

不同碳纤维表面状态及其复合材料界面对比

王松, 陈朝辉, 李伟

(国防科技大学新型陶瓷纤维及复合材料国防科技重点实验室, 湖南长沙 410073)

摘要: 对比研究了进口 T300 碳纤维和国产 JC2# 纤维的表面状态及其在 C/SiC 复合材料中形成的界面状态。结果显示 T300 纤维表面 O 和 N 杂原子含量丰富, 其 C 原子含量仅为 86.0%; 而 JC2# 纤维的表面 C 原子含量达到 93%。与 JC2# 纤维相比, T300 纤维的表面更为粗糙, 其表面沟槽粗杂乱。在 C/SiC 复合材料中, T300 纤维与 SiC 基体紧密结合, 经界面微脱粘法测试得出 T300 纤维与基体的界面微脱粘载荷是 JC2# 纤维的 2 倍。高表面活性和粗糙物理表面是 T300 纤维在 C/SiC 复合材料中形成强界面结合的根本原因。

关键词: 碳纤维; 表面; 界面; 复合材料

中图分类号: TB332

文献标识码: A

文章编号: 1002-185X(2007)S1-0608-03

1 前言

碳纤维自问世以来, 凭借自身优异的高比强度、高比模量, 抗腐蚀耐高温等性能, 广泛应用于各类复合材料。在复合材料中, 碳纤维作为增强相必须通过纤维-基体界面才能实现增韧和补强的双重功效^[1,2]。纤维-基体界面性能主要由基体性能、复合成型工艺及纤维表面状态决定, 其中纤维表面状态对复合材料界面及最终性能有着较大的影响。碳纤维表面状态包括表面化学状态与表面物理状态: 表面化学状态决定纤维-基体化学界面的结合强弱; 表面物理状态决定界面的物理结合强弱。

不同碳纤维具有特有的表面状态, 从而形成不同状态的复合材料界面。日本东丽公司产 T300 碳纤维和国内吉林炭素厂生产的 JC2# 纤维同为 PAN 基高强度碳纤维, 两种纤维具有相当的力学性能: 拉伸强度 3100~3500 MPa, 拉伸模量 210~230 GPa。本研究运用了 XPS, SEM 及界面微脱粘法等多种表征手段, 主要对比了两组碳纤维的表面化学与物理状态以及两组纤维在 C/SiC 复合材料中的不同界面状态。

2 实验部分

T300 碳纤维和 JC2# 碳纤维均为商业级 PAN 基高强度产品。标称拉伸强度为 3100~3500 MPa, 拉伸模量 210~230 GPa。由于商业级碳纤维表面存在一定的上胶剂, 为真实反映纤维表面状态, 纤维在进行表面分析前进行了除胶处理: 真空 400℃ 下保温 30 min。

X 光电子能谱 (XPS) 用于分析碳纤维表面化学

状态, 在中科院化学所完成。以 Al K α 为光源, 测试压力为 3×10^{-7} Pa。FEI 公司产 Sirion200 场发射扫描电镜 (SEM) 用于观测纤维表面形貌及 C/SiC 复合材料界面。微脱粘测试仪为 HIT-100 型, 由哈尔滨工业大学自制, 用于表征 C/SiC 复合材料中纤维基体界面结合程度。样品规格为 $\phi 4$ mm \times 3 mm, 纤维单向排布。

C/SiC 复合材料采用先驱体浸渍裂解工艺制备, 以聚碳硅烷为先驱体, 经 9 个浸渍裂解周期制备而成。

3 实验结果

3.1 纤维表面化学状态

碳纤维表面化学状态决定纤维表面自由能, 从而影响纤维与基体的润湿性和反应活性^[3]。XPS 是研究纤维表面化学状态的有效手段。图 1 和表 1 反映了 JC2# 碳纤维和 T300 碳纤维在表面化学组成上的差异。从图 1 可知, 碳纤维表面中主要具有 C1s 峰 (284.5 eV), O1s 峰 (532 eV) 以及较弱的 N1s 峰 (400 eV), 这表明碳纤维表面除了 C 原子, 还存在 O, N 等杂原子。根据表 1 中分析数据可知, 两种碳纤维表面还存在微量的 Si 原子, 由于其原子含量更小, 在 XPS 谱图中没有形成明显的特征峰。T300 纤维表面的 O, N 杂质原子含量更高, 分别达到 9.8% 和 3.3%, 其表面 C 原子含量仅为 86.0%, 比 JC2# 纤维的表面 C 原子含量低 7 个百分点。

碳纤维表面 O 原子是 PAN 原丝炭化后再经表面氧化处理引入的, O 原子含量高说明纤维在表面处理时氧化程度更高。纤维表面 N 原子是 PAN 先驱体未充分裂解而残余的, 其含量不仅与纤维炭化温度有关,

收稿日期: 2007-02-28

作者简介: 王松, 男, 1976 年生, 博士, 国防科技大学 CFC 国防科技重点实验室, 湖南长沙 410073, E-mail: wangsong0731@163.com

还有炭化工艺有关^[4]。O, N 杂原子含量越大, 纤维活性越高。体现纤维表面活性的 O/C 比值和 N/C 比值, T300 纤维分别为 0.114 和 0.038, 而 JC2# 纤维的对应值仅为 0.055 和 0.013。由此说明 T300 纤维具有更高的表面活性。

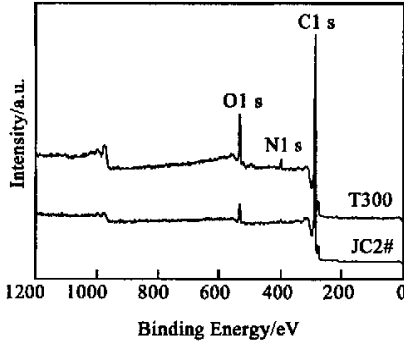


图 1 纤维样品的 XPS 谱图

Fig.1 XPS of the two fiber samples

表 1 纤维样品的表面化学组成

Table 1 XPS surface composition of two fiber samples

	Photopeaks	O/C		N/C			
		C 1s	O 1s	N 1s	Si 2p		
T300	Binding energy/eV	284.4	532.6	400.2	103.0	0.114	0.038
	at%	86.0	9.8	3.3	0.8		
JC2#	Binding energy/eV	284.4	532.3	400.9	102.8	0.055	0.013
	at%	93.0	5.1	1.2	0.6		

3.2 纤维表面物理状态

利用 SEM 观测了 T300 纤维和 JC2# 纤维的表面形貌, 结果见图 2。从照片中可观测到碳纤维表面粗糙, 存在明显的沟槽。通过对比发现 JC2# 纤维的表面沟槽较浅, 且分布均匀, 走向与纤维轴向基本平行。T300 纤维的表面沟槽更深, 且走向杂乱。T300 纤维的表面形貌更有利于纤维与基体以机械互锁的形式, 形成强的物理结合。

3.3 C/SiC 复合材料纤维-基体界面状态

以 PCS 为先驱体, 采用先驱体浸渍裂解工艺制备得到不同纤维增强的 C/SiC 复合材料 (T300 C/SiC 和 JC2# C/SiC), 利用 SEM 观测了两组复合材料断口纤维与基体结合情况, 结果见图 3。从图中看出, T300 C/SiC 复合材料中纤维与 SiC 陶瓷基体结合紧密, 材料断口平整。而 JC2# C/SiC 复合材料中纤维与基体结合较弱, 纤维与基体界面存在明显的开裂。该现象是纤维和 SiC 基体热膨胀系数不同, 以及纤维-基体界面

结合较弱造成的。

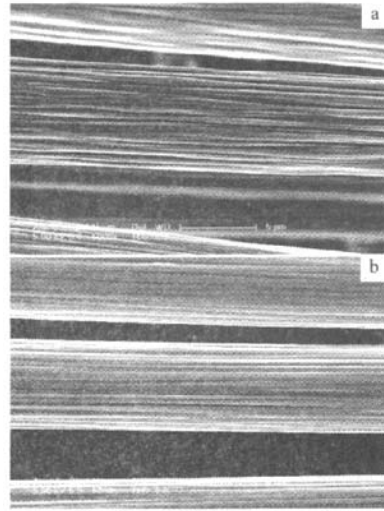


图 2 T300 纤维(a)和 JC2#纤维(b)表面 SEM 照片

Fig.2 SEM photographs of T300 (a) and JC2# (b) fibers

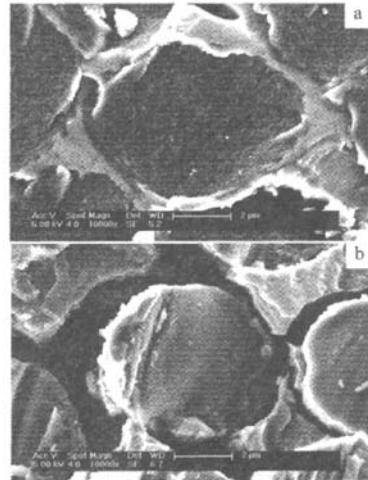


图 3 T300 C/SiC (a)和 JC2# C/SiC (b) 断口形貌

Fig.3 Cross-sectional morphologies of C/SiC composites: (a) T300 C/SiC and (b) JC2# C/SiC

微脱粘法可表征复合材料中纤维-基体界面结合强度^[5,6]。样品规格为 $\phi 4 \text{ mm} \times 3 \text{ mm}$, 纤维为单向排布, 利用微脱粘测试仪测试得出纤维在不同载荷作用下与基体的界面脱粘程度(有效取点数目不少于 20), 然后以载荷大小对脱粘程度作图, 并采用外推法得到纤维与基体刚好完全脱粘时的微脱粘载荷, 结果见图 4。

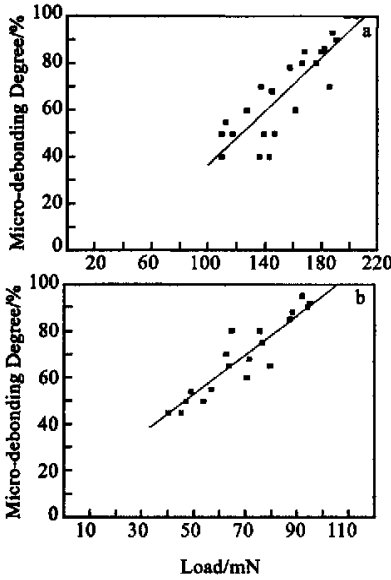


图 4 纤维微脱粘载荷与脱粘程度的关系

Fig.4 Relationship between load and micro-debonding degree of fiber in composites: (a) T300 C/SiC and (b) JC2# C/SiC

从图 4 中可看出, 当纤维与 SiC 基体刚好完全脱粘时, T300 C/SiC 的微脱粘力值为 211 mN, 而 JC2# C/SiC 的微脱粘力值仅为 105 mN, 前者是后者的 2 倍。由于试样制备方式、纤维直径、基体基本相同, 因而可认为 T300 C/SiC 的界面结合强度是 JC2# C/SiC 的 2 倍。微脱粘法测试结果与材料断口 SEM 观测结果相

符。T300 纤维高表面活性和粗糙物理表面是导致其在 C/SiC 复合材料中形成强界面结合的根本原因。

4 结论

1) T300 纤维表面具有更为丰富的 O 和 N 杂原子含量, 其 C 原子含量仅为 86.0%; 而 JC 纤维的表面 C 原子含量达到 93%。T300 纤维的表面更为粗糙, 其表面沟槽粗壮杂乱, JC 纤维的表面沟槽相对均匀平整。

2) 在 PIP 工艺制备的 C/SiC 复合材料中, T300 纤维与基体结合紧密; T300 C/SiC 复合材料界面微脱粘载荷是 JC2# C/SiC 复合材料的 2 倍。

3) 高表面活性和粗糙物理表面是 T300 纤维在 C/SiC 复合材料中形成强界面结合的根本原因。

参考文献 References

[1] Drzal L T, Madhukar M. *J Mater Sci*[J], 1993, 28: 569

[2] Bouix J, Berthet M P, Bosselet F *et al. Composites Science and Technology*[J], 2001, 61: 355

[3] He Fu(贺福), Wang Maozhang(王茂章). *Carbon Fibers & Composites(碳纤维及其复合材料)*[M]. Beijing: Science Press, 1995

[4] Wang Yuqing, Viswanathan Hema, Audi Ahmad Ali *et al. Chem Mater*[J], 2000, 12: 1100

[5] Proctor A, Sherwood PMA. *Carbon*[J] 1983, 21: 53

[6] Huang Yudong(黄玉东), Cao Hailin(曹海琳), Shao lu(邵路) *et al. Aerospace Materials & Technology(宇航材料工艺)*[J], 2002, 1: 19

The Comparison of Surface State and Interface between Composites of Different Carbon Fibers

Wang Song, Chen Zhaohui, Li Wei

(State Key Lab of Advanced Ceramic Fibers & Composite, National University of Defense Technology, Changsha 410073, China)

Abstract: Surface states of T300 (Torayca, Japan) and domestic JC2# carbon fiber were compared, as well as the interfaces of C/SiC composites reinforced with the two fibers. Results showed that the surface of T300 fiber had more oxygen atoms than that of JC2# fiber, and the content of carbon atom was only 86% in T300, whereas it is 93% in JC2# surface. T300 fiber had a surface with more severe grooves than JC2# fibers. In T300 C/SiC composites, the fiber were integrated with SiC matrix tightly, which could be observed by SEM. The micro-debonding load of T300 fiber with SiC matrix was twice bigger than that of JC2# fiber. High surface activity and rough physical surface of T300 fiber were attributed to the strong interfacial bonding of the composites.

Key words: carbon fiber; surface state; interface; composites

Biography: Wang Song, Ph. D., State Key Lab of Advanced Ceramic Fibers & Composite, National University of Defense Technology, Changsha 410073, P. R. China, E-mail: wangsong0731@163.com

不同碳纤维表面状态及其复合材料界面对比

作者: [王松](#), [陈朝辉](#), [李伟](#), [Wang Song](#), [Chen Zhaohui](#), [Li Wei](#)
 作者单位: [国防科技大学新型陶瓷纤维及复合材料国防科技重点实验室](#), 湖南, 长沙, 410073
 刊名: [稀有金属材料与工程](#) **ISTIC EI SCI PKU**
 英文刊名: [RARE METAL MATERIALS AND ENGINEERING](#)
 年, 卷(期): 2007, 36(z1)
 引用次数: 0次

参考文献(6条)

1. Drzal L T, Madhukar M [查看详情](#) 1993
2. Bouix J, Berthet M P, Bosselet F [查看详情](#) 2001
3. 贺福, 王茂章 [碳纤维及其复合材料](#) 1995
4. Wang Yuqing, Viswanathan Hema, Audi Ahmad Ali [查看详情](#) 2000
5. Proctor A, Sherwood PMA 1983
6. 黄玉东, 曹海琳, 邵路, 刘玉文, 马恒怡 [碳纤维复合材料界面性能研究\[期刊论文\]-宇航材料工艺](#) 2002(1)

相似文献(10条)

1. 学位论文 [林志勇](#) [碳纤维表面阴离子接枝尼龙6及其碳纤维/尼龙6复合材料界面效应](#) 2002
 复合材料的界面层及其优化设计,即复合材料界面工程,是复合材料研究的一个重要领域.我们综合了Plueddemann的偶联剂“必须成为树脂的一部分”及其碳纤维表面处理办法,考虑到必须成为树脂的一部分,最好的方法可能就是树脂本身,在总结了前人大量工作的基础上,提出了在碳纤维表面引入化学键键合并具有长化学链的方法,即碳纤维表面阴离子接枝尼龙6及其对碳纤维/尼龙6复合材料界面效应的影响这一项目,研究了碳纤维表面阴离子接枝尼龙6方法,即设计了纤维表面既有化学键键合,又与树脂良好相容的碳纤维导致的界面层对热塑性CF/PA6复合材料的结晶、熔融、界面横晶、力学性能与破坏形态的影响.讨论了碳纤维表面阴离子接枝尼龙6对CF/PA6复合材料结晶动力学、尼龙6晶型、界面化学性质对横晶的影响及复合材料力学性能与破坏形态的影响.
2. 期刊论文 [马兆昆](#), [刘杰](#) [改性碳纤维及表面含氧官能团对反硝化菌固着化的影响](#) -[功能材料](#)2003, 34(5)
 通过对比各种碳纤维表面含氧官能团对反硝化菌的固着化实验,研究了碳纤维表面含氧官能团对反硝化菌固着化的影响.实验结果表明反硝化菌在PAN基碳纤维上的平均挂膜厚度明显高于沥青基和粘胶基碳纤维,碳纤维上适量的表面官能团有助于较多、较牢固地固着反硝化菌.对3种改性PAN基碳纤维ClS的XPS谱图分析得出表面含氧官能团OCO对反硝化菌的挂膜影响最大.当表面含氧官能团OCO中碳原子占碳纤维表面碳原子总量的3%左右时反硝化菌挂膜较佳.经过比较表明PAN基高强度碳纤维是一种生物相容性较好,可长期循环使用及性能优异的反硝化菌固着化载体.
3. 期刊论文 [苏文渐](#), [洪国莹](#), [林志勇](#), [Su wenjian](#), [Hong Guo-yin](#), [Lin Zhiyong](#) [碳纤维表面阴离子接枝尼龙6对CF/PA6复合材料界面形态的影响](#) -[化学工程与装备](#)2007(3)
 研究了碳纤维(CF)表面阴离子接枝尼龙6(PA6)对CF/PA6复合材料界面形态的影响,考察了纤维表面、结晶温度对CF/PA6复合材料界面形成横晶的影响.结果表明在低于初始结晶温度至接近熔点范围内,PA6在未接枝与接枝CF表面均可以形成横晶,结晶温度低形成的横晶不致密、不完整,纤维诱发横晶的能力小,结晶温度高形成的横晶完整而致密,纤维诱发横晶的能力大.在相对较低的结晶温度下,接枝CF比未接枝CF具有较高的诱发横晶能力,同时诱发的横晶致密度高及完整性好.
4. 学位论文 [崔海保](#) [活性污泥在碳纤维\(CF\)表面固着的研究](#) 2006
 生物膜法是近年来发展起来的一种被广泛采用的生化法废水处理技术,其中的填料作为微生物的载体,是生物膜法的核心之一.载体的材质、比表面积、孔隙率和孔径分布、布水布气性能等因素,都会影响到膜质量,从而直接影响到废水处理的效率和效果.目前市场上常见的生物填料主要由传统的聚丙烯、聚乙烯、聚氯乙烯或聚酯等材料制成,一直以来人们把填料放在填料的比表面积、填料结构和布水、布气性能及生物膜更新等方面.在实际应用中发现,这些填料在挂膜速度、挂膜量及膜与填料之间的挂膜紧密度方面都存在着不足.如何提高填料的挂膜速度和挂膜量,加快生物膜的更新,从而提高废水处理效率,缩短水力停留时间,是今后新型生物挂膜填料研究的主要发展方向.近年来已经有不少研究人员对填料的亲水性和生物亲和性作了大量的研究工作,取得了可喜的进展. 本文着重对影响碳纤维微生物固着的主要因素、碳材料是否能促进微生物生长以及碳纤维作为生物填料的应用作了理论上的推导和实验研究.第二章通过碳纤维表面处理实验、活性污泥固着实验和XPS表面分析,研究影响碳纤维生物亲和性的主要因素.第三章通过石墨碳受激辐射的理论计算和石墨碳对微生物生长影响的实验,研究碳材料对微生物生长的影响.第四章把碳纤维作为生物填料,用来处理废水,研究碳纤维作为生物填料的性能. 通过理论计算和实验研究,我们得出以下结论:碳纤维的C-C键,表面含氧官能团羧基、羰基等的含量是影响碳纤维表面微生物固着的主要因素.通过对碳纤维进行表面处理,控制其表面形貌和含氧官能团的数量,可以控制碳纤维材料的微生物固着性能.石墨碳材料中碳原子受激辐射产生的光子和生物体发射的光子具有相互加强的促进作用,所以碳材料能促进微生物的生长.碳纤维作为生物填料,具有微生物生长速度快,挂膜量大,废水处理效率高等优点.
5. 学位论文 [唐文辉](#) [碳纤维表面金属化研究](#) 2000
 该论文对碳纤维的发展、在军事航天方面的应用、碳纤维表面金属化技术的产生背景以及国内外的研究动态进行了论述,对碳纤维表面化学镀镍、镀铜的主要工艺过程的反应机理、配方及工艺条件等进行了研究,在此基础上,运用正交试验法对化学镀镍液的配方及工艺条件进行了研究,在此基础上,运用正交试验法对化学镀镍液的配方及工艺条件进行了优化.同时,作者还对碳纤维表面电镀镍、电镀铜金属沉积的电极过程理论、电镀镍、电镀铜的原理,工艺及配方等进行了研究,并对电镀镍的工艺条件和配方进行了优化.最后,作者对电镀和化学镀两种在碳纤维表面镀覆金属的技术进行了对比.最后,作者对电镀和化学镀两种在碳纤维表面镀覆金属的技术进行了对比,找到了能在碳纤维表面镀覆金属层的优化技术条件,得到了厚度为0.1~0.55um,镀层为铜、镍或铜镍复合层结构的金属化后的碳纤维.
6. 学位论文 [赵璐](#) [碳纤维粉表面化学镀及其电磁性能的研究](#) 2008
 碳纤维是一种高性能纤维,它的生产和应用对我国的国防事业乃至国民经济都有着举足轻重的影响.本论文旨在通过化学镀完成对碳纤维粉体表面金属化处理,改善碳纤维粉体的电磁性能,从而获得一种性能优良的功能复合材料. 在预处理过程中采用AgNO3作为活化剂,对碳纤维粉体的化学镀铁、镍起到了催化作用,与氯化钯等其它贵金属盐相比,大大节约了实验的成本.采用联氨作为化学镀实验的还原剂,通过对样品进行SEM形貌分析和

EDX能谱分析,发现在碳纤维粉末以及螺旋碳纤维样品表面均得到了具有一定厚度且纯度较高的金属镀层。同时通过均匀实验设计方法对化学镀Ni的配方和工艺进行优化,采用均匀实验设计方法和单因素实验方法相结合,对化学镀Fe-Ni合金层的配方和工艺进行优化,均获得了较好的镀液配方和工艺参数,并延用在螺旋碳纤维表面金属化实验中,获得了较好的实验成果。通过比较样品的电磁参数,证明碳纤维粉末表面金属化以后其介电损耗可以提高数倍乃至数十倍,样品的磁损耗也有一定的改善。与含P的镀层相比,联氨作为还原剂得到的镀层能更好地提高样品的电磁性能。在样品的电磁波反射损耗模拟曲线图中可以看出表面金属化后的样品在测试频段(2~18GHz)内的吸波性能确实得到了一定的改善,尤其在低频段内。

7. 期刊论文 [余木火,赵世平,滕翠青,韩克清,余奇平,顾丽霞, Yu Muhuo, Zhao Shiping, Teng Cuiqing, Han Keqing,](#)

[Yu Qiping, Gu Lixia](#) 粘接基碳纤维连续式电化学氧化表面处理(1)--碳纤维表面的物理化学性能-玻璃钢/复合材料2000(1)

本文报道了用连续式电化学氧化表面处理粘接基碳纤维表面,并测定了处理后碳纤维的单丝强度、表面浸润性、表面活性官能团含量及表面形貌等表面物理化学性能。结果表明:粘接基碳纤维经电化学氧化表面处理可以有效地在表面产生活性官能团和提高表面粗糙度,从而有效地提高表面润湿性,但经处理后单丝强度较易下降,因此需精确控制处理的条件。

8. 会议论文 [田艳红,张为芹,张西萍](#) 电化学氧化表面处理对PAN基高强碳纤维表面化学组成的影响 2003

采用电学阳极氧化的方法对碳纤维进行了表面处理,优选了表面处理工艺参数,考察了表面处理前后碳纤维表面化学组成及结构的变化。采用复合材料的层间剪切强度评价了表面处理对复合材料界面粘接性能的影响。用X-光电子能谱(XPS)技术测定了纤维表面元素组成,电位滴定方法检测了表面处理对纤维表面化学官能团的改变,用扫描电镜观察了碳纤维复合材料破坏断口的形态。实验结果表明,通过阳极氧化处理工艺参数的调节可以控制碳纤维表面官能团的组成及含量。

9. 期刊论文 [林志勇,叶葳,杜慷慨,曾汉民](#) 碳纤维表面官能团均一化及其表面能-华侨大学学报(自然科学版)

2001, 22(3)

研究硼氢化钠(NaBH₄)、四氢铝锂(LiAlH₄)对氧化后碳纤维表面官能团的还原作用。借助X光电子能谱、表面能测试,研究氧化、还原后碳纤维表面官能团含量的变化,以及其与表面能的关系。结果表明,四氢铝锂还原有利于获得表面官能团较均一的碳纤维,且不影响碳纤维表面能。碳纤维的表面能与其表面含氧官能团有关系,但并不与具体哪种官能团有明显直接关系。

10. 期刊论文 [刘杰,马兆昆](#) 碳纤维表面特性对反硝化菌固着化的影响-北京化工大学学报(自然科学版)2003, 30(2)

通过对比反硝化菌在不同基体碳纤维表面的固着化及碳纤维表面含氧官能团对菌种的固着化实验,研究了碳纤维(基体、比表面积、循环利用性等)特性,尤其表面含氧官能团对反硝化菌固着化的影响。实验结果表明,反硝化菌在PAN基碳纤维上的平均挂膜厚度明显高于沥青基和粘接基碳纤维。碳纤维表面适量的含氧官能团有助于较多、较牢固地固着反硝化菌。对三种PAN基碳纤维的XPS谱图分析表明碳纤维表面含氧官能团-O-CO对反硝化菌的固着化影响较大,当碳纤维表面含氧官能团-O-CO中碳原子占表面碳原子总量的3%左右时反硝化菌固着化效果最佳。经过比较表明PAN基碳纤维是一种生物相容性好、固着化程度高、再生能力强、耐微生物分解及化学腐蚀的优异的新型反硝化菌固着化载体。

本文链接: http://d.g.wanfangdata.com.cn/Periodical_xyjslygc2007z1173.aspx

下载时间: 2009年12月27日