

文章编号: 1000-324X(2003)02-0361-06

C/C 复合材料石墨化度的喇曼光谱表征

张福勤, 黄启忠, 黄伯云, 巩前明, 陈腾飞, 熊翔

(中南大学粉末冶金国家重点实验室, 长沙 410083)

摘 要: 采用显微激光喇曼光谱及 XRD 测量、表征了 C/C 复合材料中碳纤维、沥青炭及 CVD 热解炭经不同温度石墨化处理后的结构参数. 结果表明: 在 3 种炭材料的喇曼图谱上都有 2 个散射强度峰—D 峰和 G 峰, 峰位分别位于喇曼位移约 1333 及 1584 cm^{-1} 处, 随石墨化处理温度改变, 2 峰峰位没有变化, 但 2 峰相对强度却发生变化. 将 D 峰相对于 G 峰的强度 R 的倒数 R^{-1} 与 XRD 法得到的石墨化度 g 比照, 发现 2 者存在一一对应关系, 符合公式: $g=1-\exp[-2.11(R^{-1}-0.34)]$.

关 键 词: C/C 复合材料; 石墨化度; 显微激光喇曼光谱; XRD

中图分类号: TB332 **文献标识码:** A

1 引言

C/C 复合材料是一种介于无定形炭和石墨晶体结构之间的过渡体, 石墨化度是其最重要的结构参数之一. 测量和表征石墨化度的常用方法是 XRD 法, 由于采用粉末样品, 得到的谱线通常是不对称的, 是对各组元石墨化度的综合反映. 为得到单个组元的石墨化度值, 文献 [1, 2] 引入分峰法对 XRD 谱线进行数学处理, 但毕竟不可取代直接的实验测量.

显微激光喇曼光谱反映的是被分析对象表面及其以下约 50 nm 范围内的信息, 既具备分析炭结构的能力^[3,4], 又能够进行微区 (现已小至直径为 1 μm 的区域) 分析, 很好地满足了对复合材料中不同组元炭结构分析的要求. 已有的研究给出了一些炭材料喇曼参数与微晶尺寸 L_a ^[4,5]、石墨化处理温度^[6]等的关系, 但尚无参数随石墨化度变化的完整资料.

本文分别采用显微激光喇曼光谱及 XRD 测量、表征了 C/C 复合材料中碳纤维、沥青炭及化学气相沉积热解炭经过不同温度石墨化处理后的结构参数, 并分析了喇曼参数与石墨化度之间的对应关系.

2 实验部分

实验所用碳纤维为聚丙烯腈 (PAN) 基碳纤维 (日本东丽 T700), 沥青炭为中温沥青炭, 4 种 C/C 复合材料的基体皆为化学气相沉积 (CVD) 热解炭. 复合材料 A、B、C、D 的密度分别为 1.76、1.76、1.79、1.81 $\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$. 碳纤维、沥青炭及 4 种复合材料均分别经受 2000、2100、2200、2400、2600、2800 $^{\circ}\text{C}$ 氩气保护石墨化处理. 石墨化后的碳纤维、沥青炭及 4 种复合材料均被制成粉末样品, 用于 XRD 分析; 沥青炭及 4 种复合材料另被制成金相样品, 经抛光、清洗后不作浸蚀处理, 直接用于形貌观察及喇曼光谱微区分析.

收稿日期: 2002-01-14, 收到修改稿日期: 2002-03-18

基金项目: 国家重点工业性试验项目 (计高技 1998-1817)

作者简介: 张福勤 (1964-), 男, 博士研究生. E-mail: zh646897@public.cs.hn.cn

光学金相观察在 POLYVAR-MET 光学金相显微镜上进行, 采用正交偏光; 激光喇曼光谱微区分析在 JOBIN YVON-Lab Ram HR800 型显微激光喇曼光谱仪上进行. 采用 He-Ne 激光, 波长 632.8nm, 激光功率 $20\text{ kW}\cdot\text{cm}^{-2}$, 单晶硅片校准, 微区分析范围 $1\mu\text{m}$, 激光束与样品平面垂直; XRD 分析在日本理学电机 Rigaku-3014 型 X 射线衍射光谱仪上进行. 采用粉末试样, Si 作内标, 试验参数: $\text{CuK}\alpha_1$ 单色光辐射、管电压 35kV、电流 20mA, 2θ 取值范围 $22\sim 29^\circ$.

3 结果和讨论

3.1 碳纤维

为便于碳纤维径向剖面的喇曼光谱分析, 必须将单根的碳纤维加以固定, 为此, 碳纤维被作为增强体经 CVD 工艺制成了 C/C 复合材料 A.

图 1 所示为材料 A 的光学金相形貌. 可见, 圆形的碳纤维已经被圆环形的热解炭包镶住, 两者在交接处的界限分明. 对比材料经不同温度石墨化处理试样, 观察不到金相形貌的差异, 说明金相反映不出结构参数的变化. 碳纤维的直径约为 $7\mu\text{m}$, 相对于实验所用喇曼光谱仪 $1\mu\text{m}$ 的微区分析范围已足够大. 测量发现除了邻近界面的外缘部位略有差异, 碳纤维内部的结构参数基本上是相同的. 考虑到外缘所占碳纤维体积百分比很小, 因此以碳纤维中心部位为喇曼光谱数据采集点 (如图中箭头所指).

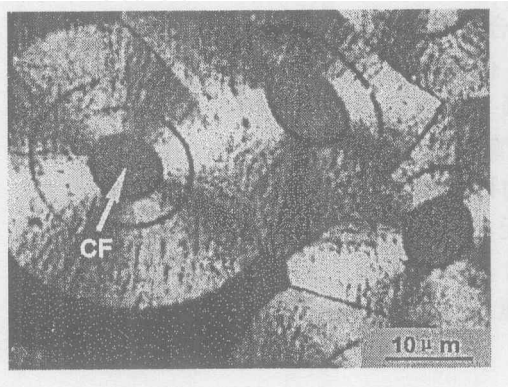


图 1 材料 A 的金相照片: CF- 碳纤维
Fig. 1 Polarized microphotograph of sample A:
CF-carbon fiber

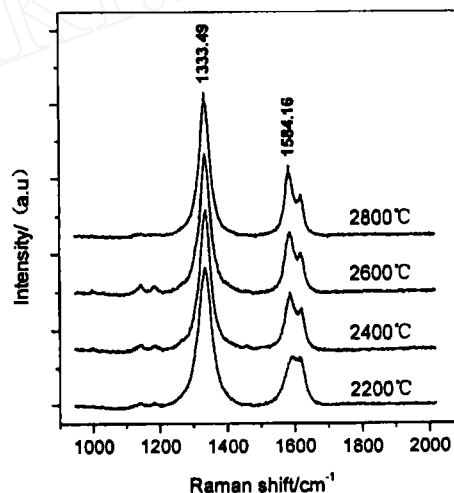


图 2 碳纤维在不同石墨化处理温度下的喇曼图谱
Fig. 2 Raman spectra of carbon fibers at various heat treatment temperatures

图 2 所示为碳纤维在不同石墨化处理温度下的激光喇曼光谱图. 可见, 在各温度的喇曼图谱上都有 2 个散射强度主峰及 1 个次峰, 峰位分别位于喇曼位移约 1333、1584 及 1630 cm^{-1} 处, 各峰的峰位固定不变, 但各峰的相对强度却随温度的变化而改变. 这种改变揭示了结构的变化. 在炭材料的喇曼图谱上, 1584 cm^{-1} 峰、 1333 cm^{-1} 峰及 1630 cm^{-1} 峰分别被称为 G 峰、D 峰及 D' 峰. G 峰是表征石墨的峰, D 峰和 D' 峰是由不存在于六方晶格构成的石墨晶体里的振动产生的 (该 2 峰强度成固定的比例关系), D 峰相对于 G 峰的强度 $R(I_D/I_G)$ 表征非石墨化边界的多少, 亦即无序化度, R 的倒数 R^{-1} 与网平面上微晶的平均尺寸 L_a 或无缺陷区域成正比关系^[4,5]. 又由于石墨化是无序结构向理想石墨晶体结构

的转变过程, 随着石墨化度升高, 层间距 d_{002} 减小、微晶尺寸 L_c 和 L_a 增大. 因此可以推论

表 1 碳纤维喇曼光谱与 XRD 结构参数的对照

Table 1 Raman and XRD structural parameters of carbon fibers

$t/^{\circ}\text{C}$	R^{-1}	d_{002}/nm	$g/\%$	L_c/nm
2200	0.36	0.3441	-1.40	4.80
2400	0.40	0.3434	7.35	5.50
2600	0.43	0.3422	20.80	6.95
2800	0.45	0.3417	26.80	7.75

出 R^{-1} 与石墨化度之间存在必然的联系. 为考察这种联系, 采用 XRD 法由碳纤维的粉末样品得出了 d_{002} 及 L_c 数值, 并根据公式 $g = (0.3440 - d_{002}) / (0.3440 - 0.3354)^{[7]}$ 计算出石墨化度, 式中 g 为石墨化度 (%), 0.3440 nm 为完全未石墨化炭的层间距, 0.3354 nm 为理想晶体的层间距.

表 1 所示为碳纤维喇曼光谱与 XRD 结构参数的对照. 可见, 随着石墨化处理温度升高, R^{-1} 增大, 石墨化度值升高, 经 2800 $^{\circ}\text{C}$ 处理后, 石墨化度仅为 26.8%, 说明 PAN 基碳纤维比较难以石墨化.

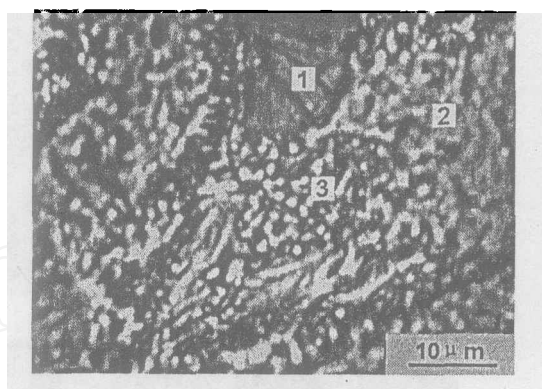


图 3 沥青炭的金相照片

Fig. 3 Polarized microphotograph of pitch-derived carbon

表 2 沥青炭喇曼光谱与 XRD 结构参数的对照

Table 2 Raman and XRD structural parameters of pitch-derived carbon

$t/^{\circ}\text{C}$	R^{-1}				d_{002}/nm	$g/\%$	L_c/nm
	1	2	3	Average			
2100	1.53	0.48	0.65	0.58	0.3407	38.0	17.2
2200	1.79	0.61	0.68	0.67	0.3392	55.4	21.8
2400	3.57	1.67	0.90	1.16	0.3375	75.6	22.0
2600	5.00	1.82	0.90	1.19	0.3370	81.8	23.9
2800	5.56	1.79	0.90	1.19	0.3370	81.8	24.2

3.2 沥青炭

图 3 所示为沥青炭的光学金相形貌. 可见, 在沥青炭中存在 3 种不同形貌的部位: 1- 片状结构、2- 灰底衬白点、3- 黑底衬白点. 采用定量金相方法测算出 3 种部位所占面积百分数分别为 5%、40%、55%. 喇曼光谱分析表明 3 种部位的结构参数 R^{-1} 存在差异: 在 2200 $^{\circ}\text{C}$ 及其下的较低石墨化处理温度下, 部位 1 最大, 部位 2 最小, 部位 3 居中; 在 2400 $^{\circ}\text{C}$ 极其上的较高石墨化处理温度下, 部位 1 仍为最大, 部位 2 次之, 部位 3 变为最小. 为便于与 XRD 法得到的石墨化度值比较, 计算了 3 种部位 R^{-1} 值基于面积百分比的加权平均值, 结果见表 2. 可见, 石墨化度值随 R^{-1} 平均值增大而升高.

3.3 热解炭

选用 3 种 C/C 复合材料作为研究对象. 图 4 所示为 3 种材料的光学金相形貌. 可见, 尽管 3 种材料基体热解炭形貌存在一些差别, 如: 材料 B 中圆环状热解炭外缘呈圆盘锯齿状, 热解炭与碳纤维之间的界限分明; 材料 C 中该种界限略显模糊; 材料 D 中已较难分辨, 且热解炭上有环绕碳纤维的同心圆状裂纹. 但是, 3 种热解炭具有一个共同特征: 在偏振光下呈现明显的十字消光条纹, 且细节多而清晰, 与文献 [8, 9] 描述的粗糙层 (Rough laminae) 结构相吻合, 是一种容易石墨化的炭结构. 经 3000°C 处理, 其 d_{002} 平均值为 0.3370 nm^[8], 石墨化度为 82%.

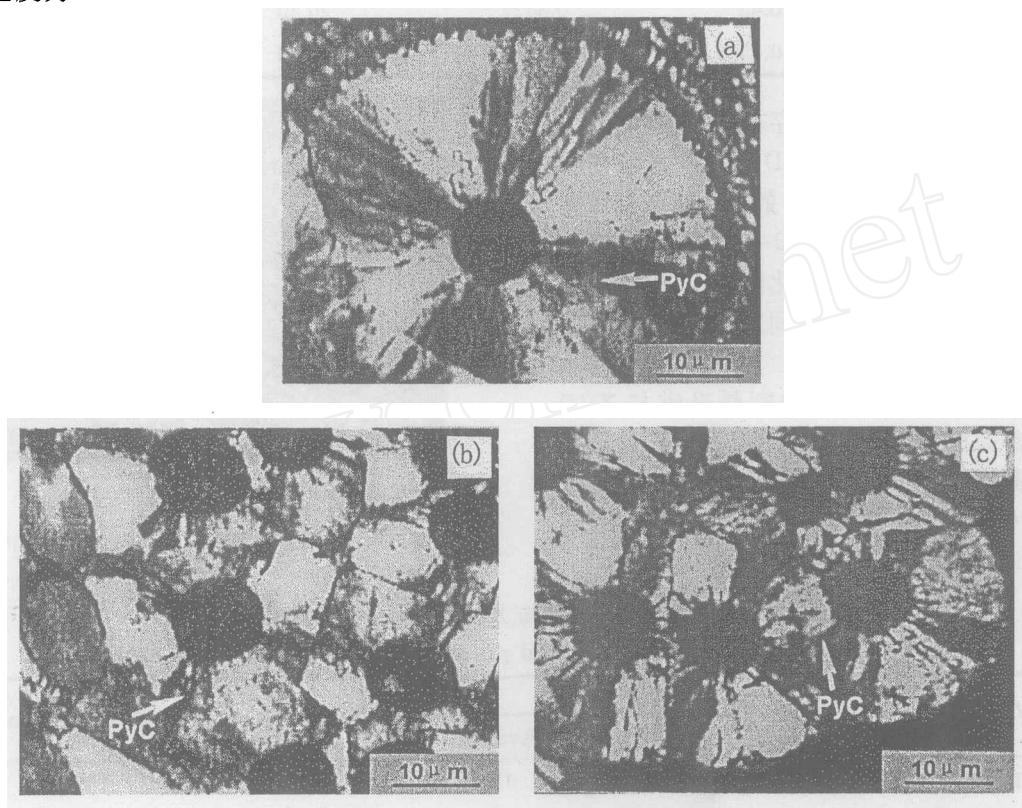


图 4 C/C 复合材料金相照片

Fig. 4 Polarized microphotograph of C/C composites

(a) Sample B; (b) Sample C; (c) Sample D

以热解炭中环部位为喇曼光谱数据采集点 (如图 4 中箭头所指), 得到各石墨化处理温度下 3 种热解炭结构参数 R^{-1} 的算术平均值, 结果如表 3 所示. 其中热解炭石墨化度值是由相应 C/C 复合材料粉末试样 XRD 图谱的峰顶位得来. 因为, 对于 2 组元 C/C 复合材料, XRD 谱线峰顶位反映的是体积百分含量占优且石墨化程度较高组元的性质^[8]. 实验所用 3 种复合材料中的热解炭均同时满足上述 2 个条件: 体积含量为 65%~70%, 约是碳纤维的 2 倍; 作为粗糙层结构热解炭, 远较难石墨化的 PAN 基碳纤维容易石墨化. 由表 3 可见, 热解炭的石墨化度亦随 R^{-1} 增大而升高.

3.4 喇曼光谱参数 R^{-1} 与 XRD 石墨化度参数 g 的对应关系

上述对碳纤维、沥青炭、热解炭的分析表明, 3 种材料可石墨化性能不同, 经相同石墨化温度处理后, 碳纤维石墨化度最低、热解炭最高、沥青炭居中. 抛开具体的材料和石墨化处理温度, 喇曼光谱参数 R^{-1} 与 XRD 石墨化度参数 g 之间是否存在一一对应的关系?

为此, 以 R^{-1} 为横坐标、 g 为纵坐标作出了 3 种材料的散点图, 并采用指数模型对其进行回归处理, 得出如下公式:

$$g = 1 - \exp[-2.11(R^{-1} - 0.34)] \quad (1)$$

表 3 热解炭喇曼光谱与 XRD 结构参数的对照

Table 3 Raman and XRD structural parameters of pyrolytic carbon

$t/^{\circ}\text{C}$	R^{-1}	d_{002}/nm	$g/\%$	L_c/nm
2000	0.52	0.3415	29.1	14.4
2100	0.63	0.3392	55.5	21.9
2200	0.87	0.3381	68.2	—
2400	1.20	0.3369	83.1	25.2
2600	1.28	0.3364	87.9	26.2
2800	1.43	0.3363	89.7	27.6

变量 g 与 R^{-1} 的相关指数为 0.98, 说明公式 (1) 较好地揭示出了 2 个变量之间的内在联系. 由公式 (1) 可知, 当 R^{-1} 趋近于无穷大, 即喇曼图谱上只存在 1 个 G 峰时, 石墨化度值等于 100%, 这正好相当于高定向热解石墨或理想石墨晶体的情况; 当 $R^{-1}=0.34$ 时, 石墨化度值等于 0, 亦即以 (002) 晶面层间距衡量为完全无序乱层结构时, 喇曼图谱上仍然有表征石墨结构的 G 峰存在, 这说明, 相对于 XRD 参数 g 仅仅是对 (002) 晶面层间距的反映, 喇曼参数还反映了层内的 2 维结构有序. 将公式 (1) 表达的回归曲线绘于 3 种材料的散点图上, 发现, 所有数据点都落在这条曲线附近.

图 5 所示为 R^{-1} - g 曲线. 可见, 随 R^{-1} 值的升高, g 值升高, 但曲线上每一点斜率逐渐减小并由正值趋向于 0. 上述对应关系是在激光波长 632.8 nm 的实验条件下得到的, 当激光波长改变时, 2 峰相对强度即 R^{-1} 将改变^[10], 此时, 必须对公式 (1) 中的系数作相应的调整. 根据 R^{-1} - g 对应关系, 采用显微激光喇曼光谱, 可以方便地实施对 C/C 复合材料石墨化程度微观分布状态的分析, 如对不同组元、同一组元不同部位石墨化度的测量和分析等, 进而实现对石墨化程度微观分布的调整和控制, 以满足对复合材料性能的不同要求.

4 结论

1. 碳纤维、沥青炭、热解炭的喇曼图谱上都有 2 个散射强度峰, D 峰位于喇曼位移约 1333cm^{-1} 处, G 峰位于喇曼位移约 1584cm^{-1} 处. 随着石墨化处理温度的改变, 2 峰的峰位没有变化, 但 2 峰的相对强度却发生变化.

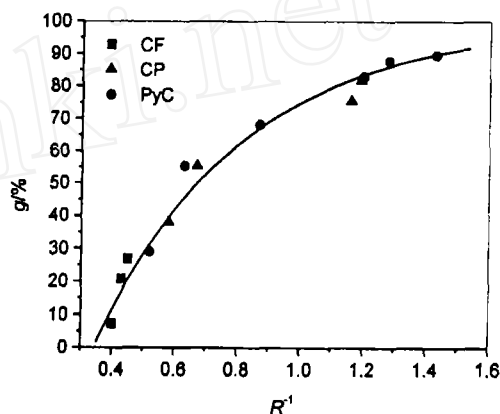


图 5 R^{-1} 与 g 的对应关系

Fig. 5 Plot of graphitization degree g from XRD versus Raman parameter R^{-1}

CF-carbon; CP-pitch-derived carbon;

PyC-pyrolytic carbon

2. D 峰相对于 G 峰的强度 R 的倒数 R^{-1} 与 XRD 方法得到的石墨化度 g 之间存在一一对应关系: 在 R^{-1} - g 关系曲线上, g 值随 R^{-1} 值的升高而升高, 但曲线上每一点斜率随 R^{-1} 值的升高逐渐减小并由正值趋向于 0, 2 者符合公式: $g = 1 - \exp[-2.11(R^{-1} - 0.34)]$.

致谢: 显微激光喇曼光谱分析得到了中国科学院金属研究所成会明教授、李峰博士无私的支持和帮助, 在此表示衷心的感谢.

参考文献

- [1] 钱崇梁, 周桂芝, 黄启忠. 中南工业大学学报, 2001, **32**(3): 285-288.
- [2] Aladekomo J B, Bragg R H. *Carbon*, 1990, **28**(6): 897-906.
- [3] Nemanich R J, Solin S A. *Phys. Rev.*, 1979, **B20**(2): 392-401.
- [4] Tuinstra F, Koenig J L. *The Journal of Chemical Physics*, 1970, **53**(3): 1126-1130.
- [5] Leszek Nikiel, Paul W Jagodzinski. *Carbon*, 1993, **31**(8): 1313-1317.
- [6] Nakamizo M, Kammereck R, Walker P L, et al. *Carbon*, 1974, **12**: 259-267.
- [7] 张福勤, 黄伯云, 黄启忠, 等. 矿冶工程, 2000, **20**(4): 10-13.
- [8] Lieberman M L, Pierson H O. *Carbon*, 1974, **12**: 233-241.
- [9] Barry Granoff. *Carbon*, 1974, **12**: 405-416.
- [10] Kastner J, Pichler T, Kuzmany H. *Chemical physics letters*, 1994, **221**(1/2): 53-58.

Characterization of Graphitization Degree of C/C Composites by Laser Raman Microspectroscopy

ZHANG Fu-Qin, HUANG Qi-Zhong, HUANG Bai-Yun,

GONG Qian-Ming, CHEN Teng-Fei, XIONG Xiang

(State Key Laboratory for Powder Metallurgy, Central South University, Changsha 410083, China)

Abstract: The structural parameters of carbon fiber, pitch-derived carbon and pyrolytic carbon in C/C composites were characterized by laser Raman microspectroscopy and XRD. In Raman spectra of these carbons, two bands named D and G were observed near 1336.73cm^{-1} and 1581.00cm^{-1} respectively, the peak positions do not but the relative intensities of the two bands change with heat treatment temperatures. The relationship between the XRD data of graphitization degree g and R^{-1} where R is the relative intensity of band D to band G was plotted, the result shows that g increases with the increase of R^{-1} , but the gradient of the R^{-1} - g curve decreases and gradually tends to zero with the increase of R^{-1} , and their relation can be written into the following equation: $g = 1 - e^{-2.11(1/R - 0.34)}$. The foundation of the correlation between R^{-1} and g makes it possible to analyze the local distribution of graphitization degree in C/C composites.

Key words C/C composite; graphitization degree; laser Raman microspectroscopy; XRD