

C/C 复合材料石墨化度 P_1 模型的表征及测定

The Evaluation of Graphitization Degree P_1 Model and Measurement of C/C Composites

张 云, 邓海金, 李 明 (清华大学材料科学与工程系, 北京 100084)

李东生, 姜 海 (北京航空材料研究院, 北京 100095)

ZHANG Yun, DENG Hai-jin, LI Ming

(Department of Materials Science and Engineering, Tsinghua University, Beijing 100084, China)

LI Dong-sheng, JIANG Hai

(Institute of Aeronautical Materials, Beijing 100095, China)

摘要: C/C 复合材料的石墨化度反映了材料中碳结构与理想石墨晶体结构的接近程度, 并且是影响其性能的一个重要结构参数。石墨化度 P_1 是一种能够比较准确地表示碳材料石墨程度结构的参数。本文利用 P_1 的基本模型, 编制了相应的计算程序, 通过 X 光衍射 (XRD) 分析, 计算了不同热处理温度 C/C 复合材料石墨化度 P_1 , 结果表明它可以较好的表征 C/C 复合材料的石墨化程度。并进一步讨论了热处理温度 (HTT) 与石墨化度的关系。

关键词: C/C 复合材料; 石墨化度

中图分类号: TB332 文献标识码: A 文章编号: 1001-4381 (2001) 04-0029-05

Abstract: The graphitization degree is one of the most important structural parameters of C/C composites. But it is difficult to be exactly measured for their multiformity. The probability for adjacent hexagonal layer planes in parallel to regular graphitic stacking (P_1) is the most exact evaluation of the development of graphitic structure in carbon materials. The P_1 of series of C/C composites in different heat-treated temperature (HTT) are obtained from computer computation according to the shape but not the position of XRD peaks. The results show that P_1 can characterize the graphitization degree of C/C composites satisfactorily. In addition, the relation between the graphitization degree of C/C composites and HTT was discussed in this paper.

Key words: C/C composites; graphitization degree

C/C 复合材料作为一种性能优异的新型先进复合材料, 最初用于航空航天领域, 如火箭发动机喷管、喉衬等, 随后在核能和一般工业领域得到迅速发展和广泛应用^[1~5]。石墨化是 C/C 复合材料制造过程中最重要的工序之一, 石墨化度是影响其性能的重要结构参量^[1~3, 6]。因此测定和评价 C/C 复合材料的石墨化度具有重要意义。

对均质碳材料, 石墨化度在宏观上的含义是指材料中有多少比例达到了完整的石墨晶体结构, 在微观上是指不同过渡状态的碳结构接近理想石墨晶体的程度。目前表征碳材料石墨化度的参数主要有石墨化度 g 或网平面间的平均层面间距 d_{002} , 石墨化度 P_1 激光拉曼光谱强度比 R , 以及利用磁阻法来表征等^[7, 8]。其中, 石墨化度 P_1 表示平行堆积的两个网平面对完整石墨结构的几率, 它是一种严格意义上的石墨化度。稻垣道夫^[7]等就炭-石墨材料, 对上述几种方法进行了综合评价。另外, 也有人在稀硫酸中利用循环伏

安法, 通过测量 C/C 复合材料的电化学性质来评价石墨化度^[2]。

但由于 C/C 复合材料是由多种相态的碳构成的复合体, 其特有的非均质、各向异性结构, 使得人们测定其石墨化度有很大的难度。

石墨化度 g 是通过 X 射线衍射 (XRD) 所得到的石墨层间距 d_{002} 与理想石墨的层间距 (0.334 nm) 的相对差异来表示的。由于 C/C 复合材料中各种组分的碳石墨化程度不同, 其层间距是不均一的, 其 002 面衍射峰位置几乎是在很小的范围内连续变化的, 通常看到的 C/C 复合材料的 002 衍射是一个在低角度加宽了的复合峰。而计算 g 时, 只取 002 面衍射峰最高点的 2 值, 而这一点通常来自于石墨晶体结构比较完善的组分, 不反映晶体结构不完善的部分。因而用 XRD 测得的 C/C 复合材料的石墨化度 g 仅反映材料组分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。为此, 一些研究者对

其作了修正,主要有波峰分离法^[9]和强度修正法^[10]。但在实际过程中,由于C/C复合材料各组元的衍射峰并不是离散点,而是连续分布,因而人为地分成有限的几个峰,就缺少理论根据,并且分峰过程随机误差很大。利用强度修正时,由于影响衍射峰绝对强度的因素很多,生产工艺、实验条件等因素对衍射强度影响很大,因此这两种修正方法实际意义不大。

本文将碳材料石墨化度 P_1 的理论模型应用于C/C复合材料,编制了相应的计算程序,对不同热处理温度和几个不同厂家生产的C/C复合材料石墨化程度进行分析表征。结果表明 P_1 可以较好的表征C/C复合材料的石墨化程度,它避免了测量 d_{002} 、波峰分离法和强度修正法固有的缺点。并进一步讨论了热处理温度与石墨化度的关系。

1 实验材料及方法

1.1 实验材料

A组:对C/C刹车盘的预制体约在1000℃下进行CVD沉积,再分别于不同的温度下热处理3h,以

获得不同石墨化度的试样,依次标记为A1(1000℃)、A2(1800℃)、A3(2100℃)、A4(2300℃)和A5(2500℃)。

B组:直接从五种商品刹车盘上取样,分别标记为B1, B2, B3, B4, B5。

对试样纵截面进行抛光,在带有偏光装置的金相显微镜下观察。图1a, b分别是B2试样在普通光和偏光下的显微形貌。从图中可以看出,纤维本身几乎没有取向性,石墨化程度低。靠近纤维的四周和充满间隙的CVD碳则有着明显的取向性,石墨化程度高,说明在石墨化处理过程中CVD碳容易进行石墨化。其它试样有类似的结果,在有些试样中,纤维也出现消光现象,表明正在发生石墨化转变。利用消光现象可以定性判断是否发生石墨化,但却不能定量进行。

1.2 实验方法

取小块试样,在D/MAX-RB型谱仪上测定X射线衍射谱,以CuK α 1单色光(λ 为0.15418nm)为辐射源,管电压40kV,电流120mA,分别在24°~27°和40°~56°的2 θ 角范围内连续扫描,步进值为0.01°;每

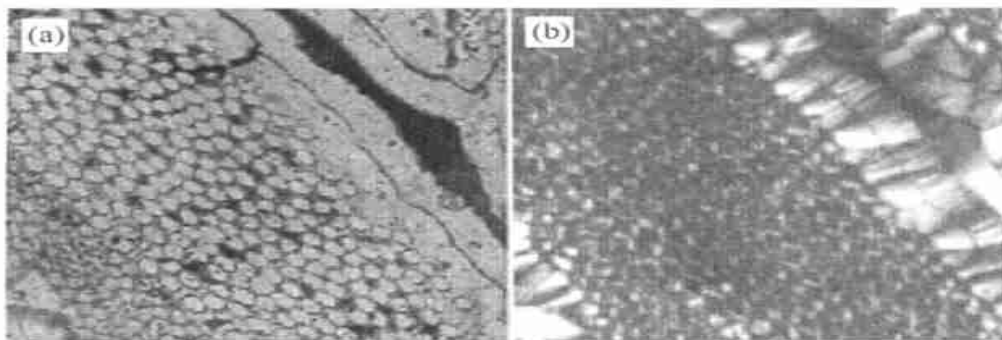


图1 B2试样的普通(a)及偏光(b)显微形貌

Fig. 1 The microstructure (a) and be shown by polarized light (b) of the sample B2

点停留2s。

2 石墨化度 P_1 的计算模型^[11~14]及程序设计

经热解、碳化生成的碳材料,都是由微小的碳六角网平面构成的,但网平面的堆积却是乱层结构。其X光衍射图谱上与石墨hk0衍射线对应的峰相对变宽了,而且是非对称的,但在XRD图谱上这些峰仍然被指数化为hk衍射线。乱层结构向石墨结构的转变,在许多碳材料中是缓慢进行的,而在网平面堆积体中则是随机进行的。这可以通过X衍射线(例如10衍射线)从非对称的hk衍射线向对称而尖锐的hk0及hk1衍射线(例如100和101衍射线)的变化检测出来。详细分析其衍射线,从其变形程度可以求出平行堆积的

两个网平面对具有石墨结构的几率 P_1 (下标表示从所讨论的网平面算起是第一个网平面),这样求的几率 P_1 是严格意义下的石墨化度^[7]。

当石墨网平面的直径 L_a 很大时,在hk衍射线的高角度侧的分布可表示为:

$$P_2(hk) = \frac{K}{4} \frac{m}{\sin^2 \theta} \frac{F^2 (1 + \cos^2 2\theta)}{(\sin^2 \theta - \sin^2 \theta_0)^{1/2}} \quad (1)$$

$$A_n(hk) \cos(2nh_3)$$

式中 K 为常数, m 为多重性因子, F 为二维晶格的结构因子: $F^2 = 4f^2 \cos^2(2/3h + 1/3k)$, f 是原子散射因子, θ_0 为hk0面的衍射角, h_3 为周期函数,并且有:

$$h_3 = (\sin^2 \theta - \sin^2 \theta_0) C_0 / d \quad (2)$$

C 为 C 轴的晶格常数 ($2d_{002}$), θ_0 为 X 射线的波长。求和项 $\sum_{n=-\infty}^{\infty} A_n(hk) \cdot \cos(2nh_3)$ 表示变形量的大小。

在相互偏移的 n 层网平面内, a_1 和 a_2 轴方向的位移 X_n 及 Y_n 间, 傅立叶级数 $A_n(hk)$ 满足:

$$A_n(hk) = \langle \exp 2\pi i(Xnh + Ynk) \rangle \quad (3)$$

这里 $\langle \rangle$ 表示求取平均值。另外, 考虑到重叠堆积的顺序, 则发生 n 层偏移的两个网平面间有如下四种位移几率:

P_n^R : 发生无序位移的几率;

P_n^0 : 没有位移的几率;

P_n^+ : 位移 $X_n = 2/3$, $Y_n = 1/3$ 的几率;

P_n^- : 位移 $X_n = -2/3$, $Y_n = -1/3$ 的几率。

对 P_n^R 来说, X_n 和 Y_n 的平均值为零, 而 P_n^+ 和 P_n^- 是相等的, 所以

$$A_n(hk) = \langle \exp 2\pi i(Xnh + Ynk) \rangle = P_n^R \times 0 + P_n^0 \times 1 + (P_n^+ + P_n^-) \cos 2\pi (2/3h + 1/3k) \quad (4)$$

因为 $P_n^0 = 0$, 则 10 和 11 的衍射线的傅立叶级数和各自的概率归纳如表 1。

表 1 傅立叶系数 $A_n(hk)$ 和几率

Table 1 Fourier coefficient $A_n(hk)$ and the probability

n	$A_n(10)$	$A_n(11)$
1	$-1/2(P_1^+ + P_1^-)$	$(P_1^+ + P_1^-)$
2	$P_2^0 - 1/2(P_2^+ + P_2^-)$	$P_2^0 + (P_2^+ + P_2^-)$

因此, 相邻网平面按石墨的规则性排列的几率 P_1 为:

$$P_1 = P_1^+ + P_1^- = -2A_1(10) = A_1(11)$$

将 (1) 式变形得:

$$\sum_{n=-\infty}^{\infty} A_n(hk) \cos(2nh_3) = \frac{P_2(hk) 4 \sin \left(\frac{(\sin^2 \theta - \sin^2 \theta_0)^{1/2}}{(1 + \cos^2 2\theta)} \right)}{K \cdot m \cdot F^2} = \quad (5)$$

从 XRD 的衍射波谱可以获得 $P_2(hk)$, 从而 (5) 式的左侧可以测定, 所以傅立叶级数 $A_n(hk)$ 的系数可由傅立叶变换获得:

$$A_n(hk) = - \frac{P_2(hk) 4 \sin \left(\frac{(\sin^2 \theta - \sin^2 \theta_0)^{1/2}}{(1 + \cos^2 2\theta)} \right)}{K \cdot m \cdot F^2 \cos(2nh_3) dh_3} \quad (6)$$

(6) 式的右边是以 $h_3 = 1$ 为周期的周期函数, 所以在避开 θ_0 附近的高角度侧, 通过正确计算半周期内的强度分布, 可以求得 $A_n(hk)$, 从而可以求出石墨化度 P_1 。

在采用 (6) 式计算石墨化度 P_1 时, 利用人工计算非常困难, 这也是以前不用石墨化度 P_1 表征碳材料石墨化度的一个原因。因此, 根据需要设计相应的计算程序, 通过读取 XRD 数据, 可以获得石墨化度 P_1 。

根据上面的计算模型, 设计的计算程序流程图如图 2 所示。程序的主要模块如下:

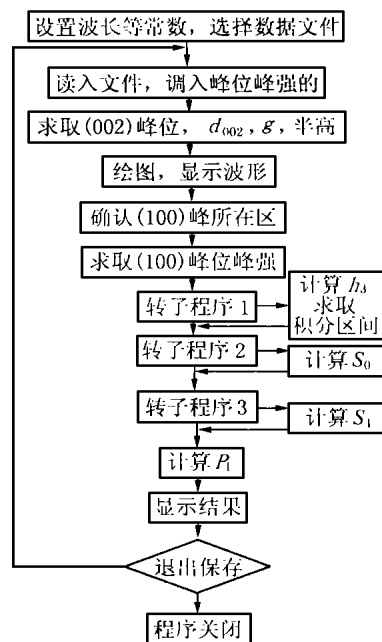


图 2 程序流程图

Fig 2 Flow chart for computing the P_1

确定 (002) 峰值。根据 Bragg 公式:

$$d_{(002)} = 1/2 \sin \theta \quad (7)$$

计算石墨化度 P_1 。

由 (2) 式可得到:

$$dh_3 = d((\sin^2 \theta - \sin^2 \theta_0) C_0 / d) = \cos(\sin^2 \theta - \sin^2 \theta_0)^{1/2} C_0 / d \quad (8)$$

这里取 $(hk) = (10)$, 再根据:

$A_0(10) = 1$, 从而根据 (6) 和 (8) 式得到:

$$P_1 = A_1(10) = \frac{S_1}{S_0} \quad (9)$$

其中

$$S_1 = - \frac{P_2(hk) 4 \cdot \sin \left(\frac{(\sin^2 \theta - \sin^2 \theta_0)^{1/2}}{(1 + \cos^2 2\theta)} \right)}{K \cdot m \cdot F^2 \cdot (1 + \cos^2 2\theta)} \cdot \cos$$

$$(\sin^2 - \sin^2 \theta) d$$

$$S_0 = - \frac{P_2(hk)4}{K} \frac{\sin}{m} \frac{(\sin^2 - \sin^2 \theta)^{1/2}}{F^2 (1 + \cos^2 2\theta)} \cos \frac{(\sin^2 - \sin^2 \theta) \cos(2nh_3)}{d}$$

这里，如何选择计算半周期，对误差的影响非常大，在 $h_3=0.0$ 附近时 对应于 $hk0$ 面的衍射角所处的位置，式 (1) 分母趋向于 0，因此需要避开 $h_3=0.0$ 附近的区域，在 (1.0~1.5) 区间内由于 (100) 和 (004) 面衍射线重叠，(110) 和 (006) 面衍射线重叠，因此这里选择 h_3 在 (0.5~1.0) 区间进行计算。

为了方便用户使用，显示图谱，查询任意峰位峰强以及保存数据等功能。

3 结果分析

图 3、4 分别是 A、B 组试样的 XRD 图谱。为了减小误差，必须在同一次对 (002) 峰位和 (100) 峰所在的区域进行 XRD 测量。在进行代入程序运算前，需要去除背底。图 5 是 B4 试样的 XRD 图谱，表明了计算模型中参数 h_3 所在的区间，按照图示去除背底，

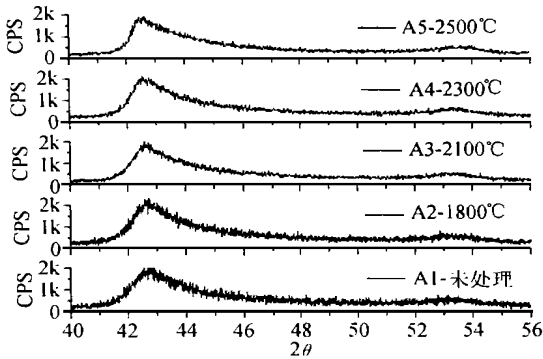


图 3 A 组试样的 XRD 图谱
Fig. 3 The XRD spectrum of series A

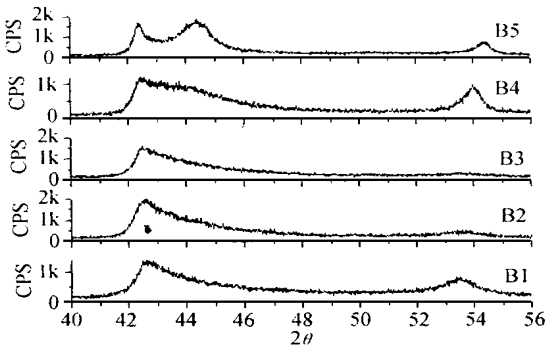


图 4 B 组试样的 XRD 图谱
Fig. 4 The XRD spectrum of series B

然后利用程序计算。各种材料的 d_{002} 和 P_1 值如表 2。

在求取石墨化度 P_1 的过程中，是选择 h_3 在 (0.5~1.0) 的区间进行计算的，这里 $h_3=0.0$ 时为 $hk0$ 面的衍射角所处的位置， $hk1$ 面和 $hk2$ 面的衍射角则对应于 $h_3=0.5$ 和 $h_3=1.0$ 。虽然 C/C 复合材料 XRD 图谱中每个峰值是连续而不是离散的点，但都反映在 XRD 的图谱的线形上，在石墨化度 P_1 正是根据 XRD 线形来计算的，而不是根据某个峰值点计算，因此避免了测量 d_{002} 、波峰分离法和强度修正法固有的缺点，可以更有效的反映 C/C 复合材料的石墨化度。

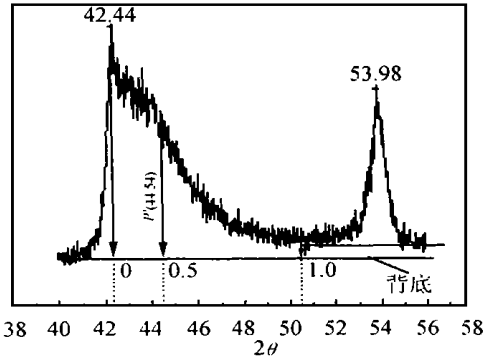


图 5 h_3 的区间和选择背底
Fig. 5 Determination of the range of h_3 and the background

表 2 各试样的石墨化度 P_1
Table 2 The P_1 of different samples

试样	A1	A2	A3	A4	A5	B1	B2	B3	B4	B5
d_{00}	3.4	3.4	3.4	3.4	3.4	0.2	0.2	0.3	0.4	0.9
P_1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.3	3.4	3.4	3.4	3.4	3.3

图 6 是 A 组试样的石墨化度 P_1 和 HTT 的关系，从中可以看出，石墨化度 P_1 强烈的依赖于 HTT，并随之升高而升高。HTT 在低于 2100 的情况下， P_1 随着 HTT 的升高而缓慢增大，在 2100 以上较为明显，到温度升高到 2500 时， P_1 急剧增加。这是因为在 2100 以下，随着 HTT 温度的上升，体系获得一定的能量，碳原子的热振动频率增加，振幅增大，网咯层面向三维排列的石墨方向过渡，层间距离缩小。碳层面间距由无定形碳的 0.344nm 向石墨层间距 0.3354nm 靠拢。在 2100 以上，主要发生再结晶过程，此时，碳平面分子内部或分子间的碳原子移动，进行晶格的完善化和三维排列。当温度升高到 2500，碳层面尺寸增加极快，三维有序堆叠也进一步增加，层间距也进一步缩小并接近于石墨的层间距，表明石墨化更趋于完善，这些过程都是吸热反应，需要的能量正是来自外界的热能。

图 7 是几个不同厂家经过不同石墨化处理工艺生产的刹车盘材料, 这里为了便于比较, 将试样 A5 试样一并列入, 可以看出其石墨化度 P_1 有着明显的差别, 不同工艺生产的刹车盘的石墨化度差别很大, 其性能也有很大差别。利用图 6 所示的 P_1 -HTT 关系图, 对 A 组 C/C 材料的热处理工艺的确定和改进提供了重要的依据。

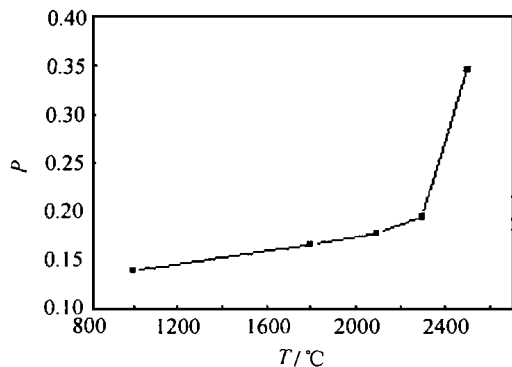


图 6 A 组材料石墨化度 P_1 和 HTT 的关系

Fig. 6 Relation between the P_1 and HTT of series A

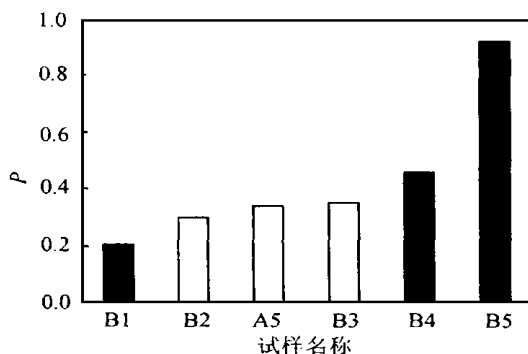


图 7 几种材料的石墨度 P_1 比较

Fig. 7 The comparison among the P_1 of different samples

5 结论

(1) 石墨化度 P_1 反映碳材料平行堆积的两个网平面具有石墨结构的完整性, 它是一种严格意义上的石墨化度。石墨化度 P_1 是根据 XRD 衍射线的线形来计算的, 综合反映了各组元的情况, 而不是根据某个峰值点计算, 因此可以避免通过测量 d_{002} 来表征石墨化度的缺点。

(2) 采用石墨化度 P_1 可以较好表征 C/C 复合材料的石墨化度。

(3) C/C 复合材料的石墨化度强烈的依赖与热

处理温度 (HTT), 并随 HTT 的升高而增大, 在 2300 增加较为明显, 在 2500 以上急剧增加。

参考文献

- [1] G Savage. Carbon-Carbon Coposites, Published by Chapman & Hall, 2-6 Boundary Row, London, 1993: 323.
- [2] H Kanematsu, Y Kunieda, J Yokoi, et al. High Temperature Materials and Processes, 1996, 15 (1~2): 63-72.
- [3] Y Hishiyama, M Inagaki, S Kimura and S Yamada. Carbon, 1974, 12: 249-258.
- [4] Erich Fitzer. Carbon, 1987, 25 (2): 163-190.
- [5] E Bruneton, B Nancy and A Oberlin. Carbon, 1997, 35 (10-11): 1593-1611.
- [6] Tuinstra and Koeing. J Chem Phys, 1970, (53-3): 1126-1130.
- [7] 稻恒道夫等. 石墨化度的评价, 碳素 (日), 1984, 118: 165-175
- [8] Y. Hishiyama. Carbon, 1970, 8: 259-268.
- [9] 李崇俊等. 新型碳材料, 1999, 14 (1): 19-25.
- [10] 邹林华, 黄启忠, 邹志强等. 固体火箭技术, 1998, 21: 43-48.
- [11] B E Warren. The physical review, 1941, 59 (9): 693-698.
- [12] C R Houska and B E Warren. Journal of Applied Physics, 1954, 25 (12): 1503-1509.
- [13] T Noda, M Iwatsuki and M Inagaki. 碳素 (日), 1966, 47: 15-22.
- [14] T Noda, M Iwatsuki and M Inagaki. 碳素 (日) 1966, 47: 14-23.

收稿日期: 2000-11-10;

作者简介: 张 (1976-), 男, 清华大学材料科学与工程系硕士, 从事复合材料研究, 联系地址: 北京清华大学材料系邓海金转 (100084)。

本文编辑: 孙常青

* * * * *

俄罗斯研究出检测金属表面裂缝的新方法

俄罗斯莫斯科国家科学中心库尔恰托夫研究所最近研究出一种新方法, 可准确有效地检测出金属材料表面存在的微小裂缝。这种新方法的特点是通过检测金属表面氢的含量来发现微小裂缝。由于氢具有容易穿入金属缝隙的特性, 通过测量金属材料表面附近氢的含量, 即可判断出金属表面是否存在裂缝等缺陷。根据这一原理, 俄研究人员已制造出一种化学检测器, 它能在移动过程中提取被测金属物体表面附近的空气并显示出氢的含量, 据此便可得知有无裂缝以及缝隙的大小。这种化学检测器可测出金属物体表面面积仅有十万分之一平方厘米的裂缝。俄专家称, 新研制出的这种检测器, 可用于随时发现任何金属材料表面出现的机械损伤。

(解)