

电泳沉积 CNTs 掺杂 C/C 复合材料的微观组织与弯曲性能

齐乐华¹, 舒扬¹, 李贺军², 黎云玉², 马海丽², 宋强²

(西北工业大学 1. 机电学院; 2. 材料学院 复合材料系, 西安 710072)

摘要: 采用电泳沉积(EPD)在 1k 碳布表面均匀加载了碳纳米管(CNTs), 借助化学气相沉积(CVD)致密化碳布叠层预制体, 制备了 EPD CNTs 掺杂的二维(2D)碳/碳(C/C)复合材料。研究了 EPD CNTs 对 2D C/C 复合材料致密化过程、微观组织和弯曲性能的影响。研究结果表明: EPD CNTs 在碳纤维表面呈现平面内高密度、杂乱取向分布特征, 该形貌 CNTs 降低了热解炭在碳纤维预制体内的沉积速率, 诱导了高石墨微晶堆垛高度(L_c)、低(002)晶面面内方向上的沉积有序度(L_a)热解炭的形成; EPD CNTs 的掺杂可提高 C/C 复合材料的弯曲强度和模量: 当 CNTs 含量为 0.74wt%时, 复合材料弯曲强度和模量可达 150.83 MPa 和 23.44 GPa, 比纯 C/C 复合材料提高了 31.4%和 13.9%; 继续提高 CNTs 含量, 复合材料弯曲强度降低, 这与过高含量 EPD CNTs 导致复合材料密度降低有关; 同时, EPD CNTs 的掺杂使得 C/C 复合材料断裂模式由脆性断裂转变为假塑性断裂, 复合材料断裂塑性的提高是由于 EPD CNTs 造成的碳基体结构的变化以及碳纤维的大量拔出。

关键词: C/C 复合材料; 电泳沉积; 碳纳米管; 微观组织; 弯曲性能

中图分类号: TB332 **文献标识码:** A

Microstructures and Flexural Properties of C/C Composites Doped with CNTs by Electrophoretic Deposition

QI Le-Hua¹, SHU Yang¹, LI He-Jun², LI Yun-Yu², MA Hai-Li², SONG Qiang²

(1. School of Mechatronics, Northwestern Polytechnical University, Xi'an 710072, China; 2. Division of Composites, School of Materials Science and Engineering, Northwestern Polytechnical University, Xi'an 710072, China)

Abstract: Carbon nanotubes (CNTs) were deposited uniformly on 1 k carbon cloth by electrophoretic deposition (EPD). After that, CNT-doped clothes were stacked and densified by pyrocarbon *via* chemical vapor deposition (CVD) to prepare two dimensional (2D) carbon/carbon (C/C) composites. Effects of EPD CNTs on CVD process, microstructure and flexural property of 2D C/C composites were investigated. Results show that EPD CNTs are dispersed in the plane parallel to carbon fiber surface with random orientations and a high distribution density, leading to the decrease of densification rate of EPD CNT-doped C/C composites and the formation of pyrocarbon with high L_c and small L_a values. EPD CNTs increase the flexural strength and modulus of C/C composites and the improvements can reach 31.4% and 13.9% when the loading of EPD CNTs is 0.74wt%, with corresponding flexural strength and modulus being 150.83 MPa and 23.44 GPa, respectively. Further increasing the dope of EPD CNTs can decrease the flexural property of C/C composites, resulting in their bulk density decrease. The introduction of EPD CNTs changes the fracture mode of C/C composites from brittle fracture to pseudo-plastic fracture, which is related to the change of pyrocarbon in microstructures and

收稿日期: 2015-07-01; 收到修改稿日期: 2015-09-11

基金项目: 国家自然科学基金(51432008, 51502242, 51472203)

National Natural Science Foundation of China (51432008, 51502242, 51472203)

作者简介: 齐乐华(1957-), 女, 博士, 教授. E-mail: qilehua@nwpu.edu.cn

通讯作者: 宋强, 副研究员. E-mail: songqiang511@nwpu.edu.cn

the resulted carbon fiber pullout.

Key words: C/C composite; electrophoretic deposition; carbon nanotube; microstructure; flexural property

碳/碳(C/C)复合材料具有比重轻、耐高温、抗烧蚀、高温力学性能佳、摩擦磨损性好等优异性能,在航天航空热结构部件制造中有着重要应用^[1]。对于化学气相沉积(CVD)制备的 C/C 复合材料,其力学性能在很大程度上受热解炭基体的影响。由于热解炭的力学强度较低, C/C 复合材料在 CVD 热应力作用下,界面处的热解炭易从纤维表面脱粘,基体热解炭也容易发生环状开裂,导致 C/C 复合材料的力学强度严重下降^[2-3]。

碳纳米管(CNTs)具有优异的力学性能,可以用来强化 C/C 复合材料的界面和热解炭基体,从而大幅提高 C/C 复合材料的抗压和层间抗剪等强度(提高幅度可达 200%以上)^[4-8]。目前,基于催化 CVD 的原位生长法是将 CNTs 引入 C/C 复合材料的主要方法,即在金属催化剂(如 Fe、Ni 等)的作用下,高温裂解烃类气体在碳纤维表面或预制体中生长 CNTs。但是,催化 CVD 工艺复杂、控制难度大;但是,高温下 Fe、Ni 等金属催化剂易侵蚀碳纤维,对其表面结构造成严重损失^[9-11],不利于 C/C 复合材料受拉状态下的力学性能(如弯曲性能等)。电泳沉积(EPD)是一种操作简单快捷的纳米材料可控沉积方法,本课题组前期工作表明:EPD 克服了 CVD 原位生长 CNTs 中碳纤维拉伸强度严重下降的不足,可将 CNTs 快速引入到碳纤维表面,这为 CNTs 掺杂 C/C 复合材料综合力学性能的提升提供了可能^[11]。然而,EPD CNTs 掺杂 C/C 复合材料的研究报道较少,涉及 CVD 致密化、微观组织以及力学性能的工作更是不足。本工作首先利用 EPD 将 CNTs 沉积到碳布上,然后用石墨模具将碳布叠加成二维(2D)预制体,借助 CVD 致密化预制体,制得 CNTs 掺杂的 2D C/C 复合材料,着重研究 EPD CNTs 对复合材料致密化过程、微观组织和弯曲性能的影响。

1 实验方法

1.1 电泳沉积 CNTs

实验所用碳布为日本东丽产 0°/90°编织的 1k T300 碳布(去胶)。电泳实验中,用导线将碳布连接至直流电源负极。电源正极连接一片 304 不锈钢板,将不锈钢板和碳布面对面浸入到浓度为 1.05 g/L 的 CNTs 悬浮液中,固定两者间距离为 25 mm。EPD 用 CNTs 购自中科院成都有机化学所,它具有卷曲的

管身和石墨结构良好的管壁,如图 1 所示。设定电泳电压为 40 V,时间为 20、40 和 60 s,以控制碳布上 CNTs 的沉积量。

1.2 复合材料制备与性能研究

借助常压 CVD 致密化含有不同量 CNTs 的碳布叠层预制体制备 C/C 复合材料。CVD 温度为 1080℃;碳源为 CH₄,流量为 36 L/h;稀释气体为 N₂,流量为 144 L/h。采用 Leica DMLP 偏光显微镜(PLM)观察复合材料的微观组织。采用 χ' pert Pro X 射线衍射仪(XRD)分析复合材料叠层间碳基体结构。碳基体的石墨微晶片层间距(d_{002})由布拉格方程(公式 1)计算获得;石墨微晶堆垛高度(L_c)由 Scherrer(公式 2)计算获得。采用三点弯曲力学性能试验方法(YB/T5349-2006)测量 CNTs 对 C/C 复合材料力学性能的影响。采用 JSM-6700 SEM 对复合材料断口形貌进行分析。

$$d_{002} = \frac{\lambda}{2 \sin \theta} \quad (1)$$

$$L_c = \frac{0.94 \lambda}{B(002) \cdot \cos \theta} \quad (2)$$

式中: d_{002} : (002)晶面层间距, nm;

L_c : 石墨微晶堆垛高度, nm;

λ : 入射光波长, $\lambda_{Cu} = 0.1541$ nm;

θ : Bragg 衍射角, rad;

$B_{(002)}$: (002)衍射峰的半高宽, rad。

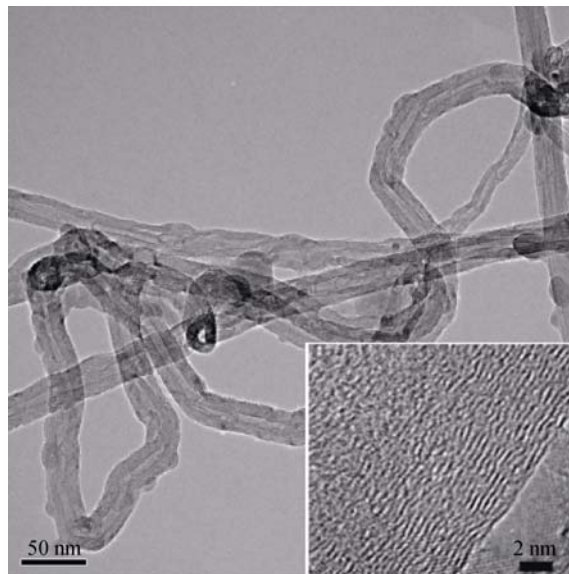


图 1 EPD 用 CNTs 的 TEM 形貌和微观组织照片

Fig. 1 TEM image of CNTs used in this work for EPD

2 结果与分析

图2为经不同时间 EPD CNTs 的碳布表面 SEM 照片, 由图可见, 沉积前, 碳纤维表面具有明显的轴向沟壑结构(图 2(a)), 这是去胶碳纤维的典型形貌。沉积 20 s 后, CNTs 均匀分布在碳纤维表面(图 2(b)), 形成一层薄薄的多孔膜。由于沉积量较少, 碳纤维表面结构依稀可见。沉积 40 s 后, 碳纤维表面 CNTs 量显著增多, 形成一层连续、分布均匀的多孔涂层(图 2(c)), 相邻纤维间的间隙被 EPD CNTs 搭接; EPD CNTs 依附于纤维表面分布, 呈现随机取向, 其间互相搭接, 无纠缠团聚。沉积 60 s 后(图 2(d)), 碳纤维表面形貌被 EPD CNTs 彻底覆盖, 相邻纤维之间的间隙也完全被 EPD CNTs 遮掩, 由 CNTs 涂层断面的形貌可见, 沉积 60 s 的 CNTs 涂层厚度约为 $2\sim 4\ \mu\text{m}$, 相当于 30~40 min 催化 CVD 制得的 CNTs 涂层的厚度^[12], 说明 EPD 在制备 CNTs 上具有显著优势。

图3为不同量 EPD CNTs 掺杂 C/C 复合材料表观密度随 CVD 时间的变化曲线, 即致密化曲线。对于纯 C/C 复合材料而言, CVD 沉积 30 h 以内, 其表观密度随致密化时间延长而线性增加, 随后, 致密化速率逐渐减小; CVD 100 h 后, 复合材料表观密度可达 $1.64\ \text{g}/\text{cm}^3$ 。加入 EPD CNTs 后, 复合材料致密化速率降低, 且 CNTs 含量越高, 降幅越大。当 CNTs 含量为 0.74wt% 和 1.06wt% 时, 复合材料经过 120 h 致密化后, 表观密度仅达到 1.61 和 $1.55\ \text{g}/\text{cm}^3$, 明显小于纯 C/C 复合材料。但是研究发现, CVD CNTs 能够显著提高 C/C 的致密化速率, 且随 CVD CNTs 量的增加, 增幅变大^[5]。C/C 复合材料的致密化行为

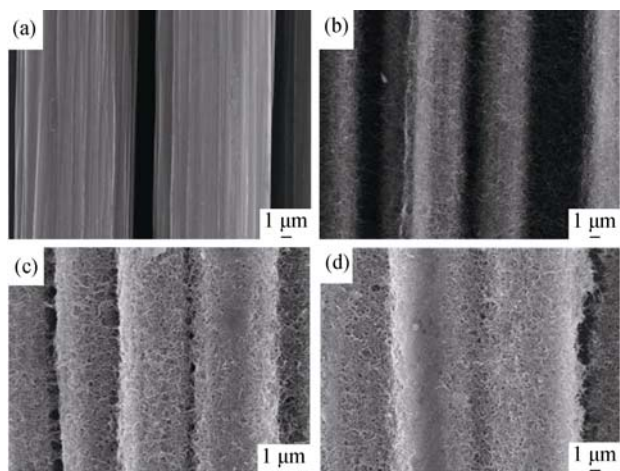


图2 经不同时间 EPD CNTs 的碳布表面 SEM 照片
Fig. 2 SEM images of carbon fiber clothes doped with CNTs by EPD for different time
(a) 0 s; (b) 20 s; (c) 40 s; (d) 60 s

与其预制体的内结构, 特别是孔隙尺寸及其分布密切相关。相比三维空间内放射状分散分布的 CVD CNTs, EPD CNTs 呈现二维平面内高密度堆积分布特征, 相比于 CVD CNTs 涂层, EPD 制备的 CNTs 涂层的内部孔隙尺寸要小得多。高倍 SEM 照片显示, EPD CNTs 涂层内部的孔隙尺寸集中于 $100\sim 300\ \text{nm}$ 之间^[11]。小孔结构可以促使热解炭急剧沉积, 使得 CNTs 涂层被迅速致密化, 严重堵塞后续 CVD 中气体由外向内输运和热解沉积的通道, 进而影响预制体内部的致密化和复合材料的表观密度。

图4为不同含量 CNTs 掺杂 C/C 复合材料的 PLM 组织。由于碳布叠层预制体的结构特点, C/C、CNT_{0.35wt%}-C/C、CNT_{0.74wt%}-C/C 和 CNT_{1.06wt%}-C/C 复合材料的碳基体主要存在于层间, 对应的消光角分别为 14° 、 13° 、 13° 和 12° , 为中织构热解炭^[13]。四种复合材料热解炭基体的形貌有显著差异, 对 C/C 而言(图 4(a)), 热解炭呈现明显的消光十字, 尺寸较大, 其间可观察到环状裂纹。当引入 0.35wt% EPD CNTs 后, 热解炭被细化, 生长锥数量增多, 环状裂纹数量减少, 这有利于热解炭内聚力的增强^[7-8]。当引入 1.06wt% EPD CNTs 时, 热解炭尺寸显著降低, 难以观察到其内消光十字, 其较小的消光角说明此时热解炭在(002)晶面面内方向上(即 L_a 方向)的沉积有序度降低。在碳纤维附近 CNTs 密集的区域, 热解炭更是呈现近似各向同性的结构特征, 说明 EPD CNTs 具有诱导低织构热解炭沉积的能力, 这与其高密度、杂乱取向分布有关^[14]。当引入 1.06wt% EPD CNTs 时, 在复合材料内部发现较多微米尺度孔洞, 说明较大含量的 EPD CNTs 会影响热解炭在预制体内部的有效填充, 从而导致复合材料表观密度的下降。

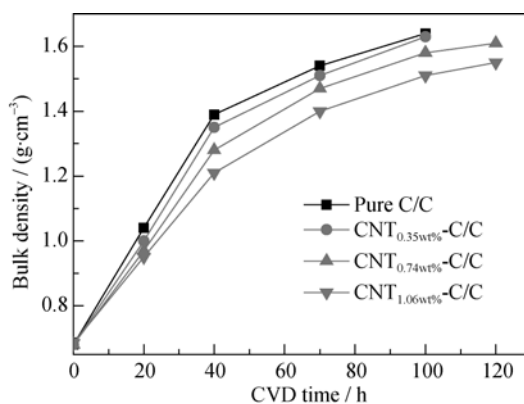


图3 不同量 EPD CNTs 掺杂 C/C 复合材料表观密度随 CVD 时间的变化曲线
Fig. 3 Bulk density of EPD CNTs doped C/C samples as a function of CVD time

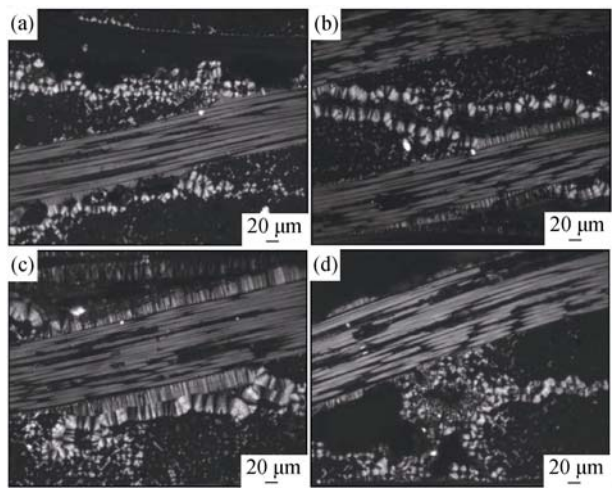


图 4 不同量 EPD CNTs 掺杂 C/C 复合材料的 PLM 微观组织照片
Fig. 4 Microstructures by PLM of EPD CNTs doped C/C samples
(a) C/C; (b) CNT_{0.35wt%}-C/C; (c) CNT_{0.74wt%}-C/C; (d) CNT_{1.06wt%}-C/C

实验对四种复合材料层间热解炭基体(块体样品)做了 XRD 分析, 结果如图 5 所示。随着 EPD CNTs 含量的增加, 复合材料(002)晶面的衍射峰先是向右偏移, 由 25.96°偏移至 25.98°和 26.04°, 然后又向左偏移至 25.97°。根据 Bragg 定律和 Scherrer 公式计算得到四种复合材料的(002)晶面间距 d_{002} 和堆垛高度 L_c , 如表 1 所示。由表 1 可知, 相比于纯 C/C 的碳基体, EPD CNTs 掺杂碳基体的 d_{002} 有所降低、 L_c 显著提高, 特别当 EPD CNTs 的含量为 0.74wt%

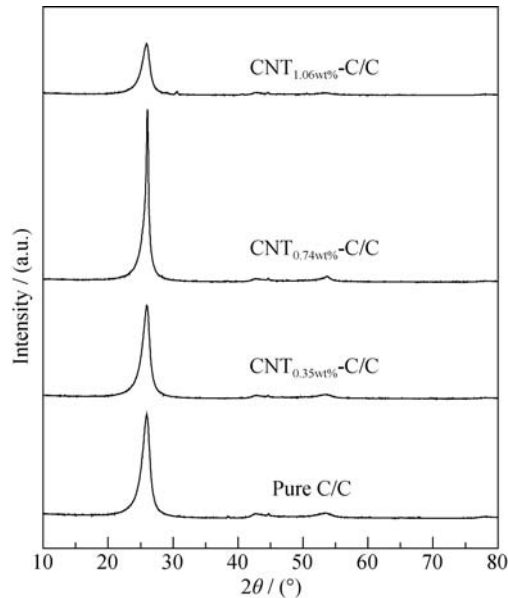


图 5 不同量 EPD CNTs 掺杂 C/C 复合材料碳基体的 XRD 图谱
Fig. 5 XRD patterns of carbon matrices of EPD CNTs doped C/C samples

表 1 四种 C/C 复合材料的晶格参数			
Table 1 Lattice parameters of the four kinds of C/C composites			
Samples	$2\theta/(\circ)$	d_{002}/nm	L_c/nm
Pure-C/C	25.96	0.3431	5.86
CNT _{0.35wt%} -C/C	25.98	0.3427	6.16
CNT _{0.74wt%} -C/C	26.04	0.3420	15.18
CNT _{1.06wt%} -C/C	25.97	0.3429	5.86

时, 其值分别达到了 0.3420 和 15.18 nm, 相较于纯热解炭基体分别降低和提高了 0.32%和 159.04%, 说明掺入 EPD CNTs 导致热解炭在垂直于其(002)面的方向上(即 L_c 方向)晶化程度显著提高。结合 PLM 分析可知, EPD CNTs 降低了热解炭 L_a 方向上的沉积有序度, 提高了 L_c 方向上的堆垛高度, 这与 CVD CNTs 对热解炭组织结构的影响不同, 由 Gong 等^[4,15] 研究可知, CVD CNTs 可在 L_a 和 L_c 方向诱导热解炭有序沉积。本课题组前期研究发现: CNTs 在纳米尺度上具有诱导热解炭在 L_a 方向有序沉积的能力, 但在微米尺度上, 这种影响又受到 CNTs 分布特征的强烈影响, 只有当 CNTs 呈现择优取向分布时(如定向分布), 才能诱导热解炭在 L_a 方向上的长程有序沉积。因此, 微米尺度上分布杂乱、取向随机的 EPD CNTs 不可能促进热解炭在 L_a 方向上的长程有序沉积, 即不能提高热解炭的组织度和消光角。

借助三点弯曲力学性能测试方法评价了 EPD CNTs 对 C/C 复合材料力学性能的影响。表 2 列出了四种复合材料的弯曲性能, 由表可知, 具有最高表观密度的纯 C/C 复合材料的弯曲强度和模量最低, 分别为 114.75 MPa 和 20.58 GPa。随着 EPD CNTs 含量的增加, 复合材料的弯曲强度和模量显著提高, 当 EPD CNTs 含量为 0.74wt%时, 复合材料的弯曲强度和模量达到最高值, 分别为 150.83 MPa 和 23.44 GPa, 比纯 C/C 复合材料增长了 31.4%和 13.9%。当 EPD CNTs 含量继续提高至 1.06wt%时, 复合材料的弯曲强度和模量又有较大幅度降低, 但仍高于纯 C/C 复合材料。若进一步提高 EPD CNTs 含量至 1.31wt%, 复合材料的弯曲强度降至 117.56 MPa, 说明此时 EPD CNTs 对 C/C 复合材料弯曲强度提高几乎无贡献。但与纯 C/C 复合材料不同, 不同含量 EPD CNTs 掺杂复合材料均呈现假塑性断裂模式(图 6), 说明 EDP CNTs 可改善 C/C 的断裂塑性。对于 EPD CNTs 含量大于 1.06wt%的复合材料而言, 弯曲强度的降低与其较低的表现密度有关, 一方面, EPD CNTs 含量较高时, 碳布内部孔隙被 CNTs 封堵(如图 2 所示), 导致层内致密化效率下降, 复合材料表观密度降低; 另一方面, CNTs 含量

表2 四种 C/C 复合材料的弯曲性能

Table 2 Flexible performances of the four kinds of C/C composites

Composites	Bulk density/ (g·cm ⁻³)	Flexible mod- ulus/GPa	Flexible strength/MPa
Pure-C/C	1.64±0.01	20.58±0.68	114.75±12.01
CNT _{0.35wt%} -C/C	1.63±0.01	21.69±0.73	125.82±14.36
CNT _{0.74wt%} -C/C	1.61±0.02	23.44±0.97	150.83±13.61
CNT _{1.06wt%} -C/C	1.55±0.02	22.08±0.79	126.87±12.59
CNT _{1.31wt%} -C/C	1.45±0.03	19.82±0.67	117.56±10.12

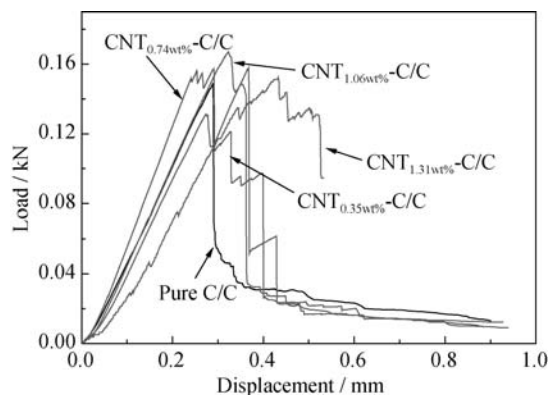


图6 不同 C/C 复合材料弯曲载荷-位移曲线

Fig. 6 Load-displacement curves of different C/C composites in flexural tests

越高意味着 CNT 涂层越厚, 其内纳米孔隙越复杂, 热解炭在其内沉积阻力越大, 造成大量纳米孔隙在复合材料内部形成, 进而降低了 C/C 的表观密度。密度低的多孔结构承力和传载能力均较差, 这使得复合材料弯曲强度下降。但是, 在所研究的范围内, EPD CNTs 对 C/C 复合材料弯曲性能是增强的, 说明 EPD CNTs 可以改善 C/C 复合材料的弯曲性能, 从而解决了 CVD CNTs 降低 C/C 复合材料弯曲性能的问题, 对 CNTs 掺杂 C/C 复合材料综合力学性能的提高意义重大。

为了探究 EPD CNTs 对 C/C 复合材料弯曲性能的影响机制, 对比分析了 C/C 和 EPD CNTs 掺杂 C/C 复合材料的弯曲断面形貌, 如图 7 所示。由图 7(a) 可知, 纯 C/C 的断面平齐, 几乎无纤维拔出, 热解炭基体与碳纤维之间的界面脱粘说明两者间结合力较弱。同时, 热解炭呈现明显的分层断裂形貌, 且伴随大量碎屑(图 7(b)), 说明热解炭内聚力很弱, 在断裂过程中易产生层状剥离和崩块, 这种断裂形貌与热解炭中固有的环状裂纹联系密切^[7]。EPD CNTs 掺杂的 C/C 复合材料断面中纤维/基体界面结合紧密, 热解炭断面完整且呈现斜坡状断面, 说明 EPD CNTs 的加入既增强了界面结合, 又提高了碳基体的抗破坏能力。放大的 SEM 照片显示(图 7(d)~(f)),

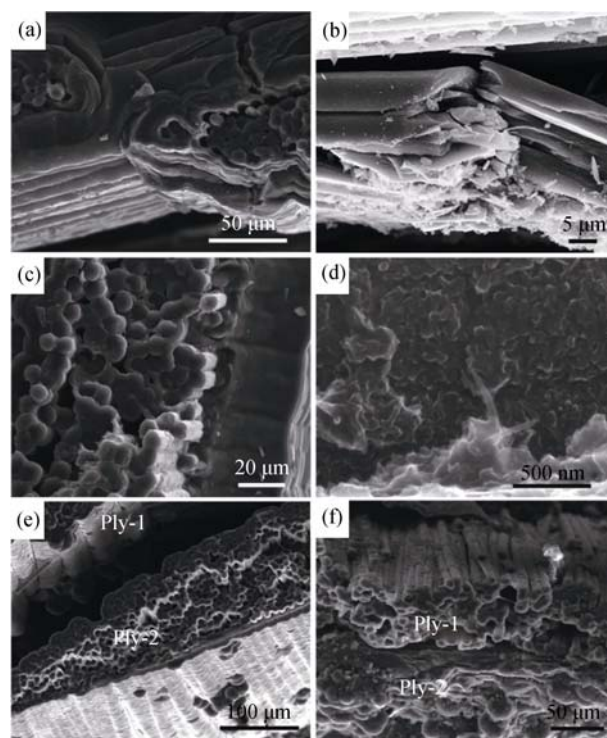


图7 纯 C/C(a,b)和 EPD CNTs 掺杂 C/C 复合材料(c~f)弯曲断口的 SEM 照片

Fig. 7 SEM images of flexural fracture surface of pure C/C (a,b) and EPD CNTs doped C/C (c-f) composites

热解炭断裂面上有明显的 CNTs 拔出, CNTs 的拔出有利于消耗破坏性能量, 从而提高复合材料弯曲强度。并且, 掺入 EPD CNTs 后, 复合材料弯曲断面中碳纤维的拔出数量显著增多。基于此, 可以认为: 破坏性裂纹击破 EPD CNTs 掺杂 C/C 复合材料的外层碳基体沿纤维径向向内传播, 遇到 CNTs 增强的热解炭时, 扩展阻力会增大, 此时裂纹会沿纤维轴向发生偏转, 使得原本垂直纤维轴向的应力转向平行于纤维轴方向, 碳纤维由受剪切应力转变为受轴向拉应力, 这将显著提高碳纤维对热解炭的增强效果, 进而提高复合材料的弯曲强度, 并改善复合材料的断裂塑性。另外, 从图 7 还发现, 纯 C/C 复合材料在弯曲断裂中通常伴随层间开裂, 而 EPD CNTs 掺杂的 C/C 复合材料的弯曲断裂中层间保持完整, 未出现分层现象, 这得益于 EPD CNTs 对层间热解炭基体内聚力的增强。层间结合强度的提高有利于复合材料弯曲断裂中维持结构的完整性以及有效受力面积, 进而有助于复合材料弯曲性能的改善。

3 结论

1) EPD 可以在碳布表面快速沉积 CNTs。EPD CNTs 在碳纤维表面呈现平面内高密度、杂乱取向的

分布特征, 其对热解炭沉积和微观组织的影响不同于 CVD CNTs, 即引入 EPD CNTs 降低了热解炭在碳纤维预制体内的沉积速率, 诱导了高 L_c 、低 L_a 热解炭的形成, 从而降低了复合材料的致密度。

2) 相比于纯 C/C 复合材料, EPD CNTs 掺杂的 C/C 复合材料具有更高的弯曲强度。当 CNTs 含量为 0.74wt% 时, 复合材料弯曲强度可达 150.83 MPa, 比纯 C/C 复合材料提高了 31.4%; 继续提高 CNTs 含量, 复合材料弯曲强度降低, 这与过高含量 EPD CNTs 会降低复合材料致密度有关。EPD CNTs 可以明显改善复合材料的断裂塑性, 主要得益于 EPD CNTs 的加入促进了碳纤维的大量拔出。

参考文献:

- [1] 李贺军. 炭/炭复合材料. 新型炭材料, 2001, **16**(2): 79–80.
- [2] GUELLALI M, OBERACKER R, HOFFMANN M J. Influence of heat-treatment on microstructure and properties of highly textured pyrocarbons deposited during CVD at about 1100°C and above 2000°C. *Compos. Sci. Technol.*, 2008, **68**(5): 1115–1121.
- [3] YU SHOU-QUAN, ZHANG GANG. Effect of heat-treatment temperature on mechanical properties of pyrocarbon and carbon/carbon composites. *Journal of Inorganic Materials*, 2010, **25**(3): 315–320.
- [4] GONG Q, LI Z, ZHOU X, *et al.* Synthesis and characterization of *in situ* grown carbon nanofiber/nanotube reinforced carbon/carbon composites. *Carbon*, 2005, **43**(11): 2426–2429.
- [5] XIAO P, LU X, LIU Y, *et al.* Effect of *in situ* grown carbon nanotubes on the structure and mechanical properties of unidirectional carbon/carbon composites. *Mater. Sci. Eng. A*, 2011, **528**: 3056–3061.
- [6] CHEN J, XIONG X, XIAO P. The effect of carbon nanotube growing on carbon fibers on the microstructure of the pyrolytic carbon and the thermal conductivity of carbon/carbon composites. *Mater. Chem. Phys.*, 2009, **116**: 57–61.
- [7] SONG Q, LI K, LI H, *et al.* Grafting straight carbon nanotubes radially onto carbon fibers and their effect on the mechanical properties of carbon/carbon composites. *Carbon*, 2012, **50**(10): 3949–3952.
- [8] LI KE-ZHI, SONG-QIANG, WU LI-YAN, *et al.* Influence of carbon nanotube content on microstructures and mechanical properties of carbon/carbon composite. *Chinese Journal of Inorganic Chemistry*, 2011, **27**(5): 1001–1007.
- [9] QIAN H, BISMARCK A, GREENHALGH E, *et al.* Hierarchical composites reinforced with carbon nanotube grafted fibers: the potential assessed at the single fiber level. *Chem. Mater.*, 2008, **20**(5): 1862–1869.
- [10] LV P, FENG Y, ZHANG P, *et al.* Increasing the interfacial strength in carbon fiber/epoxy composites by controlling the orientation and length of carbon nanotubes grown on the fibers. *Carbon*, 2011, **49**(14): 4665–4673.
- [11] SONG Q, LI K, LI H, *et al.* Increasing the tensile performance of unidirectional carbon/carbon composites by grafting carbon nanotubes onto carbon fibers by electrophoretic deposition. *J. Mater. Sci. Technol.*, 2013, **29**: 711–714.
- [12] LI K, SONG Q, QIANG Q, *et al.* Improving the oxidation resistance of carbon/carbon composites at low temperature by controlling the grafting morphology of carbon nanotubes on carbon fibres. *Corros. Sci.*, 2012, **60**: 314–317.
- [13] REZNIK B, HÜTTINGER K J. On the terminology for pyrolytic carbon. *Carbon*, 2002, **40**(4): 621–624.
- [14] SONG Q, LI K, LI H, *et al.* A novel method to fabricate isotropic pyrocarbon by densifying a multi-walled carbon nanotube preform by fixed-bed chemical vapor deposition. *Carbon*, 2013, **59**: 547–550.
- [15] GONG Q, LI Z, BAI X, *et al.* The effect of carbon nanotubes on the microstructure and morphology of pyrolytic carbon matrices of C–C composites obtained by CVI. *Compos. Sci. Technol.*, 2005, **65**: 1112–1119.