

# 炭纳米纤维增强炭/炭 复合材料研究现状和发展趋势

## Research and Development of CNFs Reinforced C/C Composites

中国人民解放军第 5719 厂特种工艺研究室 杨东玲 向巧 彭中亚 刘俊岭 古文学  
北京航空航天大学物理科学与核能工程学院 李进松 罗瑞盈



杨东玲

5719 厂技术员, 2007 年毕业于四川大学材料学院, 从事先进复合材料在发动机上的应用研究工作。

与传统的 C/C 复合材料相比, CNFs 增强 C/C 复合材料具有更加优异的力学、热物理和摩擦性能等性能, 是 C/C 复合材料领域重点研究和发展的方向之一。

飞机刹车材料, 由于其无可比拟的超高温性能, 各国研究人员又把注意力集中于将该材料作为高温长时间使用的热结构材料方面, 尤其是如何使之用于新一代高性能航空发动机的热端部件。然而, C/C 复合材料目前存在着高温抗氧化性差和力学性能偏低等问题, 因此, 寻求新的技术途径进一步提高 C/C 复合材料的力学性能是目前国内外研究的热点问题之一<sup>[1]</sup>。C/C 复合材料力学性能主要取决于碳纤维和热解炭基体本身的力学性能、碳纤维与基体之间的界面结合强度及其应力传递能力。C/C 复合材料由于存在碳纤维/基体炭的界面结合弱、界面应力传递能力差和热解炭的组织结构调控性差等问题而导致其力学性能偏低。炭纳米纤维具有超高的力学和热物理等优异特性, 且具有极高的比表面积, 意

味着非常多的界面区域可用于应力、声子的传递, 同时炭纳米纤维、热解炭和碳纤维均由碳元素组成, 其界面间有良好的润湿性, 炭纳米纤维表面结构能够诱导碳原子定向排列生成高织构热解炭<sup>[2]</sup>, 这为用 CNFs 二次增强 C/C 复合材料以提高其力学性能提供了理论依据<sup>[3-5]</sup>。本文综述了 CNFs 的结构与性能、表面改性和修饰和 CNFs 增强 C/C 复合材料的制备方法及其性能。

### CNFs 的结构与性能

CNFs 一般是由烃类在高温下与催化剂接触(Fe、Co、Ni 及其合金)时热解生成的一种纳米尺度碳纤维<sup>[6]</sup>, 它不但具有低密度、高比强度和高导电等性能, 而且缺陷少, 相对于其他纤维甚至达到了完美的程度, 热处理后的 CNFs 拉伸强度

C/C 复合材料是目前被公认为最具有发展前途的高温结构材料之一, 该材料的密度不到  $2.0\text{g}/\text{cm}^3$ , 仅为镍基高温合金的 25%, 陶瓷材料的 50%; 尤其是随着温度升高(可达  $2200\text{ }^\circ\text{C}$ ), 其强度不降低, 甚至比室温还高, 这是其他材料所无法比拟的。C/C 复合材料已经成功应用于

能达到 7.0GPa, 而拉伸模量可以达到 600GPa, 断裂应变达到 0.5%, 导热系数达到 1950 W/(m·K); 直径一般为 50~200nm, 长度一般为 50~150 $\mu\text{m}$ <sup>[7]</sup>, 但目前不少研究工作者把直径在 100nm 以下的中空纤维称之为碳纳米管, 亦即 CNFs 的直径介于碳纳米管和气相生长碳纤维之间, 与碳纳米管相比, CNFs 的制备更易于实现工业化生产。

CNFs 按照石墨片层相对于纤维的轴向排列方式有 3 种结构, 即平行的管状、成一定角度的鱼骨状和垂直的片层状。但一般情况下认为 CNFs 的基本结构分为两部分: 内部为中空的多壁碳纳米管, 在多壁碳纳米管的外层则为取向相对较差的热解炭组成。使用不同种类的 CNFs 作增强剂, 它们会具有不同的性质, 因而其增强效果也有不同。在催化反应过程中, 选择不同种类的催化剂、碳源气体和反应条件可以控制 CNFs 的结构、形态和相关性质<sup>[8-10]</sup>。通常, 利用透射电子显微镜(TEM)可以观察到 CNFs 的晶格条纹; 通过扫描电子显微镜(SEM)可以观察 CNFs 的整体形貌。管状 CNFs (图 1) 的石墨片层结构平行于纤维的轴向排列<sup>[1]</sup>, 这种 CNFs 用 Fe 催化剂, 在 630℃~635℃ 温度下制备, 直径为 20~40nm。平板型 CNFs 中的石墨片层结构垂直于纤维的轴向排列, 它们也用 Fe 作催化剂在 560℃~620℃ 温度下制备, 直径为 100~200nm。人字型 CNFs 的结构可以看作是介于前两种结构之间的一种石墨片层堆积

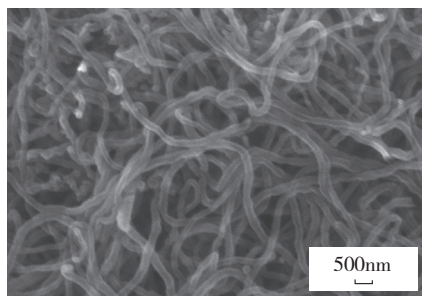


图1 管状碳纳米纤维SEM图

结构<sup>[11]</sup>。

石墨片层的排列方向不同, 使得 CNFs 具有不同的性质<sup>[12]</sup>。从宏观上看, 圆管型 CNFs 呈颗粒状, 颗粒直径约为 2~3mm; 平板型 CNFs 呈粉末状; 人字型 CNFs 呈絮状结团, 较前两者相比, 更不容易分散于有机溶液中。

### CNFs 表面改性和修饰

由于 CNFs 长径比大、表面能大, 导致其在溶液或复合材料中很难均匀分散, 极易发生团聚。同时其表面完整光滑, 悬挂键极少, 很难与基体键合, 降低了 CNFs 的利用效率, 使得复合材料达不到理想的性能。为了提高 CNFs 的分散能力, 增加其与基体的界面结合力, 需要对 CNFs 表面进行改性和修饰。常见的改性方法有机械改性<sup>[13]</sup>、化学改性<sup>[14-15]</sup>、物理改性<sup>[16-17]</sup>、表面覆盖改性<sup>[18]</sup>。

### CNFs/C/C 复合材料的制备方法

目前国内外 CNFs 增强 C/C 复合材料主要有 3 种制备方法: 原位生长法、混合法和电泳法。

#### (1) 原位生长法。

由于原位生长法可控制碳纳米管直径和长度, 可以在预先确定的位置上长出所要求结构的 CNFs, 较好地解决了混合法中 CNFs 不易分散均匀的问题, 越来越受到国内外科研人员的重视。Matthieu 等<sup>[19]</sup>采用原位生长法和树脂浸渍炭化得到 CNFs+ 碳纤维/炭复合材料, 研究发现 CNFs 能够改善基体炭/碳纤维之间的界面结合强度, 但发现 CNFs 相互缠绕在一起, 复合材料断截面平整界面结合太强。巩前明等<sup>[2]</sup>采用镍催化在碳纤维表面生长 CNFs, 研究发现 CNFs 的引入能够诱导生成粗糙体热解炭, 然而, 在所制备的复合材料中 CNFs 层没有充分致密, 断截面平整界面结合太强。李克智

等<sup>[20]</sup>将二茂铁掺入液体前驱体甲苯中采用化学液-气相渗积法进行致密, 比较了不同催化剂添加量得到的 CNFs+ 碳纤维/炭复合材料微观结构和力学性能, 这种工艺很难控制碳纳米纤维的形貌和生长位置, 对于改善碳纤维/热解炭之间的界面结合效果不明显。

#### (2) 混合法。

混合法操作简单、快捷, 而且不会引入其他杂质, 在碳纳米纤维增强树脂(沥青)炭研究中越来越受到重视。Lim 等<sup>[21]</sup>把 CNFs 混合在酚醛树脂/甲醇混合液中, 然后浸渍入 C/C 复合材料表面, 随后炭化得到 CNFs+ 碳纤维/炭基复合材料, 研究了其摩擦磨损性能, 关于所制备复合材料力学和热物理性能的研究没有后续报道。巩前明等<sup>[22]</sup>把 CNFs 首先分散在有机溶剂中, 然后直接浸渍入碳纤维预制体中, 再采用化学气相渗积工艺进行致密, 研究了热解炭微观结构和形貌, 关于所制备复合材料力学等性能的研究没有后续报道。

#### (3) 电泳法。

电泳法利用碳纳米纤维之间排斥力和吸引力的平衡调控, 并结合外加电场和碳纤维表面静电力对 CNFs 组装过程和控制, 将 CNFs 组装在碳纤维表面。李进松等<sup>[23]</sup>采用电泳法成功制备出了 CNFs 增强 C/C 复合材料, 研究发现 CNFs 的加入能够提高预制体的温度、沉积速率和沉积效率, 然后利用 Thiele 模型  $\Phi = 2L\sqrt{k/Dd_p}$  分析研究了 CNFs 添加量对扩散与沉积化学反应关系的影响规律。

### CNFs 在 C/C 复合材料中的作用

(1) 改善基体炭的微观组织结构。

CNFs 对基体炭的微观结构有着重要影响。Gong 等<sup>[22]</sup>在相同的沉积条件下, 比较了热解炭在定向的

CNFs/CNTs、CNFs/CNTs 掺杂 CF 和纯 CF 3 种不同预制体上沉积组织形貌。研究发现前两种热解炭为粗糙层结构,而纯碳纤维预制体上沉积的热解炭为光滑体结构。他们认为热解炭的沉积机理可能是:在 CNFs 表面共轭  $\pi$  键(石墨烯)的诱导下,高温下炭氢化合物热解产生的苯或聚芳烃,在 CNFs 表面定向堆积排列,生成光学活性较高的 RL 热解炭;而苯和聚芳烃在玻璃炭结构的碳纤维表面则以自由堆积为主,生成光学活性较低的光滑体热解炭。Monthieux 等<sup>[24]</sup>研究了热解炭在 CNFs 预制体上的沉积机理,认为热解炭在 CNFs 上的沉积是 CNFs 自身的“增粗”过程,即热解炭以 CNFs 为核心(或圆心),围绕 CNFs 形成许多同心圆,结构类似于一个巨大的多壁炭纳米管(图 2)。

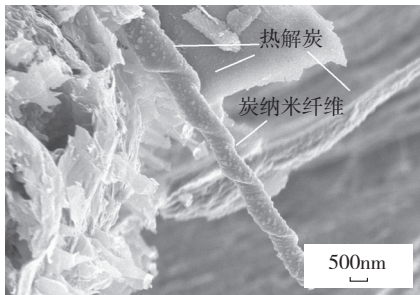


图2 在炭纳米纤维上生长热解炭的SEM照片

(2) 改善 C/C 复合材料摩擦磨损性能。

Lim 等<sup>[21]</sup>研究发现当 C/C 复合材料中 CNFs/CNTs 的质量分数达到 20% 时,试样的摩擦系数比未添加 CNFs/CNTs 的纯 C/C 复合材料略有提高,但体积磨损量却降低了 1 倍以上。Gong 等<sup>[25]</sup>采用化学气相渗积法制备出 CNFs 增强 C/C 复合材料,研究发现含 10% CNFs 的 CNFs 增强 C/C 复合材料摩擦系数比较稳定,不随载荷变化,体积磨损量较纯 C/C 复合材料降低 1 倍以上,分析认为 CNFs 增强 C/C 复合材料由于具有粗糙体热解炭,在摩擦过程中容易形成

完整的界面润滑膜,由粗糙体热解炭包裹的刚性 CNFs 就分散在其中,在摩擦表面发挥着微观滚动作用,可看作“CNFs 滚轴”,提高了自润滑效果。因此,CNFs 增强 C/C 复合材料具有稳定的摩擦系数和较低的体积磨损率。

(3) 改善 C/C 复合材料的导热性能。

CNFs 能够提高 C/C 复合材料的热物理性能。Andrews 等<sup>[26]</sup>发现在各向同性的煤沥青中添加 5% 的 CNFs,导电率则提高了 340%。Gong 等<sup>[27]</sup>则进一步研究了 CNFs/C 复合材料的热物理性能,结果表明:密度仅为  $0.8\text{g}/\text{cm}^3$  的 CNFs/C 试样的导热系数比密度为  $1.5\text{g}/\text{cm}^3$  的纯 C/C 高出 12.31%,达到  $72.24\text{W}/(\text{m}\cdot\text{K})$ ,这是因为炭材料的导热系数与其密度成正比的关系。分析认为由于纯 C/C 试样随热处理温度的升高,石墨层间距  $d_{002}$  减小、微晶尺寸  $L_c$  增大,导热机理服从 Debye 公式,即声子在炭材料中的传播速率与微晶尺寸成正比。李进松等<sup>[28]</sup>采用混合法把 CNFs 直接吸附在炭布表面制备 C/C 复合材料,研究发现 CNFs 的加入能够大大提高复合材料的导热系数,添加质量分数为 5% 的复合材料两个方向的导热系数都达到最大值,相对于未添加 CNFs 的复合材料,在 X-Y 方向的导热系数提高了 5.5%~17.5%,而在 Z 方向上,提高了 1.3~3.2 倍,这主要是由于 CNFs 容易形成网状结构以及致密化程度较高引起的。但当 CNFs 质量分数为 10%~20% 时,由于在复合材料中有很多大的孔洞和孔隙以及 CNFs 团聚,降低了热解炭连续性,导致热量传导困难而降低了复合材料的导热系数。

### 发展趋势

综上所述,与传统的 C/C 复合材料相比,CNFs 增强 C/C 复合材料具有更加优异的力学、热物理和摩擦性能等性能,是 C/C 复合材料领域重点

研究和发展的方向之一。然而,虽然经过十多年的研究之后,CNFs 用于增强 C/C 复合材料的潜能还未能充分发挥出来,目前亟待解决的主要问题如下:

(1) CNFs 由于具有非常大的长径比和比表面积,易团聚,将 CNFs 均匀分散在碳纤维预制体中的问题目前还未很好解决。目前,CNFs 加入 C/C 复合材料的主要方法为混合法,这种方法操作简单、快捷,但 CNFs 分散不均匀。为了解决混合法中分散均匀性问题,研究者提出了原位生长法,但这种方法由于采用催化剂催化生长 CNFs,在 C/C 复合材料中不可避免的引入了催化剂杂质,而且 CNFs 存在较多的结晶缺陷。随着 CNFs 表面改性、静电驱动自组装和电场辅助定向等技术的发展,使得 CNFs 定向定位均匀分散组装在碳纤维表面制备 C/C 复合材料成为可能,也是目前该领域研究热点问题之一。

(2) 由于 CNFs 的引入大大增加了预制体的比表面积,同时改变了碳纤维预制体的孔隙结构和分布,对前驱体的反应速率和扩散方式造成了新的影响,尤其是 CNFs 层很难充分致密。同时,CNFs 在化学气相渗积过程中,由于有前驱体气体在预制体中流动扩散,造成 CNFs 在致密化过程中的位置移动导致局部富集而无法控制,使得复合材料很难均匀致密,对复合材料性能造成负面影响。因此,发展先进的致密化工艺降低该过程过程对 CNFs 分布状态的影响,获得高性能的 C/C 复合材料是目前亟待解决的问题。目前对 CNFs+ 碳纤维预制体致密化仍采用的是传统工艺,需要对这种新型预制体的化学气相渗积过程进行深入系统的研究,建立相应得化学气相渗积模型。

本文共有参考文献 28 篇,因篇幅有限,未能全部列出,如有需要,请向本刊编辑部索取。(责编 深蓝)