

文章编号: 1004-0609(2003)06-1435-06

炭/炭复合材料石墨化度的 XRD 均峰位法测定^①

汤中华, 周桂芝, 熊 杰, 邹志强
(中南大学 粉末冶金国家重点实验室, 长沙 410083)

摘 要: 采用 XRD 平均峰位法测定了 4 种 C/C 复合材料的石墨化度。研究结果表明: 用平均峰位法测定 C/C 复合材料的石墨化度具有简便可靠、区分度高的优点。当 C/C 复合材料中碳纤维的含量低于基体炭含量时, 难石墨化的碳纤维对 C/C 复合材料 XRD 谱线低角度一侧的线形有一定影响, 但对最终的测量结果影响不大。

关键词: XRD; C/C 复合材料; 平均峰位法; 石墨化度

中图分类号: TB 332

文献标识码: A

C/C 复合材料以其优越的高温性能和低密度而被广泛地应用于航空航天领域。石墨化是 C/C 复合材料制备过程中最重要的工序之一, 石墨化度是决定该材料性能的重要结构参数, 因此, 如何测定和表征 C/C 复合材料的石墨化度具有十分重要的意义。

可用来测定 C/C 复合材料石墨化度的方法有 X 射线衍射(XRD)法^[1]、激光拉曼光谱法^[2]、磁阻法^[3]、电阻率法^[4]等。在上述各种方法中, XRD 法以其简便可靠的优点而被普遍采用。该法是利用 XRD 所测得的石墨层间距 d_{002} 与理想石墨的层间距(0.335 4 nm)的相对差异表示材料的石墨化度。由于 C/C 复合材料中含有不同石墨化度的组分, 致使其衍射谱线常呈现明显的不对称性。如果按常规的峰顶法定峰来计算 d_{002} , 这样得到的石墨化度仅反映材料中石墨化程度最好的一个组分, 不能全面反映 C/C 复合材料整体石墨化程度。因此, 如何解决这一问题成为 XRD 法测定 C/C 复合材料石墨化度的关键。为此, 一些研究者作了有益的尝试, 主要有波峰分离法^[5]、强度修正法^[6]和模型计算法^[7]。这些方法各具特色, 但都存在不足之处。波峰分离法人为地将衍射谱线分成有限的几个峰, 这与 C/C 复合材料各组元的衍射峰连续分布的特点不符, 且分峰过程随机误差很大; 强度修正法虽可在一定程度上避免峰顶法定峰带来的不足, 但由于影响衍射峰强度的因素很多, 如入射 X 射线束的强度、物质相的结构及其体积分数等, 以及修正方法本身引起的误差, 使得采用该法得到的结果与真

实值偏差较大, 另外, 从物理意义上看, 衍射强度 $I_{\max}$ 是物相自身衍射强弱的衡量及在混合物中含量的函数, 除了半高宽和 XRD 谱线形态, 其他衍射参数都不能准确反映材料结晶度; 模型计算法考虑了 XRD 谱的线形, 但计算繁琐, 不便推广, 且计算时亦容易引入随机误差。因此, 需要一种简便可行的方法来测 C/C 复合材料的石墨化度。本文作者采用平均峰位法测定 4 种 C/C 复合材料的石墨化度, 并对测定结果进行了综合评价。

1 实验

本实验选用 4 种 C/C 复合材料, 分别标记为 A, B, C, D, 其中 A, B, C 3 种材料为自制样, D 为国外某公司的样品。4 种样品均经过 2 400 °C 石墨化处理。另外, 实验中用到的材料还有热解炭黑以及优质电极石墨。

取粉末样品, 用 Rigaku X 射线衍射仪以 $\text{CuK}\alpha$ 单色光辐射, 管电压 35 kV, 电流 20 mA, 在 2θ 为 $21^\circ \sim 29^\circ$ 的范围内测(002)层面的衍射。在试样中掺入少量高纯 Si 粉作标样, 以已知标准 Si 精确的点阵常数来校准被测样品衍射线峰位 2θ 的测量误差。按 XRD 谱的峰顶位、重心位以及谱线的半高宽的中点对应的位置得到 3 个 2θ 角, 分别计算 d_{002} 得到相应的 g_P , g_G 和 g_H 值(g 为石墨化度, 下标 P, G, H 分别表示按峰顶法、重心法以及半高宽法定峰), 然后取平均值 g_{ave} 作为该材料的石墨化度。石墨化度的计算根据 Mering 和 Maire 公式^[8]:

① 基金项目: 国家重点工业试验性项目(计高科[1998]1817)

收稿日期: 2003-03-10; 修订日期: 2003-06-16

作者简介: 汤中华(1968-), 男, 讲师, 博士研究生。

通讯联系人: 汤中华, 博士研究生; 电话: 0731-8830071; E-mail: tzhqdn-6872@vip.163.com

$$g = \frac{0.3440 - d_{002}}{0.3440 - 0.3354} \times 100\% \quad (1)$$

式中 g 为石墨化度, %; 0.3440 为完全未石墨化炭的层间距, nm; 0.3354 为理想石墨晶体的层间距, nm; d_{002} 为炭材料(002)面的层间距, nm。

表观微晶尺寸 L_c 可按 Scnerrer 公式^[8] 计算:

$$L_c = \frac{K\lambda}{\beta \cos \theta} \quad (2)$$

式中 L_c 为微晶 c 轴堆积高度, nm; K 为波形因数, 为 0.9~1.84 的常数值; λ 为入射 X 射线的波长, nm; β 为对衍射峰进行修正后所测得峰的半高宽的弧度; θ 为布拉格角, ($^\circ$)。

用 MeF3A 型金相显微镜在偏振光下对 A, B, C, D 4 种材料进行显微结构分析。

2 实验结果

本实验选用的 4 种 C/C 复合材料均由 PAN 基碳纤维和化学气相沉积热解炭 2 个基本组分构成。

通常认为: 碳纤维是难石墨化组元, 而热解炭的石墨化难易程度与其微观结构密切相关。热解炭属乱层石墨结构, 按其在偏振光下呈现的不同形貌特征可分为 3 种基本结构, 即光滑层(SL) 结构、粗糙层(RL) 结构以及各向同性(ISO) 结构, 其中 RL 结构最易石墨化, ISO 结构最难石墨化, SL 结构介于两者之间^[9]。需要说明的是上述划分只是一种定性分类, 实际上, 热解炭的结构不能象晶体材料那样用点阵参数精确描述, 每一种结构都有各自的特征范围^[10, 11]。

图 1 所示为 4 种 C/C 复合材料的偏光显微照片。可以看出, 材料 A 中的基体炭为 SL 结构, 而材料 B, C, D 中的基体炭均为 RL 结构。观察图 1(b)~1(d) 发现 3 者的基体炭在偏光下的形貌有细微的不同, 从图 1(b)~1(d), 基体炭形貌变得更为粗糙, 层次变得更为丰富, 这种外在的表现实质上是结构上的细微差异所产生的不同光学反应。

结构的不同主要体现在碳网平面堆垛方式的不同, 微晶的排列与取向不同。这些微观结构不同的

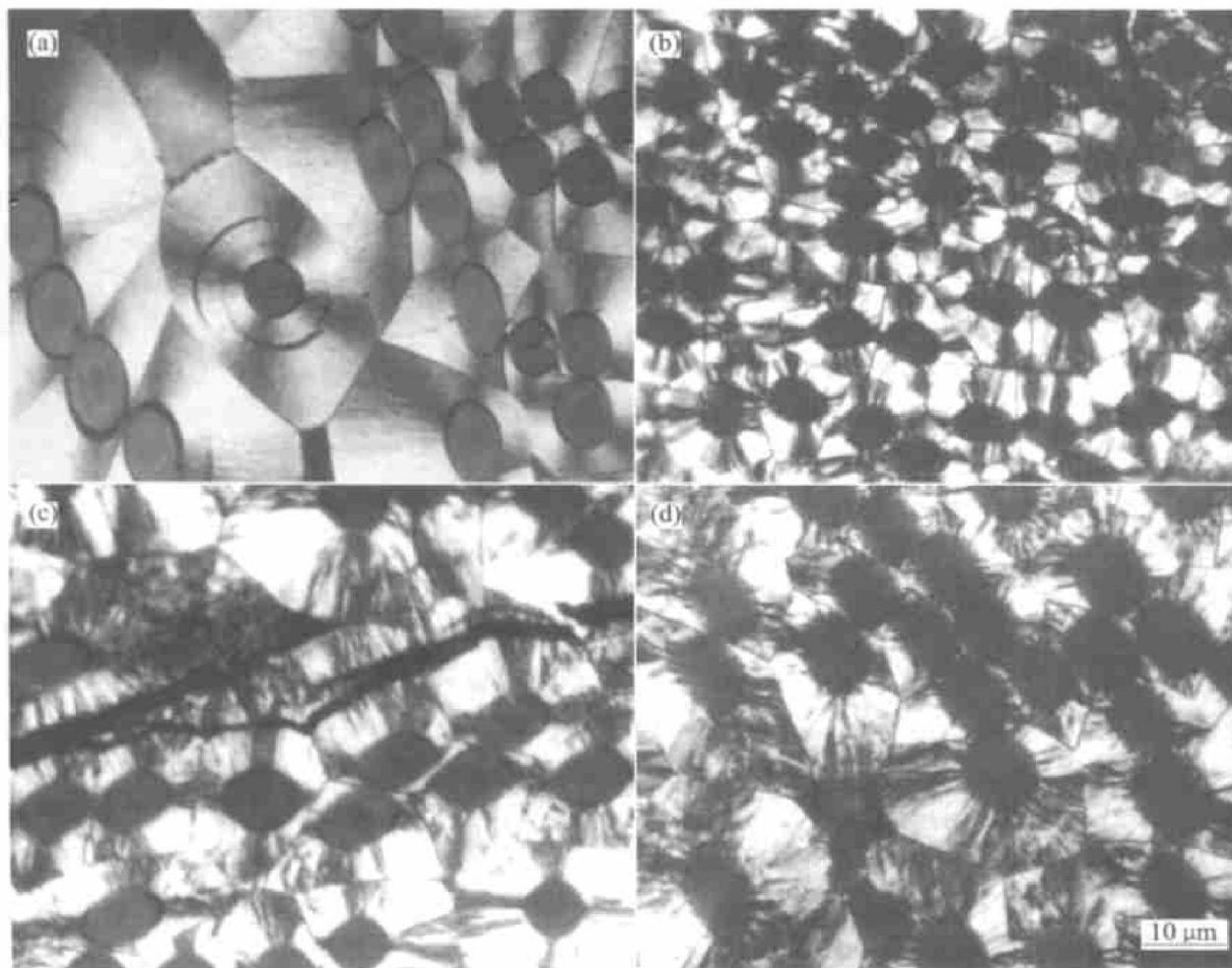


图 1 4 种 C/C 复合材料的偏光显微结构

Fig. 1 Microstructures of four kinds of C/C composites under polarized light

(a) —Sample A; (b) —Sample B; (c) —Sample C; (d) —Sample D

C/C 复合材料经相同的高温热处理后应具有不同的石墨化度 g_{ave} 。表 1 给出 4 种 C/C 复合材料的石墨化度和表观微晶尺寸 L_c 。可以看出, SL 结构的 A 种材料的 g_{ave} 最低, L_c 最小, 而 RL 结构的 3 种材料的 g_{ave} 和 L_c 值明显高于 SL 结构材料的 g_{ave} 和 L_c 值; B, C, D 3 种材料中又以 D 种材料的 g_{ave} 和 L_c 为最大。4 种材料的 g_{ave} 和 L_c 值与其显微结构有良好的对应关系, 在偏振光下观察到的形貌越粗糙, 则该材料的 g_{ave} 越高, L_c 越大。

表 1 4 种 C/C 复合材料的石墨化度与表观微晶尺寸

Table 1 Graphitization degree and apparent crystallite size of C/C composites

Sample No.	I_{max}	$g_P/\%$	$g_H/\%$	$g_G/\%$	$g_{ave}/\%$	L_c/nm
A	630	37.5	24.7	8.4	23.5	7.2
B	2 120	77.4	67.6	44.4	63.1	16.9
C	3 210	77.6	77.4	62.6	72.5	24.0
D	5 370	88.1	87.4	76.2	83.9	29.2

图 2 所示为 4 种材料的 XRD 谱。可以看到 SL 结构的 A 种材料的 XRD 谱与 RL 结构的 B, C, D 3 种材料的 XRD 谱有显著差异, 具体体现在峰位、峰高以及谱线的宽窄与对称性的不同; B, C, D 3 种材料中因 C, D 2 种材料的石墨化度较高, 两者的 XRD 谱线线形也较为接近, 但 D 材料 XRD 谱的相对强度 I_{max} 明显要比 C 材料的高; B, C 2 种材料的 XRD 谱的峰顶位置非常接近, 但就线形来说, 仍有明显的差异。实质上 XRD 谱不同是热解炭组成与结构不同的外在反映。

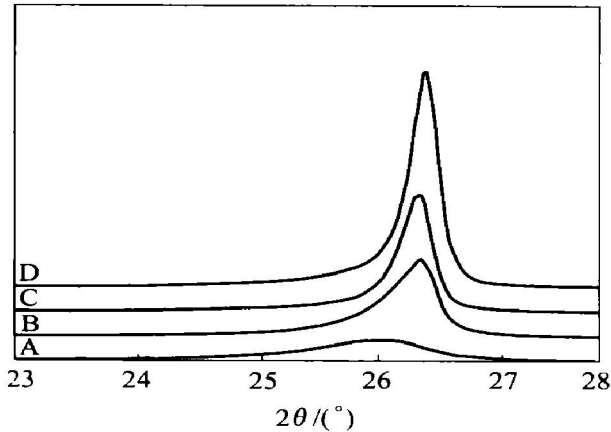


图 2 4 种 C/C 复合材料的 X 射线衍射谱

Fig. 2 XRD patterns of four kinds of C/C composites

3 分析与讨论

对对照图 1, 2 及表 1 可看出: C/C 复合材料结构上的变化都可以从其 XRD 谱上体现出来, 这是用 XRD 法能准确可靠地测定 C/C 复合材料的石墨化度的基础。由于 C/C 复合材料的 XRD 谱具有一定的宽度和不对称性, 谱峰位的确定对测量结果有直接影响。XRD 分析中的定峰方法除常规的峰顶法外, 还有半高宽法、三点抛物线法、中点联线法与重心法等多种^[12]。本文作者选用其中较常用的峰顶法、半高宽法及重心法进行定峰。按这 3 种定峰法分别得到 3 个石墨化度值 g_P , g_H 和 g_G 。 g_P 仅代表材料中结晶度最好的一个组元的石墨化度, g_H , g_G 相当于一种加权石墨化度, g_H 考虑了衍射角 (2 θ) 位于峰顶左侧且具有一定石墨化度的组元的影响, g_G 则考虑了难石墨化组元的影响。由于 g_H , g_G 所隐含的各不同石墨化度组元的权重并非其真正的权重, 因此, 如果采用 g_H 或 g_G 作为 C/C 复合材料的石墨化度均会带来不同程度的偏差。为此, 作者建议采用平均峰位法(取 g_P , g_H 和 g_G 的平均值, 用 g_{ave} 表示)来计算 C/C 复合材料的石墨化度, 该结果与材料真正的石墨化度仍会有一定的误差, 但作为一种逼近真实值的检测方法, 实际证明是可以接受和经得起检验的。

用平均峰位法测 C/C 复合材料的石墨化度, 如果得到的 XRD 谱对称性越好, 分布越窄, 则 g_P , g_H , g_G 值越接近。说明基体炭的结晶越完整, 材料的石墨化度越高; 如果得到的 XRD 谱分布越漫散、越不对称, 说明基体炭由一系列连续分布的结晶度低的乱层石墨构成, 其石墨化度越低, 这可从本实验的测定结果得到充分的体现。对比 B, C 2 种材料的显微结构和石墨化度的测定结果, 可以看出, 如果只按峰顶法定峰, 两者的石墨化度 g_P 几乎一样; 如果按平均峰位法计算, 两者的石墨化度 g_{ave} 相差约 10%, 这一差别与 2 种材料基体炭的结构差异倾向是一致的。

由于衍射线的宽度与试样尺寸、X 射线发散度等实验条件有关, 晶粒细化和晶格畸变均使倒易空间的选择反射区增大, 从而导致衍射线增宽。C/C 复合材料的 XRD 谱之所以呈现一定的宽度主要是由于微晶十分细小引起的, 表观晶粒尺寸 L_c 值也正是根据衍射线的宽度计算而得。C/C 复合材料的 XRD 谱的另一个明显的特征是呈现出不对称性, 在低角度一边呈较缓的斜度, 在高角度一边, 呈较

陡的斜度。这是因为 C/C 复合材料中存在 d_{002} 不同的多个组元, 对于一定的入射波长, 石墨晶体结构完善的组分, 其 d_{002} 小, 2θ 角大, 因而处于较高角度, 而晶体结构不完善的组分处于低角度。由于 d_{002} 连续变化, (002) 面的衍射峰不是孤立峰, 角度相近部分重合在一起。文献[13] 提到, 碳纤维为难石墨化组元, 经 2 400 ℃ 处理的 PAN 基碳纤维按平均峰位法测得的石墨化度只有 8.8%。对 A, B, C, D 4 种材料, 碳纤维的质量分数都在 25% ~ 45% 的范围内, 那么, 用 XRD 法测 C/C 复合材料的石墨化度时得到的 XRD 谱是否能反映碳纤维所起的作用, 为解决这一问题, 设计了以下实验: 一是将热解炭黑与优质电极石墨粉按不同比例充分地混合均匀测石墨化度; 二是将从 A, C 2 种材料取下的粉末, 按不同比例充分地混合均匀测石墨化度。所得的实验结果如表 2 和图 3 所示。

热解炭黑属难石墨化炭, 按平均峰位法确定的 d_{002} 值高于 3.44 nm, 因此按式(1) 计算得到的石墨化度为负值。负值在此没有实际意义, 仅表示这种材料的石墨化度极低, 超出了式(1) 的适用范围。纯石墨粉的 XRD 谱窄而对称性好, 因此其 g_P , g_H , g_C 值最为接近, 可将其当作均质单相材料看待。

从表 2 中可看出, 把石墨化度极低的热解炭黑加入纯石墨粉后对混合粉末的 g_P 值基本没有影响(表中 2, 3, 4 号样品的 g_P 值略有不同是由石墨样本本身的不均匀引起的, 6, 7, 8 号样品的 g_P 值情况类似), 而 g_H 值略有降低, 影响最大的是 g_C 。随着炭黑加入量的增加, 混合粉末的 XRD 谱的重心位向左偏移, g_C 下降。图 3 中 3, 4, 5 号样品反映了这一变化趋势。6, 7, 8 号样品情况有所不同, 当把石墨化度较低的 A 材料粉末加入到石墨化度较高的 C 材料粉末当中后, 随 A 含量的增加, 混合物粉末的 g_H , g_C 值均显著下降, 尤以 g_C 值下降得更多。图 3 中 6, 7, 8 号样品反映了这种变化。加入炭

黑对混合物粉末的 g_{ave} 的影响小于加入 A 粉末的影响, 主要原因是炭黑的石墨化度极低(现有公式无法计算), 衍射强度也很低, 而 A 粉末取自 C/C 复合材料, 经高温石墨化后具有一定的石墨化度, 衍射强度比炭黑高出很多。因此, 两者对混合物粉末的 XRD 谱的影响也不一样, 显然衍射强度较高的 A 粉末比炭黑对混合物 XRD 谱的影响要大得多。

由于碳纤维(PAN 基) 同样是难石墨化炭, 它对 C/C 复合材料 XRD 谱的影响应该类似于在纯石墨粉加入炭黑的影响。在这里可把碳纤维与炭黑对应起来; 把具有典型 RL 结构的均质热解炭与纯石墨对应起来。这样一来, 由于 A, B, C, D 4 种材料中碳纤维的含量均低于 50%, 因此, 碳纤维对 XRD 谱的影响主要体现在谱线的低角度一侧的起始端, 使谱线的重心位置稍向左偏移, 即 g_C 值有一定程度的降低, 但对平均峰位法确定的 g_{ave} 值影响不大。需要说明的是, 在 C/C 复合材料中, 有可能存在应力石墨化现象, 各组分的石墨化程度较单独存在时增加^[14, 15], 因此, 严格说来不能用未处于

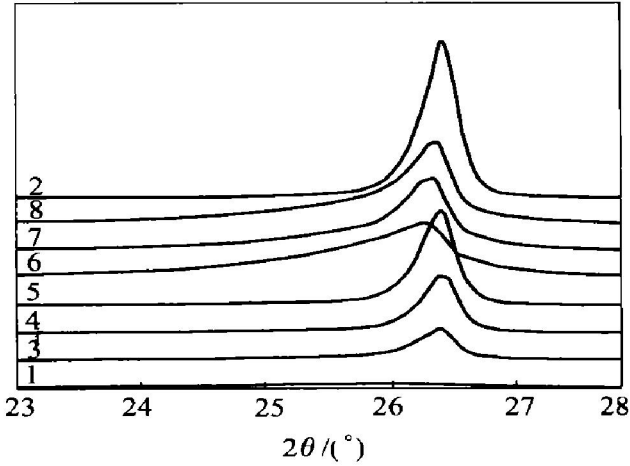


图 3 不同组成炭材料的 X 射线衍射谱
Fig. 3 XRD patterns of different carbonaceous materials

表 2 不同组成炭材料的石墨化度

Table 2 Graphitization degree of different carbonaceous materials

Sample No.	Composition of samples(mass fraction)	I_{max}	$g_P/\%$	$g_H/\%$	$g_C/\%$	$g_{ave}/\%$
1	Pyrolytic carbon black	90	2.3	- 3.0	- 48.5	- 16.4
2	Graphite powder	2 760	88.1	86.1	81.9	85.4
3	70% carbon black+ 30% graphite powder	550	85.9	83.0	58.7	75.9
4	50% carbon black+ 50% graphite powder	960	85.7	83.9	72.7	80.7
5	30% carbon black+ 70% graphite powder	1 600	89.1	86.8	77.5	84.5
6	70% A+ 30% C	1 040	74.4	47.2	19.3	46.9
7	50% A+ 50% C	1 460	75.8	68.5	28.7	57.7
8	30% A+ 70% C	1 560	76.2	70.3	33.7	60.1

C/C 中的组分来代替 C/C 中的组分石墨化度。但是, 由于 C/C 复合材料中的碳纤维在石墨化工序中由于热应力引起的石墨化度的增加毕竟是有限的, 因此, 作者设计的实验仍然是有效的。

根据以上分析, 可以推断, 当碳纤维的含量低于基体炭的含量时, 用平均峰位法测 C/C 复合材料的石墨化度主要反映的是基体炭的石墨化度。基体炭(本文中指气相沉积炭)在偏光下的形貌越粗糙, 越易石墨化, 其石墨化后的 XRD 谱分布越窄、对称性越好, 相应的石墨化度 g_{ave} 越高。这表明要想提高化学气相沉积 C/C 复合材料的石墨化度, 关键是要控制工艺条件以得到高取向度、均质单相、RL 结构的基体炭。

4 结论

1) 用平均峰位法测 C/C 复合材料的石墨化度具有简便可靠、区分度高的优点。

2) 当 C/C 复合材料中的碳纤维含量低于基体炭的含量时, 难石墨化的碳纤维对 C/C 复合材料 XRD 谱低角度一侧的线形有一定影响, 但对最终的测量结果影响不大, 因此, 用平均峰位法测 C/C 复合材料的石墨化度主要反映的是基体炭的石墨化度。

REFERENCES

- [1] Dobiasova L, Stary V, Glogar P, et al. Analysis of carbon fibers and carbon composites by asymmetric X-ray diffraction technique[J]. Carbon, 1999, 37(3): 421 - 425.
- [2] Morán M, Miguel A, Robert J. Raman spectroscopy study of HM carbon fibres[J]. Carbon, 2002, 40(6): 845 - 855.
- [3] Kotosonov A S, Vinnekov V A, Polozhichin A I, et al. Effect of chlorine on the changes of electronic properties of pyrolytic carbon in the course of graphitization[J]. Carbon, 1970, 8(3): 389 - 392.
- [4] ZHEN Mei, Chung D D L. Thermal history of carbon-fiber polymer-matrix composites, evaluated by electrical resistance measurement[J]. Thermochemica Acta, 2001, 369: 87 - 93.
- [5] 邹林华, 黄启忠, 邹志强, 等. C/C 复合材料石墨化度的研究[J]. 炭素, 1998(1): 8 - 11.
ZOU Lin-hua, HUANG Qi-zhong, ZOU Zhi-qiang, et al. Study on the degree of graphitization for C/C composites[J]. Carbon, 1998(1): 8 - 11.
- [6] 李崇俊, 马伯信, 霍肖旭. 炭/炭复合材料石墨化度的表征[J]. 新型炭材料, 1999, 14(1): 19 - 24.
LI Cong-jun, MA Bo-xin, HUO Xiao-xu. Characterization of graphitization degree for C/C composites[J]. New Carbon Materials, 1999, 14(1): 19 - 24.
- [7] 张 翥, 邓海金, 李 明. C/C 复合材料石墨化度 P1 模型的表征及测定[J]. 材料工程, 2001(4): 29 - 33.
ZHANG Yun, DENG Hai-jin, Li Ming. The evaluation of graphitization degree P1 model and measurement of C/C composites [J]. Materials Engineering, 2001(4): 29 - 33.
- [8] 李圣华. 石墨电极生产[M]. 北京: 冶金工业出版社, 1997. 15 - 20.
LI Sheng-hua. Production of Graphite Electrodes[M]. Beijing: Metallurgical Industry Press, 1997. 15 - 20.
- [9] Barry Granoff. Microstructure of carbon-felt/ carbon matrix composite[J]. Carbon, 1974, 12: 681 - 683.
- [10] Bourrat X, 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.
- [11] Oberlin A. Pyrocarbons[J]. Carbon, 2002, 40: 7 - 24.
- [12] 范 雄. X 射线金属学[M]. 北京: 机械工业出版社, 1988. 130 - 132.
FAN Xiong. X-ray Metallography[M]. Beijing: Mechanical Industry Press, 1988. 130 - 132.
- [13] 徐惠娟, 熊 翔, 张红波, 等. 不同热处理温度下炭/炭复合材料的制动摩擦性能[J]. 中国有色金属学报, 2002, 12(5): 991 - 995.
XU Hui-juan, XIONG Xiang, ZHANG Hong-bo, et al. Braking friction properties of C/C composites at different heat treatment temperature[J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals, 2002, 12(5): 991 - 995.
- [14] Zaldivar R J, Rellick G S. Some observation on stress graphitization in carbon-carbon composites[J]. Carbon, 1991, 29(8): 1155 - 1163.
- [15] Hishiyama Y, Inagaki M, Kimura S, et al. Graphitization of carbon fiber / glassy carbon composites [J]. Carbon, 1974, 12: 249 - 258.

Measurement of graphitization degree of carbon-carbon composites by average X-ray diffraction angle method

TANG Zhong-hua, ZHOU Gu-zhi, XIONG Jie, ZOU Zhi-qiang
(State Key Laboratory for Powder Metallurgy,
Central South University, Changsha 410083, China)

Abstract: Graphitization degree of four kinds of carbon-carbon (C/C) composites were measured by X-ray diffraction. A modified diffraction angle, namely, the average diffraction angle was chosen to calculate the graphitization degree of C/C composites, and the improper characterization of the graphitization degree of C/C composites by the conventional diffraction angle based on the peak position of the diffraction profile can be avoided. The results show that the average diffraction angle method has the characteristics of simplicity, reliability and higher discrimination in terms of measuring the graphitization degree of C/C composites. It is also shown that though the carbon fibre which is not easily graphitized has measurable effect on the low-angle diffraction profile of C/C composites, it has no marked influence on the results obtained by the average diffraction angle method.

Key words: X-ray diffraction; C/C composites; average diffraction angle method; graphitization degree

(编辑 陈爱华)