

电热载荷对碳纤维表面物化性质的影响

王志平, 赵夏智梓, 路鹏程, 李娜

(中国民航大学 天津市民用航空器适航与维修重点实验室, 天津 300300)

摘要: **目的** 探索用低强度电流(毫安级)处理碳纤维单丝的实验方法,讨论电热载荷对碳纤维表面物化性质的影响,为碳纤维复合材料电热损伤机制研究提供理论基础。**方法** 采用直流恒流精密电源对T300碳纤维单丝以不同强度的电流通电,利用扫描电子显微镜(SEM)和原子力显微镜(AFM)测试手段分析碳纤维表面形貌和粗糙度的变化,利用X射线光电子能谱(XPS)对电热处理后的碳纤维表面的化学性质进行分析,并得出纤维表面活性的变化。**结果** 经过不同电流强度处理的碳纤维表面发生了明显的变化,2 mA和4 mA处理的纤维表面出现了很多裂纹,且粗糙度随着电流的升高而降低,6 mA处理的纤维表面沟壑被填充且粗糙度稍有上升;随着电流的升高,纤维表面的C含量随之升高,O含量则呈现相反趋势,C—C稍有降低,C—O键降低明显。**结论** 电热载荷对纤维表面的浆料有烧蚀作用,未反应的浆料残留在碳纤维表面,并且使凹槽变浅,粗糙度也有所降低;电热产生的高温反应掉了很多上浆剂成分,使更多的纤维本体裸露出来,更多的羟基转化成了羰基和羧基,而纤维表面活性则稍有增强。

关键词: 碳纤维; 粗糙度; 电热损伤; 表面物化性质

中图分类号: TQ342

文献标识码: A

文章编号: 1001-3660(2016)04-0089-06

DOI: 10.16490/j.cnki.issn.1001-3660.2016.04.015

Effect of Electric-thermal Load on the Physical and Chemical Properties of Carbon Fiber's Surface

WANG Zhi-ping, ZHAO Xia-zhi-zi, LU Peng-cheng, LI Na

(Tianjin Key Laboratory for Civil Aircraft Airworthiness and Maintenance, Civil Aviation University of China, Tianjin 300300, China)

ABSTRACT: **Objective** To explore the experimental method that uses low intensity current (mA) treatment of carbon fiber monofilament, and to discuss the effect of electric-thermal on the physicochemical properties of the surface of carbon fibers, in order to provide theoretical basis for the electric heat damage mechanism of carbon fiber composite. **Methods** Constant DC precision power was used to supply electric current on T300 carbon fiber monofilaments. Scanning electron microscope (SEM) and atomic force microscope (AFM) were used to analyze the change in the surface morphology and roughness of carbon fibers. X photoelectron spectroscopy was used to characterize the surface's chemical property of carbon fibers before and after electric-thermal treatment. And the changes of the surface activity of the fibers were obtained. **Results** The surface of carbon fiber treated by different current intensity changed significantly. Many cracks appeared on the surface of 2 mA and 4 mA treated fibers, and the roughness was reduced with the increase of current. The gullies on the surface after 6 mA treatment were filled and the roughness was slightly improved.

收稿日期: 2015-12-02; 修订日期: 2016-02-02

Received: 2015-12-02; Revised: 2016-02-02

基金项目: 国家自然科学基金项目(61471364); 中央高校基本科研业务费(3122014K014)

Fund: Supported by the National Natural Science Foundation of China (61471364) and the Fundamental Research Funds for the Central Universities (3122014K014)

作者简介: 王志平(1963—),男,教授,博士,研究方向为航空材料加工与测试。

Biography: WANG Zhi-ping(1963—), Male, Professor, Ph. D., Research focus: processing and testing of aerial material.

With the increase of current, the C content on the surface of carbon fibers also increased, while the content of O showed the opposite trend, the content of C—C decreased slightly, while C—O decreased significantly. **Conclusion** The electric-thermal load showed ablation effect on the sizing agent on the surface of carbon fibers. Unreacted sizing agent remained on the surface of carbon fibers, it also shallowed grooves, reduced roughness. As a result of the high temperature generated by electric heat, the sizing agent's components dropped a lot, with more of fiber's real body exposed, more hydroxy group converted into carbonyl and carboxyl, while the surface activity of the fiber was slightly enhanced.

KEY WORDS: carbon fiber; roughness; electric-thermal damage; surface's physical and chemical properties

碳纤维作为一种新型材料,具有质量轻、密度小、强度高、模量高、耐高温、化学稳定性好等优良性能,因此碳纤维有着很广的应用领域^[1]。同时,碳纤维还具有导电、导热性能,导电机理主要取决于非定域 π 电子。碳纤维作为电热元件,在欧洲一些国家应用普遍,如工业装置的加热器、冬季汽车行驶加热器、多种加热电器以及取暖保健用品等^[2]。碳纤维作为增强材料更多地应用在复合材料中,然而复合材料在应用过程中暴露在多种复杂环境中,会受到机械^[3]和电热^[4-6]等多种损伤的威胁。特别是应用在民用飞机上的碳纤维复合材料,前人已经对复合材料结构的损伤机制进行了多方面的研究,例如机械损伤和湿热老化^[7]等,并且已经取得了一定的成果并形成了规范。但是,碳纤维复合材料电热损伤的研究近几年才逐渐受到重视,目前仍在初步探索阶段。

碳纤维表面的物化性质对纤维的强度、浸润性、表面处理、纤维与基体树脂的粘结性以及纤维的应用范围都有着重要的影响^[8-9]。碳纤维的表面状态与碳纤维复合材料的性能密切相关,因此研究电热处理后的碳纤维单丝的物理性质和化学性质可以作为碳纤维复合材料电热损伤性能变化的理论基础。

本文初步研究碳纤维单丝低强度电流(毫安级)的实验方法,对电流处理后的碳纤维表面采用扫描电镜、原子力显微镜及X光电子能谱等手段进行检测分析,探讨电热载荷对碳纤维表面物化性质的影响。

1 实验

1.1 材料与测试仪器

纤维:T300型聚丙烯腈基(PAN基)碳纤维束3K,由日本东丽公司提供。

药品:导电银胶,美国EPO-TEK公司。

测试仪器:keysight B2901A精密电源/测量单元;Hlitacht SU1510扫描电子显微镜;Mutimode Nanoscope IV型原子力显微镜;PHI5000 VersaProbe型X光电子能谱仪。

1.2 试件制备

1.2.1 碳纤维通电试样

剪取长度合适的碳纤维束丝,平放在干净的离型纸上进行分取单丝操作,在放置纤维端部的位置两端粘结铜片,然后将纤维两端采用导电银胶固定在铜导线上,如图1所示。由于对束丝直接通电存在部分单丝不导通的情况,且实验分散性因素多,所以选用单丝通电多组后进行测试。

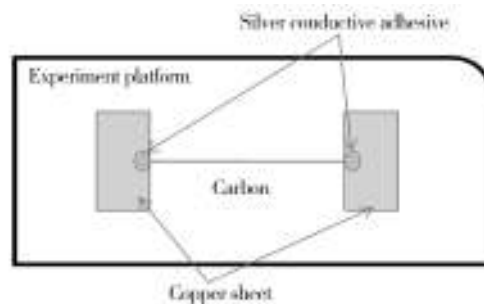


图1 碳纤维通电试样

Fig. 1 Carbon fiber specimen with current treatment

1.2.2 电热损伤实验

将制备好的单丝试样固定在实验台上,用keysight B2901A精密电源对试样进行直流恒流供电。施加电流载荷分别为0、2、4、6 mA,通电1 h。碳纤维由于在纤维长度方向具有热收缩效应^[10],而且在生产过程中有很多缺陷,当通6 mA以上的电流时,碳纤维发生断裂,无法进行实验,故选用这样的电流制度对纤维进行通电。

1.3 测试与表征

1.3.1 扫描电镜

采用Hlitacht SU1510型扫描电子显微镜(SEM)观察通电处理前后碳纤维的表面形貌。测试条件:加速电压20 kV;用双面胶将多根纤维粘在凸型台上;为增加导电性对纤维喷金后进行测试。

1.3.2 原子力显微镜

采用美国VEECO公司的Mutimode Nanoscope IV

多功能扫描探针显微镜系统,针尖为 Budget Sensors 公司提供的 Silicon AFM Probe,弹性系数为 40 N/m,共振频率是 300 kHz 左右。将 10 mm×10 mm 的双面胶粘在一个样品台表面,把相同电流载荷处理过的碳纤维单丝轻轻吸附在双面胶上。采用轻敲模式进针,根据软件自带的计算粗糙度的工具进行计算,得出可以表征粗糙度的数值 R_a 、 R_q 等。

1.3.3 光电子能谱

采用日本 Ulvac-Phi 公司的 PHI5000VersaProbe 型 X 射线光电子能谱仪,对碳纤维表面进行表面化学结构的分析。测试时将碳纤维均匀平整地铺在样品台上。仪器通过 X 射线光束照射纤维表面,并收集从其表面放射的光电子光谱,来提供表面化学信息。首先进行宽谱扫描,然后对 C 峰、O 峰、N 峰和 Si 峰分别进行高精度窄谱扫描,用以确定碳纤维表面元素含量、所含有有机官能团及其数量。

2 结果与讨论

2.1 碳纤维表面形貌分析

图 2 为碳纤维单丝经过不同电流强度处理后的 SEM 照片。由图 2 可以明显看出:碳纤维表面有深浅

不一的凹槽,这些凹槽有利于纤维与基体在界面形成较强的机械啮合作用,有利于提高碳纤维复合材料的层间剪切强度^[11]。同时表面还存有少量的颗粒状杂质,应该是在实验过程和试样转移过程中沾染的杂质。由图 2a 可看出未处理的 T300 碳纤维表面有明显的凹槽,随着电流增大,纤维表面凹槽的深度逐渐变浅,通过 4 mA 处理的纤维表面尤为明显;由图 2b、c 可以看出纤维表面的上浆剂由于电流的加载出现了表面浆料的分裂现象;由图 2d 可以推测,上浆剂由于电流加载形成的高温而发生分裂分解,而未反应掉的物质残留在纤维表面,随着温度的升高,未被反应掉的上浆剂成分与纤维本体表面的缺陷融合在一起,并填充凹槽,形成了宽大的沟壑,即图 2d 中纤维表面的形貌特征。

2.2 碳纤维表面粗糙度分析

经不同电流强度处理的碳纤维表面形貌的 AFM 图如图 3 所示。从图 3 可以看出未经处理过的碳纤维表面有许多不同高度的、清晰而尖锐的沟壑,而通过高电流处理的碳纤维表面明显变光滑,沟壑数量减少且变宽。

通过 AFM 自带软件对纤维表面的图像进行分析得到纤维表面的粗糙度,如表 1 所示,可以看出,随着

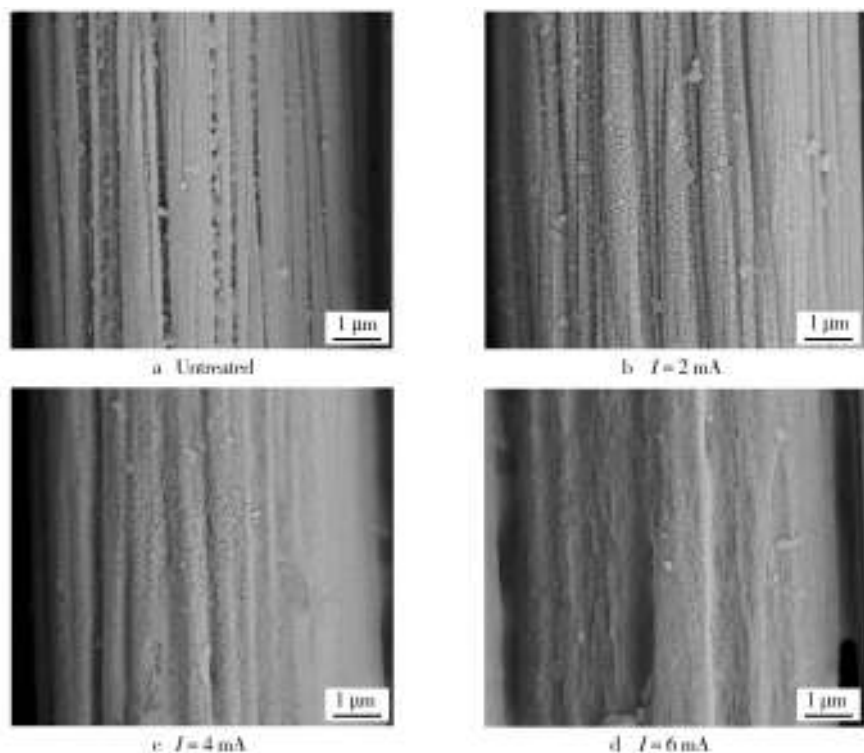


图 2 经不同电流处理后碳纤维的表面形貌图

Fig. 2 SEM images of carbon fiber's surface with different current treatment

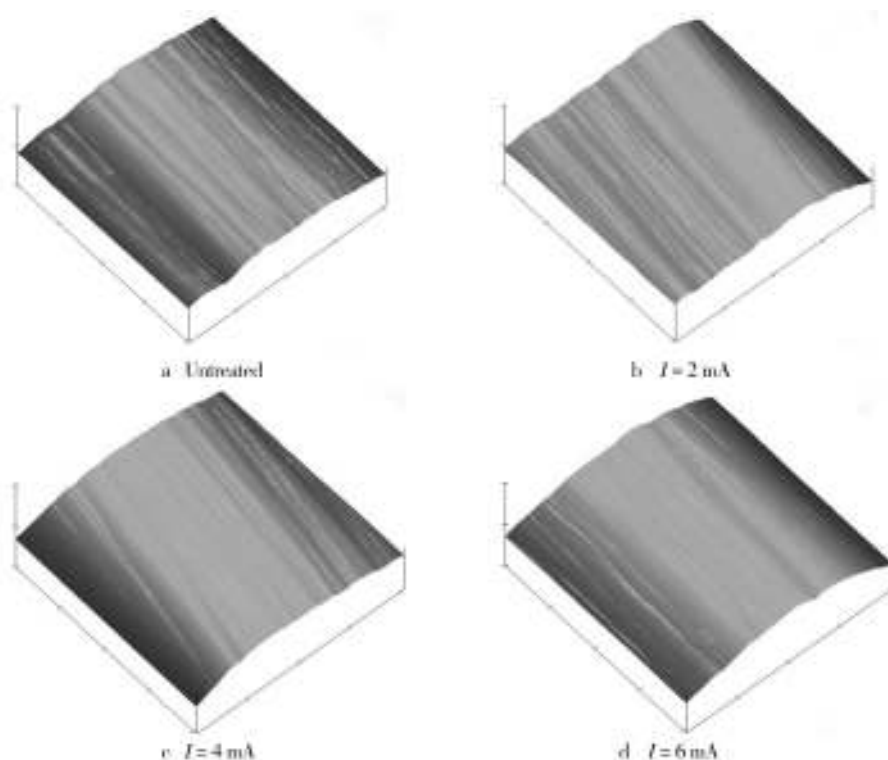


图3 国产碳纤维和T300表面AFM形貌图

Fig. 3 AFM images of the surface of domestic carbon fiber and T300

电流的增大,纤维表面的粗糙度大致呈现逐渐减小的趋势,只有在电流为6 mA的时候粗糙度稍有增大。与扫描电镜观察的结果相对比,电流强度为6 mA时,表面虽然溶解了部分上浆剂填充了凹槽,但也使得纤维表面的沟壑变宽大,所以粗糙度有所上升。表1中 R_a 为算术平均面粗糙度, R_q 为均方根面粗糙度。

表1 不同电流强度处理的碳纤维表面的粗糙度

Tab.1 Roughness of carbon fiber surface after different current treatment

Carbon fiber	Untreated	2 mA	4 mA	6 mA
R_a	214.95	195.83	103.31	118.55
R_q	249.82	226.73	131.14	140.29

2.3 碳纤维表面化学成分分析

经过不同电流强度处理的碳纤维的表面元素的XPS扫描宽谱以及C元素窄谱如图4所示,相应元素的质量分数随电流强度的变化见表2。通过图4a中的峰值可判断纤维表面主要有C、O、N、Si四种元素,随着电流的加大,C含量明显增加,O降低,N和Si稍有减少,可推测电热对纤维表面的损伤使得表面浆料部分挥发或者重溶,导致更多的纤维本体暴露出来。

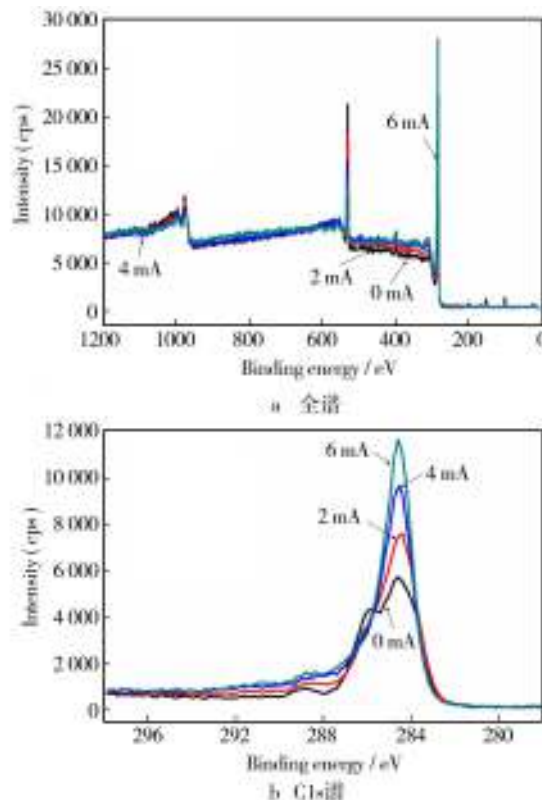


图4 不同电流强度处理的碳纤维表面XPS谱图

Fig. 4 Survey spectra and C1s spectra of carbon fiber with different current treatment

表2 不同电流强度处理的碳纤维表面元素的质量分数

Tab. 2 Change of the relative mass fraction of the elements on the surface of carbon fiber with different current treatment

Current intensity/mA	%			
	C	O	N	Si
0	74.06	18.63	3.68	2.76
2	76.37	15.93	3.59	1.20
4	81.84	13.72	3.53	0.75
6	86.99	9.63	2.70	0.59

对 C1s 窄峰进行分峰处理后,计算各个官能团的含量和纤维表面的活性比(即活性基团与惰性基团的原子数分数之比)^[12—14]。如图 5 和表 3 中所示,随着电流的增大,纤维表面的 C—C 键的原子数分数变化不大,而 C—O 键的呈现逐渐减小的趋势,说明羟基更多地氧化成羰基和羧基。可看出电热使得碳纤维表面的一小部分 C 元素氧化成了含氧基团,纤维表面的活性稍有变强,含氧官能团的种类和数量增多,并不像去除浆料的纤维表面具有惰性,这些活性官能团能够改善基体树脂对碳纤维表面的浸润性能^[15—17]。

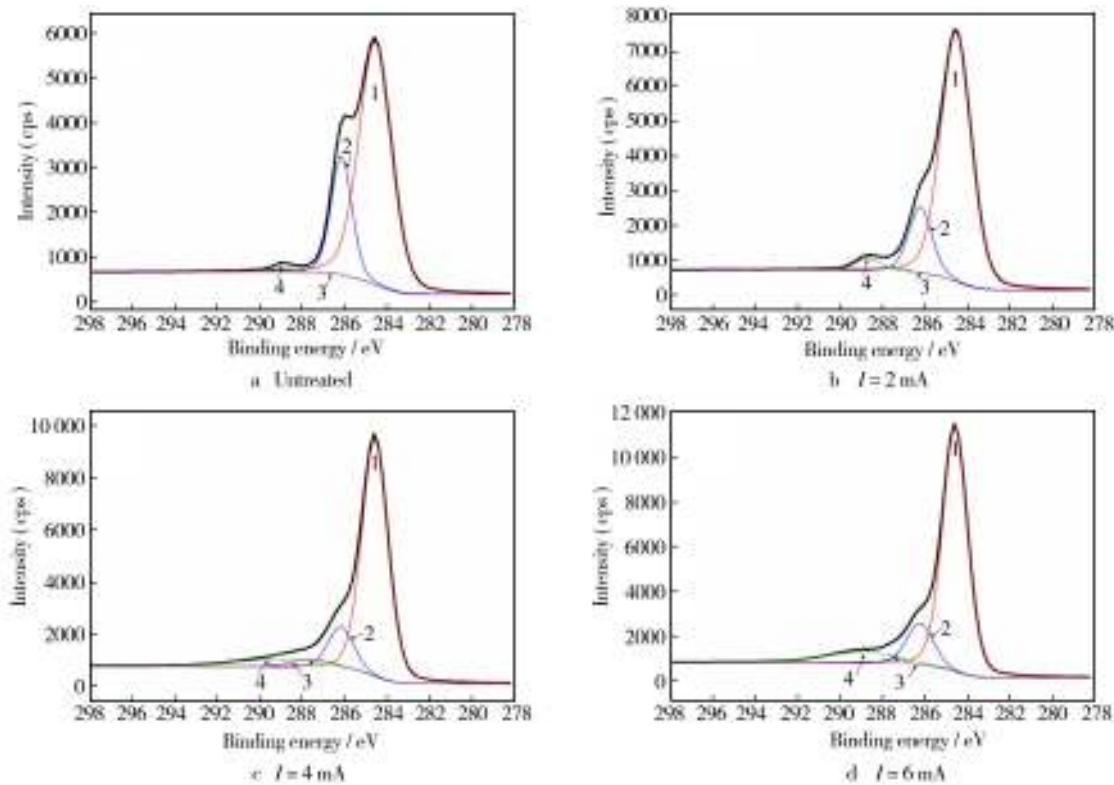


图5 碳纤维表面 C1s 谱分峰谱图

Fig. 5 C1s spectra with fitted peaks of carbon fiber with different current treatment

表3 碳纤维表面官能团与电流强度之间的关系

Tab. 3 Relationship between the contents of function groups and different current treatment of carbon fiber

Current intensity/mA	C—C (at.)/%	C—O (at.)/%	C=O (at.)/%	O=C—O (at.)/%	活性比
0	76.54	22.42	0	1.04	0.299
2	75.99	18.08	0.91	5.02	0.316
4	75.74	14.70	1.66	8.00	0.320
6	74.01	12.17	1.36	9.93	0.352

3 结论

- 1) 扫描电镜和原子力显微镜实验结果表明,随着电流强度的增加,纤维表面凹槽的深度逐渐变浅,表面浆料出现了明显的分裂现象,可推测随着温度的升高,未被电热反应掉的上浆剂成分与纤维本体表面的缺陷融合在一起,并填充部分凹槽,从而导致纤维表面的粗糙度呈逐渐变小的趋势,6 mA 电流处理的纤维表面由于沟壑变宽大使得粗糙度有所升高。
- 2) 碳纤维表面主要有 C、O、N、Si 四种元素,随着

电流的加大,C含量明显增加,而O含量降低。由官能团的相对含量可得知,纤维表面的羟基更多地氧化成了羰基和羧基;纤维表面的活性稍有增强,含氧官能团的种类和数量增多,这些活性官能团能够改善碳纤维表面的浸润性能。

3) 电热载荷对碳纤维表面形貌的影响主要是使得表面部分浆料发生分裂分解,并填充了凹槽,导致粗糙度降低,同时出现了大而宽的沟壑;电热载荷可以改善纤维表面的活性,使得含氧官能团增多。两者都会影响基体树脂对碳纤维表面的浸润性能,哪种现象占主导,还需进一步研究。

参考文献

- [1] 贺福. 碳纤维的电热性能及其应用[J]. 化工新型材料, 2005, 33(6): 7.
HE Fu. The Electrothermal Property and Application of Carbon Fiber[J]. New Chemical Materials, 2005, 33(6): 7.
- [2] 殷祥刚, 黄机质, 王会, 等. 碳纤维经不同温度处理后的力学性能分析[J]. 产业用纺织品, 2015(4): 17—19.
YIN Xiang-gang, HUANG Ji-zhi, WANG Hui, et al. Analysis of Mechanical Properties of Carbon Fiber Treated by Different Temperature[J]. Technical Textiles, 2015(4): 17—19.
- [3] CUI Hai-po, WEN Wei-dong, CUI Hai-tao. An Integrated Method for Predicting Damage and Residual Tensile Strength of Composite Laminates under Low Velocity Impact[J]. Computers & Structures, 2009, 87(7/8): 456—466.
- [4] ZHUPANSKA O I, SIERAKOWSKI R L. Effects of an Electromagnetic Field on the Mechanical Response of Composites[J]. Computational Materials Science, 2007, 41(5): 633—652.
- [5] KAWAKAMI H, FERABOLI P. Lightning Strike Damage Resistance and Tolerance of Scarf-repaired Mesh-protected Carbon Fiber Composites [J]. Composites: Part A, 2011, 42(9): 1247—1262.
- [6] MARCO G, MARIE C L F, GRANDIDIER J C. Development of Experimental and Modelling Tools for the Characterization of the Thermal-electro-mechanical[J]. Mecanique & Industries, 2011, 12: 87—101.
- [7] KENNETH, BOWLES, et al. Long-term Isothermal Aging Effects on Carbon Fabric-reinforced PMR-15 Composites; Compression Strength [R]. USA: NASA Technical Memorandum, 1995.
- [8] 汪晓峰, 倪如青, 刘强. 高性能聚丙烯腈基原丝的制备[J]. 合成纤维, 2000, 3(4): 23—27.
WANG Xiao-feng, NI Ru-qing, LIU Qiang. The Preparation of High-performance Polyacrylonitrile Precursor [J]. Synthetic Fibre, 2000, 3(4): 23—27.
- [9] 王晓坡. T700 级碳纤维表面特征评价及其复合材料界面性能研究[D]. 哈尔滨: 哈尔滨工业大学, 2010.
WANG Xiao-po. Characterization of the Surface Properties of the t-700 Carbon Fiber and Study of the Interface Properties of the Fiber Reinforced Composite [D]. Harbin: Harbin Institute of Technology, 2010.
- [10] GUO Jin-li, LI Ming-wei, CHENG Min, et al. Effect of pH Value on the Growth of the (100) Face of ADP Crystal [J]. Journal of Functional Materials, 2010, 41(11): 1883—1887.
- [11] 龚伟明. 高模量碳纤维表面结构及其与 TED-85 界面性能的研究[D]. 哈尔滨: 哈尔滨工业大学, 2010.
GONG Wei-ming. Study on Surface Structure of High-modulus Carbon Fiber and Interfacial Properties of HM-CF/TDE-85 [D]. Harbin: Harbin Institute of Technology, 2010.
- [12] 武海生, 孙志杰, 贾晶晶, 等. 高性能有机纤维单丝复合体系界面粘结性能实验研究[J]. 复合材料学报, 2010, 8(4): 63—67.
WU Hai-sheng, SUN Zhi-jie, JIA Jing-jing, et al. Experimental Study on the Interfacial Bonding Properties of High-performance Organic Fibers in Single Fiber Fragmentation Test [J]. Acta Materiae Composite Sinica, 2010, 8(4): 63—67.
- [13] 宁亮. 中间相沥青基碳纤维的制备及其表面处理的研究[D]. 北京: 北京化工大学, 2009.
NING Liang. Study on Surface Treatment and Composites of Mesophase Pitch-based Carbon Fiber [D]. Beijing: Beijing University of Chemical Technology, 2009.
- [14] 彭佳, 胡陈果. 电化学氧化对碳纤维表面电化学性质的影响[J]. 表面技术, 2008, 37(4): 18—20.
PENG Jia, HU Chen-guo. Effect of Electrochemistry Oxidation on Surface Characteristics of Carbon Fibers [J]. Surface Technology, 2008, 37(4): 18—20.
- [15] SEVERINI F, FORMARO L, PEGORARO M, et al. Chemical Modification of Carbon Fiber Surfaces [J]. Carbon, 2002, 40(5): 735—741.
- [16] DILSIZ N, WIGHTMAN J P. Surface Analysis of Unsized and Sized Carbon Fibers [J]. Carbon, 1999, 37(7): 1105—1114.
- [17] 张焕侠, 李炜, 罗永康. 碳纤维上浆工艺及其对碳纤维性能的影响研究[J]. 玻璃钢/复合材料, 2011(3): 48—51.
ZHANG Huan-xia, LI Wei, LUO Yong-kang. Study on the Sizing Process of Carbon Fiber and Its Effect on the Properties of Carbon Fiber [J]. Fiber Reinforced Plastics/Composites, 2011(3): 48—51.