD与T300CF的衍射峰
相减获得的CVD-C衍射峰

Fig. 3 Diffraction peaks of CVD-C obtained by subtraction of T300CF from T300CVD

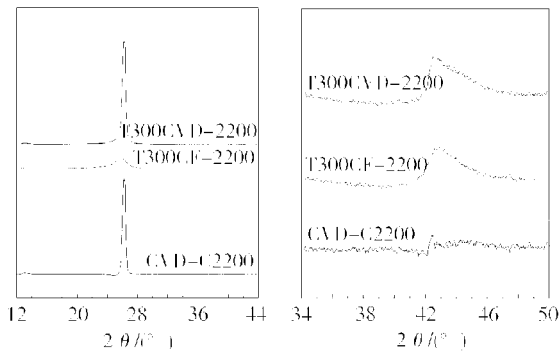


图4 T300CVD-2200与T300CF-2200的衍射峰
相减获得CVD-C2200的衍射峰

Fig. 4 Diffraction peaks of CVD-C2200 obtained by subtraction of T300CF-2200 from T300CVD-2200

表3 峰减处理获得的复合材料中热解碳的微结构参数

Tab. 3 Microstructure parameters of pyrocarbons in composites by subtraction

样品	归属	d_{002}/nm	L_c/nm	L_a/nm
CVD-C	热解碳	0.3474	6.43	5.45
CVD-C2200	热解碳	0.3398	39.1	74.7

4 结论

借助XRD衍射峰的分峰处理法,可以将C/C复合材料谱图中反映碳纤维和基体碳(本文为热解碳)微结构特征的信息分离出来,结合相关公式可以分别得到它们的微晶尺寸参数。在高温热处理过程中,复合态碳纤维比自由态碳纤维更易于向类石墨结构发育。利用峰减处理法只能对复合材料中基体碳的002峰进行有效分析,可以获得热解碳的有效 d_{002} 和 L_c 参数,对分析基体碳的 L_a 参数误差较大。

参考文献

- 1 Buckley J D, Edie D D. Carbon-carbon materials and composites. Noyes publications, New Jersey, US, 1993: 124 ~ 127
- 2 Mechler A, Heszler P, Marton Z et al. Raman spectroscopic and atomic force microscopic study of graphite ablation at 193 and 248 nm. Applied Surface Science, 2000; 154: 22 ~ 28
- 3 Li T Q, Wang C Y, Liu X J et al. SEM analysis of the changes of carbon layer structure of mesocarbon microbeads heat-treated at different temperatures. Chinese Science Bulletin, 2004; 49(11): 1 105 ~ 1 110
- 4 Tzeng S S, Chr Y G. Evolution of microstructure and properties of phenolic resin-based carbon/ carbon composites during pyrolysis. Materials Chemistry and Physics, 2002; 73(2 ~ 3): 162 ~ 169
- 5 Zhang F Q, Huang B Y, Huang Q Z et al. Effects of the interface on the graphitization of a carbon fiber/pyrolytic carbon composite. Carbon, 2003; 41(3): 610 ~ 612

(编辑 李洪泉)

(上接第73页)

8 张建云,孙良新,王磊等. 电子封装 SiC_p/356Al 复合材料制备及热膨胀性能. 功能材料, 2004; 35(4): 507 ~ 51

9 韩媛媛,武高辉,李凤珍等. 热处理过程中 SiC_p/2024Al 复合材料的热应力分析. 材料科学与工程, 2004; 12(3): 298 ~ 302

10 黄德彬. 有色金属材料手册. 北京: 化学工业出版社, 2005: 211 ~ 213

11 林刚,林慧国,赵玉涛. 铝合金应用手册. 北京: 机械工业出版社, 2006: 514 ~ 518

12 John E H,刘静安译. 铝的性能及物理冶金. 重庆: 科学技术文献出版社重庆分社, 1990: 176 ~ 177

13 师昌绪,李成功,刘志国. 材料科学与工程概论. 北京: 化学工业出版社, 2006: 52 ~ 53

14 Geiger Alan L, Jackson Michael. Low expansion MMCs boost avionics. Advanced Materials Processes, 1989; (7): 23 ~ 30

15 Teixeira Dias F, Menezes L F. Numerical determination of the influence of the cooling rate and reinforcement volume fraction on the levels of residual stresses in Al-SiC composites. Computational Materials Science, 2001; 21: 26 ~ 36

(编辑 吴坚)