

原位生长的气相生长碳纤维增强 C/C 复合材料的制备及其弯曲性能

闫明洋, 杨 敏, 李 红, 任慕苏, 俞鸣明, 孙晋良

(上海大学 材料学院, 复合材料研究中心, 上海 200072)

摘 要: 以丙烯为碳源, $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 为催化剂, 采用化学气相沉积法(CVD)在碳毡和不同密度的 C/C 复合材料上原位气相生长碳纤维(VGCFs), 并以含原位生长 VGCFs 的碳毡和不同密度的 C/C 复合材料为基体制备 VGCFs-C/C 复合材料。研究了反应压力、基体密度对 VGCFs 生长情况的影响, 借助扫描电镜(SEM)、光学显微镜观察原位生长 VGCFs 的形貌及基体原位生长 VGCFs 后热解炭形貌的变化, 并对比研究了 C/C 复合材料和 VGCFs-C/C 复合材料的弯曲性能。研究表明, 反应压力为 3700 Pa, 基体密度低的情况更有利于 VGCFs 的生长; 原位生长的 VGCFs 改变了纤维表面热解炭的沉积形貌, 使得热解炭和碳纤维的结合面之间形成具有铆钉作用的球状结构, 增强了界面结合力, 从而提高了原位生长的高 VGCFs 含量样品的弯曲强度。

关 键 词: 气相生长碳纤维; 碳/碳复合材料; 原位生长; 弯曲性能

中图分类号: TB332 文献标识码: A

Preparation and Flexural Property of *In-situ* Vapor Grown Carbon Fibers Reinforced C/C Composites

YAN Ming-Yang, YANG Min, LI Hong, REN Mu-Su, YU Ming-Ming, SUN Jin-Liang

(Research Center of Composites Materials, School of Materials Science and Engineer, Shanghai University, Shanghai 200072, China)

Abstract: The *in-situ* vapor grown carbon fibers (VGCFs) were synthesized by chemical vapor deposition (CVD) on carbon felt and C/C composites of different densities, using propylene as carbon resources and $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ as catalyst. And VGCFs-C/C composites were prepared on carbon felt and C/C composites of different densities with *in-situ* VGCFs. The effects of pressure in the reactor and density of the substrate on growth of VGCFs were investigated, and the morphology of *in-situ* VGCFs and the change of morphology of pyrolytic carbon on the substrate with *in-situ* VGCFs were observed by scanning electron microscope (SEM) and optical microscope. In addition, the flexural properties of C/C composites and VGCFs-C/C composites were investigated. Results show that low density of substrate is beneficial to the *in-situ* growth of VGCFs when the pressure in the reactor is 3700 Pa. *In-situ* VGCFs change the morphology of pyrolytic carbon, and induce the formation of the spherical structure, which can enhance the interface bonding force like nails doing. Therefore, the flexural strength of sample with high content of VGCFs is improved.

Key words: vapor grown carbon fibers; C/C composites; *in-situ* growth; flexural property

收稿日期: 2018-02-01; 收到修改稿日期: 2018-05-07

基金项目: 国家重点研发计划(2016YFE0111200) National Key R&D Program of China (2016YFE0111200)

作者简介: 闫明洋(1992-), 女, 硕士研究生. E-mail: ymy1504972330@163.com

通讯作者: 杨 敏, 工程师. E-mail: ym2008@shu.edu.cn

气相生长碳纤维(VGCFs)是甲烷、苯、乙炔、CO 等气体在催化剂(例如 Fe、Ni 等)的作用下,在 700~1100℃ 下裂解而形成的碳纤维^[1],具有低密度、高结晶取向、高比模量、高比强度和高导热性等优越的物理化学性能^[2-4]。VGCFs 的截面具有类似树木年轮的层状结构,与碳纳米管(CNTs)的结构相似。与 CNTs 相比较,VGCFs 的生产成本低廉,工艺简单,适合作为轻质高强度复合材料增强相使用^[5]。目前,VGCFs 增强金属基、树脂基和陶瓷基复合材料的报道较多,而对于其作为碳/碳(C/C)复合材料增强相的研究较少^[6-10]。

C/C 复合材料是具有优异的耐高温、抗热震和抗烧蚀性能的高性能复合材料,在航空航天等工业领域具有极其广阔的应用前景^[11]。在碳纤维上原位生长 VGCFs,与将 VGCFs 直接掺入样品的方法相比,可以避免直接掺入的 VGCFs 在样品中团聚^[12],且不需要对基体碳纤维进行预处理^[13-14],工艺相对简单,并有望改善热解炭和碳纤维的界面结合,进而提高复合材料的整体性能。基于上述背景,本工作主要进行了 VGCFs-C/C 复合材料的原位生长,研究了以碳毡和不同密度的 C/C 复合材料为基底,通过化学气相沉积法(CVD)实现 VGCFs 原位生长的实验条件,并探讨其作为增强相对 C/C 复合材料弯曲性能的影响。

1 实验方法

1.1 碳毡上 VGCFs 的原位生长

实验采用 0.2 g/cm³ 的针刺碳毡为基体,FeCl₃·6H₂O 为催化剂。将 FeCl₃·6H₂O 溶解在水中配制成 1 mol/L 的溶液,碳毡基体在 FeCl₃ 溶液中浸渍 24 h 后取出,放入 110℃ 烘箱中烘 4 h。取出烘干后的碳毡放入立式气相沉积炉,抽真空后按图 1 升温

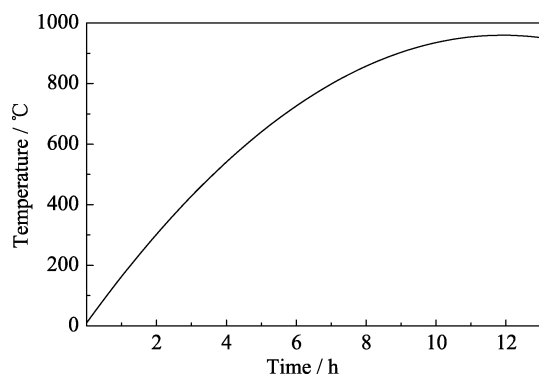


图1 CVD 实验的升温曲线

Fig. 1 The temporal profile of the temperature of CVD experiment

曲线升温至 950℃,待温度稳定后,通入丙烯,通气时间为 30 min,反应压力分别为 3500、3700 和 3900 Pa。反应完成后,观察原位生长的 VGCFs 对热解炭沉积的影响。

1.2 C/C 复合材料上 VGCFs 的原位生长

实验采用不同密度的 C/C 复合材料为基体,按 1.1 节中的方式在 C/C 复合材料上加载催化剂并在相同的 CVD 炉中使用图 1 所示的相同工艺升温至 950℃,温度稳定后通入丙烯,通气时间 30 min,反应压力 3700 Pa,基体密度为 0.3、0.8、1.3 和 1.7 g/cm³。

1.3 VGCFs-C/C 复合材料的制备

将 1.1 和 1.2 节中制备的两种样品放入立式化学气相沉积炉中,以丙烯为碳源,先采用化学气相渗透对样品进行增密处理,再采用树脂浸渍对样品进行增密处理,制得密度为 1.8 g/cm³ 的 VGCFs-C/C 复合材料。实验使用的对比样品是初始密度为 0.2 g/cm³ 的碳毡经相同的增密工艺制得的密度为 1.8 g/cm³ 的 C/C 复合材料,样品编号 A1。1.1 节中反应压力为 3500、3700 和 3900 Pa 制得的 VGCFs-C/C 复合材料编号为 A2、A3 和 A4。1.2 中基体初始密度为 0.3、0.8、1.3 和 1.7 g/cm³ 制得的 VGCFs-C/C 复合材料编号为 B1、B2、B3 和 B4。

1.4 性能测试与表征

采用阿基米德排水法测量样品密度。借助 HITACHI SU-1500s 扫描电子显微镜(SEM)观察分析 VGCFs 的生长情况以及 VGCF-C/C 复合材料的断口形貌。使用 ZEISS AXIOSCOPE.A1 光学显微镜观察原位生长的 VGCFs 对碳毡基体中碳纤维表面热解炭形貌的影响。使用电子万能材料试验机(MTS-CMT-4204 深圳新三思实验仪器厂)测试样品的弯曲性能,试样规格 3 mm×4 mm×35 mm,跨度为 30 mm,加载速率为 0.5 mm/min,每种类型的样品测量 3 次,分析时取平均值。

2 结果与讨论

2.1 碳毡上 VGCFs 的原位生长

不同压力下在碳毡基体上原位生长的 VGCFs 的形貌如图 2 所示。表 1 中样品反应前质量记为 m_1 ,反应后的质量记为 m_2 , Δm_1 是反应前后的质量差,因样品通气时间较短,CVD 后热解炭的质量忽略不计,反应前后的质量差即为 VGCFs 的生长量。图 2 反映的实验结果与表 1 数据一致。由图 2 可知,3500 Pa 反应压力下,VGCFs 生长量少,VGCFs 长度

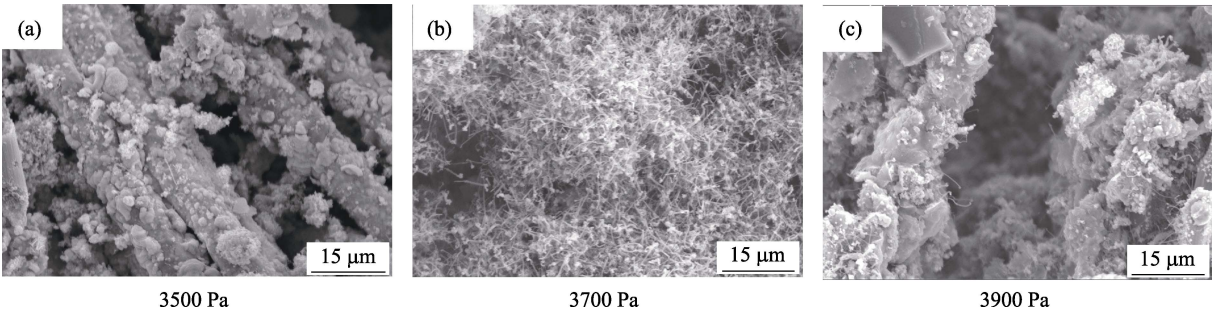


图 2 不同压力下碳毡上原位生长 VGCFs 的形貌
Fig. 2 Morphologies of VGCFs grown *in-situ* on carbon felt at different pressures

表 1 不同压力下碳毡上原位生长 VGCFs 的质量
Table 1 Mass of VGCFs grown *in-situ* on carbon felt at different pressures

Pressure/Pa	m_1/g	m_2/g	$\Delta m_1/\text{g}$
3500	8.7349	8.7873	0.0524
3700	9.5651	10.5503	0.9852
3900	9.1462	9.5761	0.4299

为 5~10 μm, 直径为 80~85 nm; 3700 Pa 反应压力下, 碳毡表面有大量均匀生长的 VGCFs, VGCFs 长度为 10~20 μm, 直径为 100~120 nm; 3900 Pa 反应压力下, VGCFs 较 3500 Pa 反应压力下生长量多, 长度为 10~15 μm, 直径为 90~110 nm。VGCFs 的生长形貌及含量的差异是由于反应压力的变化影响了 VGCFs 的生长过程^[15-16]。通入丙烯气体时, 丙烯吸附在催化剂颗粒表面并发生分解, 分解产生的碳在催化剂中扩散并在达到一定浓度后于催化剂底部析出, 随着反应进行, 底部堆积的碳不断增加, 推动催化剂颗粒离开基体表面, 形成初生纤维。与此同时, 热解炭的不断附着使纤维径向生长, 纤维直径变大。反应压力为 3500 Pa 时(如图 2(a)所示), VGCFs 的生长量较少, 这是由于压力较低时, 丙烯在催化剂上的分解反应速率慢, 相同 CVD 时间内分解产生的碳较少, 催化剂内碳的浓度梯度小, 析出 VGCFs 初生纤维的速率慢, VGCFs 的生长量也就较少; 3900 Pa 反应压力下(如图 2(c)所示), VGCFs 的生长量明显增加, 这说明反应压力的提高使得丙烯气体的分解速率变快, 催化剂内碳浓度梯度变大, VGCFs 的生长速度变快, 生长量增多, 但压力升高使热解炭的生成速率也随之加快, 热解炭覆盖在催化剂表面导致催化剂失活, 因而生长状况比 3700 Pa 反应压力下差。3700 Pa 反应压力下(如图 2(b)所示), 催化剂上的 VGCFs 的生长速率和丙烯裂解的速率相当, VGCFs 均匀且大量生长, 因此在本实验条件下, VGCFs 的最佳生长压力是 3700 Pa。

2.2 C/C 复合材料上 VGCFs 的原位生长

由前述可知, 反应压力为 3700 Pa 时较为适宜,

因此, 以不同密度 C/C 复合材料作为基体时选择在反应压力为 3700 Pa 下进行 VGCFs 的原位生长。图 3 是不同密度基体上原位生长的 VGCFs 的形貌, CVD 前样品的质量记为 m_3 , CVD 后样品的质量记为 m_4 , Δm_2 是反应前后质量之差, 因样品通气时间较短, CVD 后热解炭的质量忽略不计, 反应前后的质量差即 VGCFs 的生长量, 如表 2 所示。图 3 反映的实验结果与表 2 数据一致。

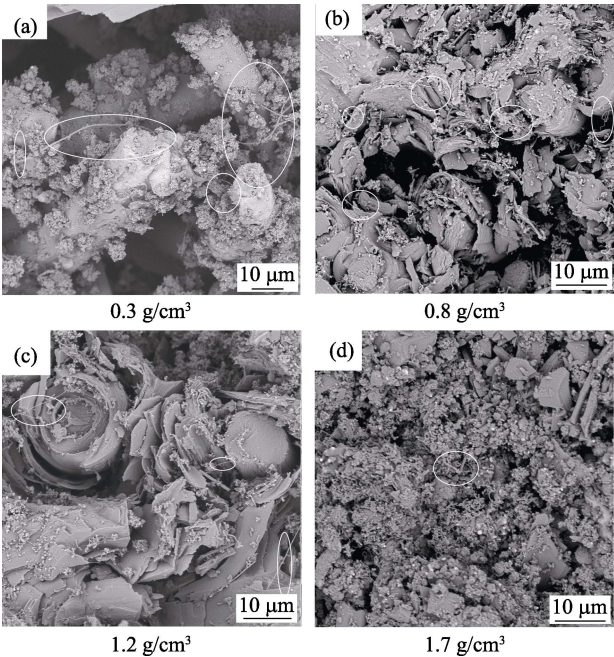


图 3 不同密度 C/C 复合材料基体上原位生长 VGCFs 的形貌
Fig. 3 Morphologies of VGCFs grown *in-situ* on C/C composite of different densities

表 2 不同密度 C/C 复合材料基体上原位生长 VGCFs 的质量

Table 2 Mass of VGCFs grown *in-situ* on C/C composites of different densities

Density/(g·cm ⁻³)	m_3/g	m_4/g	$\Delta m_2/\text{g}$
0.3	551.8821	558.5047	6.6226
0.8	392.5014	395.2516	2.7475
1.3	238.7232	238.7948	0.0716
1.7	209.0905	209.0989	0.0084

以 C/C 复合材料为基体,基体密度为 0.3 和 0.8 g/cm³(如图 3(a)和(b)所示)时,原位生长的 VGCFs 较多,且大都分布在纤维间隙和纤维表面;而基体密度为 1.2 和 1.7 g/cm³(如图 3(c)和(d)所示)时,原位生长的 VGCFs 生长量极少。图 4 是不同密度的基体加载催化剂溶液烘干后的情况。基体的密度较小(0.3, 0.8 g/cm³)时,样品的孔隙较多,催化剂分布在纤维间隙、纤维表面和纤维束交界处并渗入基体材料内部,催化剂大量地累积在样品中,如图 4(a)和(b)所示。基体的密度较大(1.2, 1.7 g/cm³)时,样品内孔隙较少,催化剂主要分布在基体表面,难以渗入基体内部,如图 4(c)和(d)所示。结合图 3 和图 4 可知,催化剂的含量差异导致原位生长 VGCF 的数量存在差异。对密度较低(0.3, 0.8 g/cm³)的基体来说,样品的孔隙较多,催化剂渗入基体内部及碳纤维和碳纤维间隙之间。样品干燥后,催化剂微粒在纤维间隙、不同方向的碳纤维束交织处和基体内部累积,即使在升温过程中催化剂有所损失,能够留下供反应的催化剂依然较多,因而 VGCFs 的生长量较多。对于密度较大(1.2, 1.7 g/cm³)的基体来说,样品孔隙较少、纤维与纤维之间的间隙较小,催化剂难以进入基体内部,留在基体表面的催化剂会随着温度升高而损失殆尽,因而造成 VGCFs 的生长量极少。

2.3 VGCFs-C/C 复合材料的弯曲性能

图 5 是 C/C 复合材料(A1)和不同压力下以碳毡为基体制备的 VGCFs-C/C 复合材料(A2 至 A4)的应力-应变曲线。表 3 是相关样品的弯曲性能结果。由表 3 可得,与样品 A1 相比较,样品 A2 到 A4 的弯

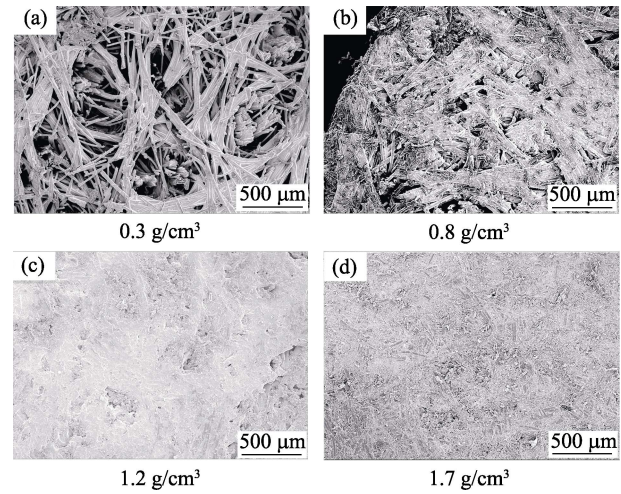


图 4 加载催化剂后不同密度的基体 C/C 复合材料的 SEM 照片
Fig. 4 SEM images of C/C composites of different densities loaded with catalyst

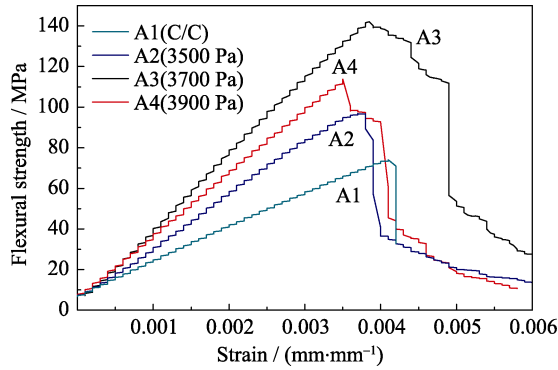


图 5 C/C 复合材料(A1)与碳毡基体不同反应压力下制备的 VGCFs-C/C 复合材料(A2~A4)的弯曲应力-应变曲线
Fig. 5 Flexural stress-strain curves of C/C composites (A1) and VGCFs-C/C composites prepared on carbon felt at different pressures (A2-A4)

表 3 C/C 复合材料(A1)和不同压力下碳毡基体上制备的 VGCFs-C/C 复合材料的弯曲性能
Table 3 Flexural properties of C/C composites (A1) and VGCFs-C/C composites prepared on carbon felt at different pressures (A2-A4)

Sample	Density/(g·cm ⁻³)	E _f /GPa	σ _f /MPa	CV _{E_f} /%	CV _{σ_f} /%
A1	1.82	17.14	74.11	4.4	13.2
A2	1.79	27.19	96.93	11.1	10.9
A3	1.80	38.47	142.61	1.9	5.2
A4	1.79	31.37	113.79	4.4	5.6

(E_f—Flexural modulus; σ_f—Flexural strength; CV_{E_f}, CV_{σ_f}—Variation coefficient of E_f and σ_f)

曲模量和弯曲强度均有所增大,弯曲模量分别提高了 59%、124%和 83%,弯曲强度分别提高了 31%、92%和 54%。

从图 5 中样品 A3 和 A4 的弯曲曲线可知,含原位生长 VGCFs 的 C/C 复合材料不再像样品 A1 呈脆性断裂,而是表现出假塑性;样品 A2 与 A1 相比,虽然弯曲模量和强度有所增大,但是假塑性并不明显。样品 A2 到 A4 的结果是由于原位生长 VGCFs 对材料的弯曲性能产生影响,VGCFs 含量高时,增强作用明显。

图 6 是 C/C 复合材料(A1)和不同压力下以碳毡为基体制备的 VGCFs-C/C 复合材料(A2 至 A4)断口的 SEM 照片。样品 A1(图 6(a))的断裂面整齐,热解炭与碳纤维之间有环状裂纹,材料脆性断裂;样品 A2 的断裂面纤维拔出量较少、纤维拔出长度较短;样品 A3 及 A4(图 6(c)~(d))断口纤维拔出量较多,拔出长度较长。样品 A1 与含原位生长 VGCFs 的样品弯曲性能的差异是因为原位生长的 VGCFs 改变了纤维表面沉积的热解炭形貌,改变了弯曲断裂模式,从而影响材料的弯曲性能。

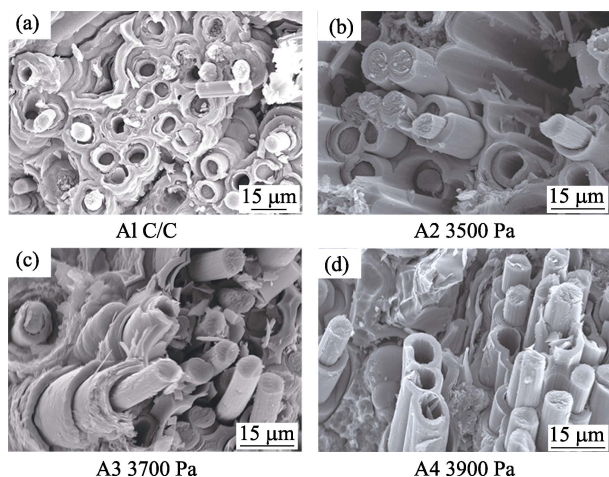


图 6 C/C 复合材料和不同压力下碳毡基体上制备的 VGCFs-C/C 复合材料断口的 SEM 照片

Fig. 6 Fracture SEM images of C/C composites and VGCFs-C/C composites prepared on carbon felt at different pressures

图 7 是为相同 CVD 条件下热解炭在碳纤维截面及原位生长 VGCFs 后的碳纤维截面的形貌图, 热解炭在碳纤维和含有 VGCFs 的碳纤维上的形貌具有明显差异。由图 7(a)可知, 不含 VGCFs 时, 热解炭呈圆环状包覆于碳纤维表面; 在图 7(b)中, 碳纤维上原位生长 VGCFs 后, 热解炭层不再呈规则的圆环状包裹于纤维表面, 而是围绕碳纤维及其上

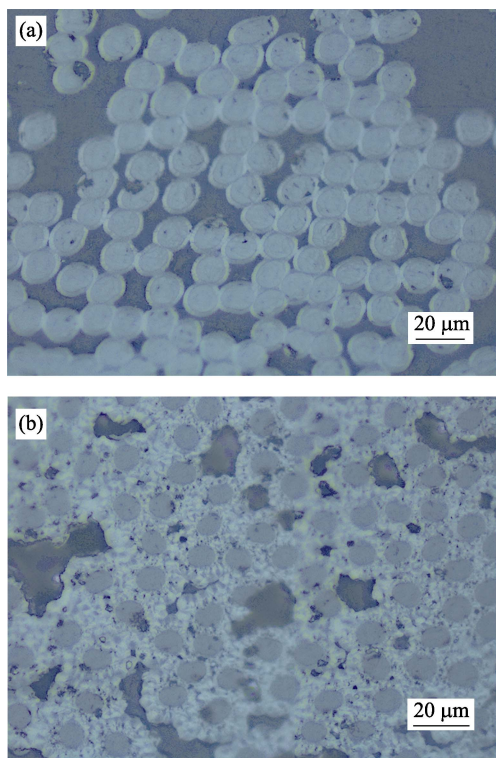


图 7 热解炭在碳纤维上的沉积形貌(a)和热解炭在原位生长 VGCFs 后碳纤维上的沉积形貌(b)

Fig. 7 Morphologies of pyrolytic carbon on carbon fibers (a) and pyrolytic carbon on carbon fibers with VGCFs (b)

的 VGCFs 生长, 原位生长的 VGCFs 在纤维表面形成多个可供沉积的点, 热解炭沉积于 VGCFs 表面, 形成球状结构, 这些结构像“铆钉”一样在热解炭和碳纤维的界面上增强界面结合, 纤维与热解炭的界面层由细小的球状结构填充(如图 8 所示)而成。施加应力时, 裂纹沿着含“铆钉”结构的界面扩展, 提高了材料的断裂韧性, 使得样品 A3 和 A4 中呈现纤维拔出的断口形貌, 提高了材料的弯曲强度, 样品 A2 中由于 VGCFs 含量太少, 热解炭层和碳纤维间的界面上“铆钉”结构很少, 因而增强效果不明显。

图 9 是以不同密度 C/C 复合材料为基体制备的 VGCFs-C/C 复合材料的应力-应变曲线, 表 4 是相关样品的弯曲性能结果。由图 9 可知, 在断裂之前, 样品 B1 和 B2 都表现出假塑性, 而样品 B3 和 B4 与 A1 一样, 表现为脆性断裂。由表 4 可知, 与样品 A1 相比, 样品 B1 和 B2 的弯曲模量分别提高了 9%和 5%, 弯曲强度分别提高了 42%和 23%, 样品 B3 和 B4 的弯曲性能无明显改变。

图 10 是以不同密度 C/C 复合材料为基体制备

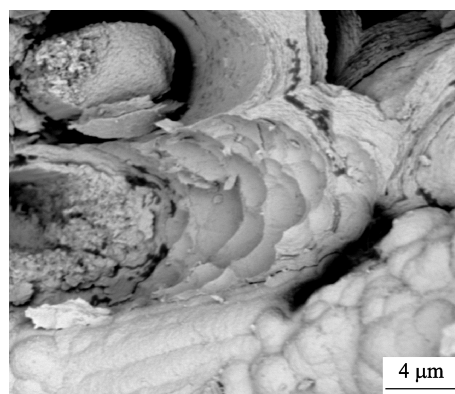


图 8 样品 A3 (3700 Pa)断口形貌高倍 SEM 照片

Fig. 8 High magnification fracture SEM morphology of sample A3 (3700 Pa)

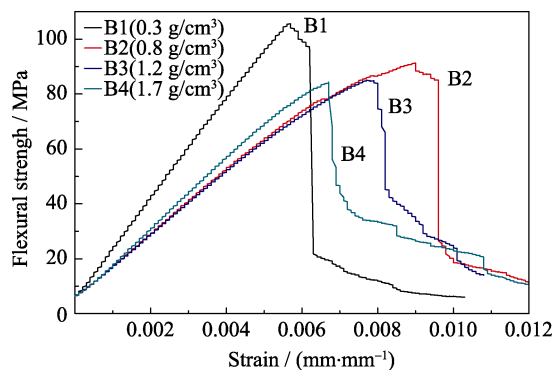


图 9 不同密度 C/C 复合材料基体制备的 VGCFs-C/C 复合材料的弯曲应力-应变曲线

Fig. 9 Flexural stress-strain curves of VGCFs-C/C composites prepared on C/C composites of different densities

表 4 C/C 复合材料(A1)和不同密度 C/C 复合材料制备的 VGCFs-C/C 复合材料(B1~B4)的弯曲性能

Table 4 Flexural properties of C/C composites (A1) and VGCFs-C/C composites prepared on C/C composites of different densities (B1-B4)

Sample	Density/(g·cm ⁻³)	E_f /GPa	σ_f /MPa	$CV_{E_f}/\%$	$CV_{\sigma_f}/\%$
A1	1.82	17.14	74.11	4.4	13.2
B1	1.81	18.65	105.56	1.9	5.5
B2	1.80	17.92	91.28	6.6	7.2
B3	1.79	11.71	85.03	4.9	12.7
B4	1.82	13.11	84.35	6.5	10.1

(E_f —Flexural modulus; σ_f —Flexural strength; CV_{E_f} , CV_{σ_f} —Variation coefficient of E_f and σ_f)

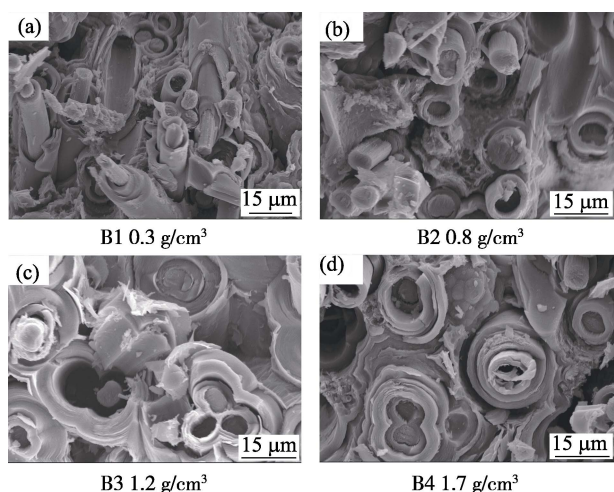


图 10 不同密度 C/C 复合材料基体制备的 VGCFs-C/C 复合材料断口的 SEM 照片

Fig. 10 Fracture SEM images of VGCFs-C/C composites based on C/C composites of different densities

的 VGCFs-C/C 复合材料的断口 SEM 照片。由图 10(a)和(b)可知, 样品 B1 和 B2 断口有较多纤维拔出, 拔出长度较长, 由图 10(c)和(d)可知, 样品 B3 和 B4 的断口与样品 A1 相似, 热解炭与碳纤维之间有明显的环状裂纹, 断口较为平整。样品 B1 和 B2 基体密度低, 但样品表面及内部的孔隙部分已由热解炭填充, 基体内孔隙减少, 不利于催化剂渗入样品内部, 也不利于气体在基体内部的扩散, 影响了 VGCFs 的生长, VGCFs 生长量较碳毡样品中原位生长 VGCF 的量少, 使得样品的弯曲性能提高程度低。样品 B3 和 B4 基体密度较大, 催化剂大都在样品表面, 难以渗入基体内, 因而 VGCFs 的生长量少, 无法形成大量“铆钉”结构增强界面结合力, 所以整个样品的弯曲性能没有明显提高。

3 结论

1) 反应压力影响 VGCFs 在碳毡基体上的原位生长。反应压力为 3700 Pa 时, 碳毡上原位生长的

VGCFs 量最多, 而在反应压力 3500 和 3900 Pa 时, 生长结果均不理想, 这是因为反应压力影响了丙烯裂解速度和催化剂中碳的浓度梯度, 从而影响 VGCF 的原位生长。

2) 相同工艺条件下, 碳毡为基体时 VGCFs 的原位生长情况优于不同密度 C/C 复合材料为基体时 VGCFs 的生长状况; 不同密度的 C/C 复合材料中, 密度较小的基体(0.3, 0.8 g/cm³)更适合 VGCFs 的原位生长。这是由于密度较小的基体孔隙率高, 能附着更多的催化剂, 且能够为 VGCFs 的生长提供更多空间。

3) 原位生长的 VGCFs 改变了热解炭的沉积形貌, 使得热解炭层和碳纤维的结合面之间形成细小的球状结构, 此球状结构发挥类似铆钉的作用, 增强了界面结合, 有效改善材料的断裂行为, VGCFs 含量高的样品, 弯曲强度高, 增强作用明显。

参考文献:

- [1] ZHANG B. Vapor grown carbon fibers produced in chemical vapor deposition. *Journal of Materials Engineering*, 2015, **43**(11): 9–12.
- [2] HASHIHIR T, IWANAGE H, ICHIHARA M, *et al.* Core structure of vapor grown carbon fibers and morphology dependence of tensile strength. *Carbon*, 2003, **41**: 343–349.
- [3] FAN W X, WANG Y X, CHEN J Q, *et al.* Preparation and research of growth carbon nanotube on carbon fiber and its composites materials. *Functional Materials*, 2015, **20**(46): 20097–20101.
- [4] LU C Y, CHENG L F, ZHANG L T, *et al.* In-situ kinetics on chemical vapor deposition of pyrocarbon from propylene. *Acta Materiae Compositae Sinica*, 2008, **25**(6): 152–155.
- [5] WANG G Y, WANG R, BAO L M. Study advancement of the mechanical properties of VGCF reinforced polymer composites. *Progress in Textile Science & Technology*, 2008, **5**: 32–35.
- [6] AL-SALEH M H, SUNDARARAJ U. A review of vapor grown carbon nanofiber/polymer conduction composites. *Carbon*, 2009, **47**: 2–22.
- [7] LIU S J, LI H J, SU Y Y, *et al.* Preparation and properties of in-situ grown nanotubes reinforced hydroxyapatite coating for carbon/carbon composites. *Materials Science and Engineering C*, 2017, **70**: 805–811.
- [8] FEI D, RONG Z X, ZHAO Z J, *et al.* Synthesis of LiFePO₄ in situ vapor-grown carbon fiber (VGCF) composite cathode material via microwave pyrolysis chemical vapor deposition. *Chinese Science Bulletin*, 2011, **56**(17): 1832–1835.
- [9] CIL L J, ZHAO Z G, BAI J B. Direct growth of carbon nanotubes on the surface of ceramic fibers. *Carbon*, 2005, **43**: 855–894.
- [10] LU X F, XIAO P, XU X F, *et al.* Flexural destructive process of unidirectional carbon/carbon composites reinforced with in situ grown carbon nanofibers. *Transactions of Nonferrous Metals Society of China*, 2014, **24**: 3134–3141.
- [11] WINDHORS T, BLOUNT G. Carbon-carbon composites: a summary of recent developments and application. *Materials and Design*, 1997, **18**(18): 11–15.
- [12] DHAKATE S R, MATHUR R B, DHAMI T L. Development of vapor grown carbon fibers (VGCF) reinforced carbon/carbon composites. *Journal of Materials Science*, 2006, **41**: 4123–4131.
- [13] BOSKOVIC B O, GOLOVKO V B, CANTORO M, *et al.* Low temperature synthesis of carbon nanofibres on carbon matrices. *Carbon*, 2005, **43**: 2643–2648.
- [14] FU T Y, SUN J L, REN M S, *et al.* Factors affecting the growth of vapor grown carbon fibers. *Shanghai Metals*, 2005, **27**(3): 1–5.
- [15] LI Y Y, BAE S D, SAKODA A, *et al.* Formation of vapor grown carbon fibers with sulfuric catalyst precursors and nitrogen as carrier gas. *Carbon*, 2001, **39**: 91–100.
- [16] MONTHIOUX M, ALLOUCHE H, JACOBSEN R L. Chemical vapor deposition of pyrolytic carbon on carbon nanotubes Part 3: Growth mechanisms. *Carbon*, 2006, **44**: 3183–3194.