

碳纤维表面状态对 C/C 复合材料性能影响的研究

李崇俊 金志浩

(西安交通大学 西安 710049)

郑金煌 马伯信

(陕西非金属材料工艺研究所 西安 710025)

文 摘 用两种经高温处理的碳纤维织物,以酚醛树脂作为基体先驱体,制备了二维 C/C 复合材料。通过扫描电镜(SEM)、X-射线光电子能谱(XPS)研究了两种碳纤维(TCF和JCF)的表面状态,测试了 C/C 复合材料(TCC和JCC)的层间剪切强度、拉伸性能。SEM观察表明,TCF及JCF表面都有沟槽,但TCF横断面呈腰子形非圆形;XPS分析表明TCF表面含氧官能团数量多。力学测试结果为:TCC层间剪切强度(ILSS)高于JCC,达到16.1MPa;TCC拉伸强度、模量均高于JCC,而JCC断裂延伸率达1.1%,是TCC的3倍。拉伸断口SEM分析表明,TCC断口平整,无纤维拨出,呈脆断;JCC断口有纤维拨出,是纤维控制的多层基体断裂。

关键词 碳纤维,表面状态,C/C复合材料,层间剪切强度

Effects of Carbon Fiber Surface States on Properties of C/C Composites

Li Chongjun Jin Zhihao

(Xi'an Jiaotong University Xi'an 710049)

Zheng Jinhuang Ma Boxin

(Shaanxi Non-metal Material & Technology Institute Xi'an 710025)

Abstract Two types of heating treated carbon fabrics reinforced two dimensional C/C composites(TCC and JCC) are fabricated with phenolic resin as matrix precursor. The surface states of TCF and JCF are analyzed by means of scanning electronic microscope(SEM) and X ray photoelectron spectroscopy(XPS). The interlaminar shear strength(ILSS) and tensile properties of C/C are tested. It is observed by SEM that there are slits on both TCF and JCF's surfaces, and cross-section of TCF is kidney rather than round. It is found by XPS that there are more oxygen-contained functional groups in TCF's surface than that of JCF. Mechanical test results show that TCC has higher ILSS, up to 16.1 MPa, and higher tensile strength and modulus, while JCC's fracture elongation is as high as 1.1%, which is three times of TCC's. The SEM observation shows that there are no fibers pulled-out in TCC fracture section which is flat and exhibits typical brittle fracture, but there are fibers pulled-out in JCC fracture section which presents a kind of fiber dominated multi-layer matrix crack.

Key words Carbon fiber, Surface states, Carbon/Carbon composites, Interlaminar shear strength

1 前言

C/C复合材料是由碳纤维、基体碳、界面相、微

孔组成的多相碳素体。界面在C/C复合材料中起核心作用,它控制着CF强度的发挥及C/C复合材

收稿日期:2000-01-03

李崇俊,1969年出生,博士研究生,主要从事先进复合材料的研究工作

宇航材料工艺 2000年 第3期

— 25 —

料的断裂模式,对 C/C 复合材料的性能,特别是拉伸性能和剪切性能起着决定性作用^[1]。E. Fitzer 等最早提出了 CF/ 基体先驱体弱界面观点,指出强的连接在碳化中会限制收缩,导致界面产生高应力,会损伤纤维和降低复合材料的强度;并提出 CF 表面结构和化学成分是界面强度的主要控制因素^[2]。L. M. Manocha 等指出 CF 表面处理影响 C/C 复合材料的断裂模式,表面处理 CF 增强 C/C 复合材料在碳化后表现为低弯曲强度和脆性断裂;而非表面处理 CF 增强 C/C 复合材料正好与此相反^[3]。其它学者也进行了 CF 表面分析及 CF 表面改性对 C/C 复合材料性能影响的研究,大致可分为两类:一是提高 CF/ 先驱体界面连接的,如对 CF 表面进行氧化处理(氧等离子、硝酸、臭氧等)引进羧基等含氧官能团^[4-5],或直接用预氧丝纤维进行复合制备 C/C 复合材料^[6];另一方面是减弱 CF/ 先驱体界面连接的,如对 CF 表面进行沥青涂层^[7]、硅酸酯类涂层处理^[8]。由于基体类型、CF 表面状态(先驱体类型及热处理温度)及 C/C 复合材料热处理温度的不同,C/C 复合材料界面研究较复杂。本文采用两种 CF (TCF、JCF) 织物,以酚醛树脂为基体先驱体,制备了二维 C/C 复合材料(TCC 及 JCC),对 CF 表面进行了 SEM、XPS 分析,测试了 C/C 复合材料的层间剪切强度和拉伸性能,根据 CF 表面状态及拉伸断口 SEM 观察,研究了 TCC 及 JCC 的界面结合强度及其对 C/C 复合材料力学性能及断裂方式的影响。

2 实验过程

2.1 C/C 制备

太原 6K PAN 基碳纤维(TCF)及吉林 6K PAN 基碳纤维(JCF)的复丝性能示于表 1。

表 1 6K TCF 和 6K JCF 复丝性能比较

材料	拉伸强度 /MPa	拉伸模量 /GPa	延伸率 / %	线密度 /g·m ⁻¹
TCF	2 750	220	1.4	0.36
JCF	2 880	220	1.2	0.28

从表 1 可以看出 TCF 的断裂延伸率及线密度都大于 JCF,其它性能基本相当。将 CF 织成斜纹碳布,然后进行 1 800 热处理,结果如表 2 所示。高温处理后,碳布拉伸张力下降达 40%~50%,这与 CF 制造过程中最终处理温度有关,国产 CF 最终热处理温度仅 1 200 左右。树脂采用热固性硼酚醛(FB

树脂),FB 树脂固化温度高达 250,1 000 热处理产碳率大于 65%。

表 2 碳布性能比较

Tab. 2 The comparison of carbon cloth properties

材料	厚度 /mm	面密度 /g·m ⁻²	HTT 前		HTT 后		拉伸张力	
			拉伸张力/N 经向	拉伸张力/N 纬向	拉伸张力/N 经向	拉伸张力/N 纬向	保留率/% 经向	保留率/% 纬向
TCF 碳布	0.600	433	2 347	2 043	1 311	981	55.9	48.0
JCF 碳布	0.521	372	1 908	1 998	941	1 215	49.3	60.8

碳布/酚醛预浸料裁片后铺层,在压机上加压固化,然后经碳化、高温处理、CVD,制成二维 C/C 复合材料(240 mm × 240 mm × 5 mm),密度为 1.55 g/cm³ 左右。

2.2 性能测试

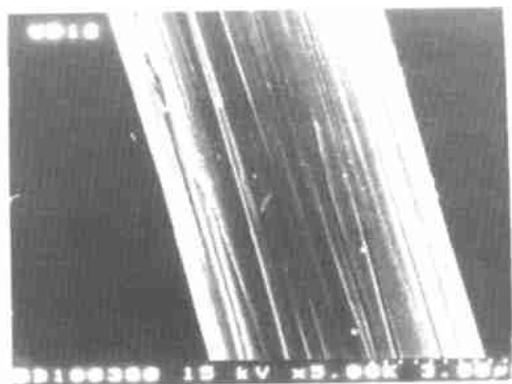
通过 SEM 观察了碳纤维表面的形貌,由 XPS 测试了 TCF 及 JCF 表面的含氧官能团。测试了二维 C/C 复合材料的层间剪切强度和拉伸性能,层剪试样尺寸是 18 mm × 6 mm × 3 mm;拉伸试样为平板状,厚度是 3 mm,标距长 23 mm,宽 10 mm,试样总长 130 mm。对拉伸试样断面进行了 SEM 观察。

3 讨论

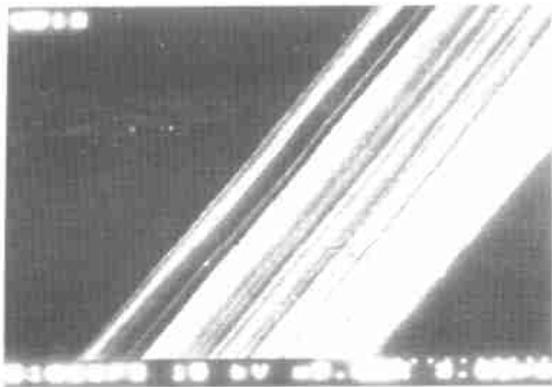
3.1 TCF 与 JCF 表面状态分析

CF 表面状态,尤其是表面化学成分和粗糙度对 C/C 复合材料界面粘结强度起决定性作用,从而决定了 C/C 复合材料的性能和断裂模式^[9,10]。

图 1(a)和图 1(b)分别是 TCF 与 JCF 表面形貌的 SEM 照片,在放大 5 000 倍下,TCF 表面有上浆剂热处理后的残留成分,JCF 表面不曾发现;两种 CF 表面都有较深的沟槽。图 2(a)、(b)分别为 TCC 和 JCC 的拉伸断面照片。CF 横断面观察表明,TCF 断面呈腰子形,JCF 断面是圆形。



(a) TCF 5 000 ×



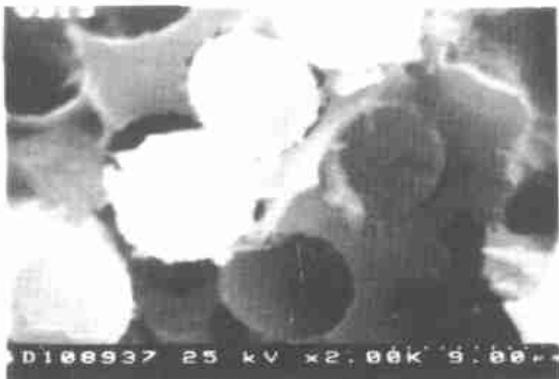
(b) JCF 5 000 ×

图 1 CF 表面 SEM 分析

Fig. 1 SEM photos of carbon fibers surface



(a) TCC 断面 1 000 ×



(b) JCC 断面 2 000 ×

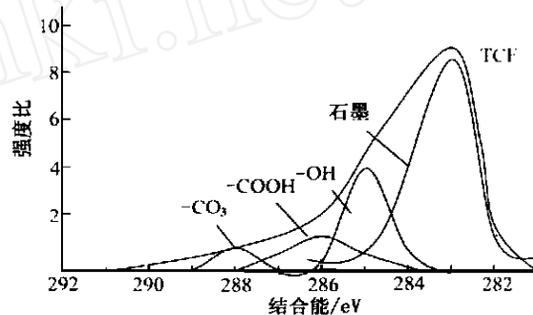
图 2 C/C 复合材料拉伸断面 SEM 照片

Fig. 2 SEM photos of C/C composite fracture sections

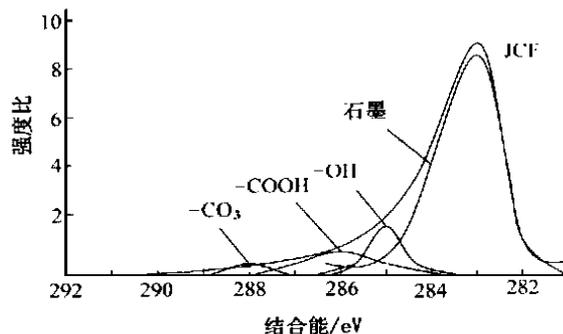
图 3(a)、(b) 分别是 TCF 及 JCF 表面碳元素的 XPS 图。从图中可看出两种碳纤维表面都含有大量的氧,并且以不同的官能团形式存在。标准石墨的结合能是 284.6 eV,实验用 CF 未进行石墨化,因而在两个碳元素的图谱中石墨(碳)的结合能都处于

宇航材料工艺 2000 年 第 3 期

283.6 eV。C—O 键引起结合能增大,石墨(碳)主峰左边依次是羟基(及醚键)峰、羧基(羰基)峰、酯基峰^[5,11],但在两种 CF 表面的含量不同。表 3 是 TCF 和 JCF 表面元素及官能团分析结果,可看出 TCF 表面的含氧量大,是 JCF 的 2 倍以上,相应地,表面所含有的官能团数量也大。同时也对 CF 表面氧元素进行 XPS 分析,标准 C—O 键的结合能是 530.6 eV, C=O 双键的结合能是 532.6 eV;TCF 表面氧的峰位于 532.0 eV, JCF 氧的峰位于 531.7 eV,结合能增大也表明 TCF 表面含氧量大于 JCF^[5]。



(a) TCF



(b) JCF

图 3 CF 表面碳元素 XPS 图谱

Fig. 3 XPS spectrums of carbon element on carbon fibers surface

表 3 CF 表面 XPS 分析结果

Tab. 3 XPS results of carbon fiber surface %

材料	元素含量			官能团浓度		
	C _{1s}	O _{1s}	Si _{2p}	羟基 醚	羧基 羰基	酯基
TCF	82.88	15.20	1.92	10.79	2.84	1.57
JCF	92.59	6.75	0.66	3.54	1.59	1.04

3.2 CF表面状态对C/C复合材料界面结合强度的影响

在CF表面的这些官能团中, $-\text{OH}$ 、 $-\text{COOH}$ 起决定性作用^[1,8]。酚醛树脂的结构中存在羟基(如酚羟基、羟甲基、硼酸结构中的羟基等)。界面存在的羟基(羧基)发生缩聚反应,在界面形成共价键连接,使CF(织物)/基体先驱体(碳/酚醛)界面结合强度大大加强^[8,10]。

从前面CF表面状态分析可知,TCC周向呈腰子形而非圆形,这增加了界面摩擦,有利于提高碳/酚醛、C/C复合材料界面强度;TCC表面无论是含氧量,还是 $-\text{OH}$ 、 $-\text{COOH}$ 含量都大于JCC。F. Gao 研究表明,CF表面的官能团较表面粗糙度在界面连接上起更重要的作用^[10],所以,可推断出TCC(织物)/酚醛界面结合强度大于JCC/酚醛。

界面对复合材料的性能起决定性作用。就C/C复合材料而言,纤维与基体之间的界面连接可能是化学反应结合,也可能是机械啮合^[9,10]。研究表明,树脂碳基体C/C复合材料有以下特点:纤维表面的含氧官能团在纤维与基体之间形成架桥,并于碳化后通过释放CO或CO₂而形成C—C键,这导致强的界面连接^[10,11],所以,也可推断出在碳化后,TCC界面结合强度大于JCC。

3.3 CF表面状态对层间剪切强度的影响

层间剪切强度是宏观上表征二维C/C复合材料界面粘结强度的一种方法,对于二维C/C复合材料,界面结合强度高,则层间剪切强度高。表4是二维C/C复合材料的层间剪切强度及拉伸性能测试结果。可看出TCC层间剪切强度高于JCC。由前面分析可知,TCC界面结合强度大于JCC,且界面有共价键生成的可能性,所以TCC层间剪切强度高于JCC。

表4 二维C/C复合材料的层间剪切强度及拉伸性能测试结果

Tab. 4 Interlaminar shear strength and tensile properties of two dimensional carbon/carbon composites

材料	层间剪切强度/MPa	拉伸强度/MPa	拉伸模量/GPa	断裂延伸率/%
TCC	16.1	133.7	73.2	0.35
JCC	13.8	112	39.8	1.1

3.4 CF表面状态对拉伸性能和断裂模式的影响

由表4可看出,TCC拉伸强度稍高于JCC,拉伸模量较JCC几乎翻倍,但断裂延伸率JCC是TCC的3倍。图4是TCC及JCC的拉伸应力—应变曲线,可看出TCC是典型的脆性断裂,JCC具有很好的韧性,断裂延伸率达到1.1%,基本上达到了碳纤维断裂伸长的极限(1.2%)。

从图2(a)可知,TCC断口平整,基本上无纤维拔出,这说明TCC界面结合强。同时,也可看出TCC横断面呈腰子形。由图2(b)可观察到,JCC断口有纤维拔出留下的孔洞,同时可以看出,JCC表面呈圆形。有纤维拔出,这说明JCC界面结合较TCC弱,这有利于提高C/C复合材料的韧性^[10,12]。拉伸断口微观分析与前面CF表面状态分析得出的结论一致,即TCC界面结合强度大于JCC。

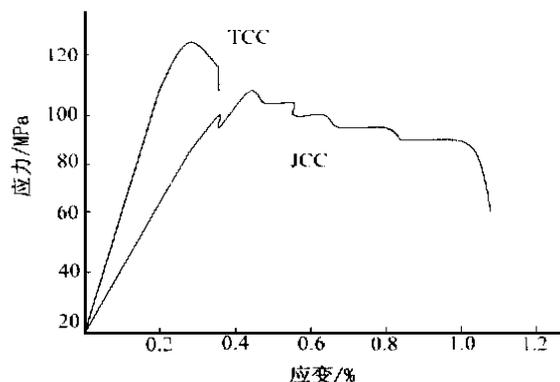


图4 C/C复合材料拉伸应力—应变曲线

Fig. 4 Tensile stress-strain curve of C/C composites

由于JCC界面结合强度小于TCC,因而在外载作用下会发生界面脱粘、纤维拔出等行为,如图2(b),因而其模量低于TCC。同时,JCC的低界面强度也可解释其韧性断裂行为。强的界面强度导致脆性破坏,破坏应变以基体的断裂应变为准^[1,8]。通常基体碳的断裂延伸率仅0.3%~0.5%,TCC界面结合强,呈韧性极低的脆性断裂,因而延伸率较小,仅0.35%。从图4拉伸应力—应变曲线可看出,JCC是受纤维控制的多层基体开裂,即纤维非一次性全部断裂,而是分批次断裂,C/C复合材料的应变远高于基体应变。JCC界面结合较弱(适中),有纤维拔出。在外载作用下,当应变达到基体应变时,基体开裂,产生应力集中和裂纹,此时JCC弱的界面结合可

使裂纹非横向穿透 CF 引起 CF 断裂,而是沿界面扩展,发生界面脱粘,消耗能量致使裂纹钝化;在持续载荷下,又一处基体开裂,再次发生裂纹沿界面扩展,直至最后发生纤维拔出、纤维断裂,这样使 C/C 复合材料表现出高的断裂延伸率^[1,8]。

TCC 强的界面连接导致灾难性破坏,而 JCC 界面结合较弱,复合材料表现出较好的韧性,破坏前有预报,不会发生突发性事件。所以,综合考虑,JCC 界面结合更理想,更适合于用作工程结构材料^[5,9]。

4 结论

(1) TCF 及 JCF 周向都有沟槽;TCF 表面含氧官能团(-COOH、-OH)多,且纤维横断面呈腰子形;JCF 表面含氧官能团少,纤维横断面是圆形。

(2) TCC 层间剪切强度高于 JCC,达到 16.1 MPa;TCC 拉伸强度、模量高于 JCC,但 TCC 断裂延伸率仅 0.35%,远低于 JCC 的 1.1%。

(3) TCC 拉伸断口平整,基本上无纤维拔出,呈脆断;JCC 拉伸断口有少量纤维拔出,拉伸应力-应变曲线包络面积大,是韧性断裂。

(4) TCC 界面结合强度大于 JCC,这使其层间剪切强度、拉伸模量高于 JCC,但复合材料呈脆性断裂;JCC 是由纤维控制的多层基体断裂,韧性较高。综合考虑,JCC 界面结合适中,更适合于用作工程结构材料。

参考文献

- 1 Rand B, Appleyard S P. Carbon-carbon composites: The role of fiber-matrix interaction. In: Eurocarbon 98, Strasbourg, France, 1998:1~2
- 2 Fitzer E, Geigl K H, Huttner W. The influence of C-fiber

surface treatment on the mechanical properties of C/C composites. American Carbon Society, PA, 1979:240~242

- 3 Manocha L M, Yasuda E, Tanabe Y, Kimura S. Effect of carbon fiber surface-treatment on mechanical properties of C/C composites. CARBON, 1988;26(3):333~337

- 4 Yasuda E, Suzuki Y, Inoue Y et al. Microstructural change of pitch derived carbon matrix in C/C composite by ozone treatment on carbon fiber. Tanso, 1995;170:247~254

- 5 Kowbel W, Shan C H. The mechanism of fiber-matrix interaction in carbon-carbon composites. Carbon, 1990;28(2/3):287~299

- 6 Ko T H. Influence of carbon fabrics TYPEs on the performance of 2D carbon/carbon composites. In: Eurocarbon 98, Strasbourg, France, 1998:475~476

- 7 Tzeng S S, Li S. Fracture behavior of two dimensional carbon-carbon composites with interfacial carbon layers. In: Eurocarbon 98, Strasbourg, France, 1998:450~479

- 8 Parashar V K, Dhakate S R, Bahl O P et al. Role of inter-phase in the development of high performance carbon/carbon composites. In: Eurocarbon 98, Strasbourg, France 1998:483~484

- 9 Peebles J L H, Meyer R A, Jortner J. Interfaces in carbon-carbon composites. In: Lshide M ed. Interfaces in polymer, Ceramic, and Metal Matrix Composites. Yew York: Elsevier Science Publishing Co. Inc., 1988:1~14

- 10 Gao F, Patrick J W, Walker A. The surface properties of carbon fibers and their influence on the void structure of carbon/carbon composites. CA, 1997:234~235

- 11 Fujuta K, Sakai H et al. Interfacial shear strength measurement of C/C using a microcomposite. Tanso, 1996;175:272

- 12 Zaldivar R J, Rellick G S, Yang J M. Fiber strength utilization in carbon/carbon composites. J. Mater. Res., 1993;8(3):501~511

应用低熔点合金去除相贯孔孔口毛刺新工艺

本成果提出了去除相贯孔孔口毛刺的新工艺方法。即在被加工零件的内腔填满低熔点合金,零件相贯孔孔口毛刺就不复存在,从而省去了费时费力去毛刺工序,解决了毛刺无法除净的难题。

该工艺方法特别适用于用常规方法去除的毛刺以及刮刀伸不到的地方的孔口毛刺等。它与特殊的去毛刺工艺,如高温烧蚀、化学去毛刺相比也有很多优点,首先是准备时间短、上马快,其次是设备简单投资少,第三是操作简单成本低,第四是零件尺寸无限制,因此该工艺方法很有推广应用价值。

·李连清·

— 29 —