

扫描隧道显微镜对粘胶基碳纤维表面微观结构的研究

胡 扬 潘 鼎

(东华大学纤维材料改性国家重点实验室 上海 200051)

敖 明

(航天材料及工艺研究所 北京 100076)

文 摘 用扫描隧道显微镜 (STM) 对粘胶基碳纤维 (RCF) 表面的微观结构进行了研究,首次获得了原子级的 RCF 图像。对其原子间距作了精确地量化,并且尝试着将所得到的图像与高定向降解石墨 (HOPG) 相比较,以期对 RCF 的微观结构有更深入的了解。在原子级尺度上,发现了原子排列并不规则的石墨状结构;二维视图量化结果表明:相邻原子间距为 0.142 nm,最近六圆环中心的距离是 0.253 nm。

关键词 扫描隧道显微镜,粘胶基碳纤维,表面微观结构

Microstructure Study of Rayon-based Carbon Fiber Surfaces by Scanning Tunneling Microscope

Hu Yang Pan Ding

(State Key Laboratory for Modification of Chemical Fibers and Polymer Materials, Donghua University Shanghai 200051)

Ao Ming

(Aerospace Research Institute of Materials and Processing Technology Beijing 100076)

Abstract This work is an attempt to investigate the surface microstructure of rayon-based carbon fibers (RCF) with the help of scanning tunneling microscope (STM), which is still lacking. Remarkable results are obtained at atomic resolution scales. Graphite-like structure on the surface of RCF examined has been observed for the first time. According to the data in the 2D image, the distance between two adjacent carbon atom is 0.142 nm, while the distance between the closest center of hexagonal carbon ring is 0.253 nm, revealing the carbon hexagon structure is deformed.

Key words STM, RCF, Surface microstructure

1 前言

粘胶基碳纤维 (RCF) 是最早工业化生产的碳纤维,除了碳纤维所具有的一般特性 (如高强高模等) 外,它具有隔热性能优良、密度小、柔软性好、纯度高、断裂伸长大、易于活化等一系列的性能,尤其是

RCF 的碱金属含量低等特性更为耐烧蚀材料所青睐。然而,由于各种原因所引起的在 RCF 中存在的大量缺陷 (如裂纹、孔洞等),严重抑制了它的抗拉强度,使其远远小于理论值,在性能上无法与沥青基和 PAN 基碳纤维相竞争。

收稿日期:2001-10-26;修回日期:2001-12-17

胡扬,1979 年出生,硕士研究生,主要从事碳纤维的研究工作

碳纤维的表面结构对其性能及在复合材料中的结合状况有极其重要的作用,但对这种结构的研究受到测试工具发展水平的严重阻碍。传统的结构分析方法,如透射电子显微镜(TEM)、扫描电子显微镜(SEM)、场离子显微镜(FIM)等,在应用中都会存在局限性,不能清晰地探测到碳纤维表面及其内部真实细微结构^[1,2]。1982年,IBM公司苏黎世实验室的葛·宾尼博士和海·罗雷尔博士及其同事们共同研制成功了世界上第一台新型的表面分析仪器——扫描隧道显微镜(STM)^[3]。由于其原子级分辨能力,已成为碳纤维表面形态研究的强有力工具^[4~6]。

本文是对RCF的首次探索性STM研究,首次获得了原子级的RCF图像,对其原子间距作了精确地量化,并且尝试着将所得到的图像与高定向降解石墨(HOPG)相比较,以期对RCF的微观结构有更深入的了解。

2 实验

所用RCF是以湖北化纤厂生产的棉浆基强力帘子线为原丝,在东华大学碳化线上于1300℃高温下碳化处理得到的。

所用的STM型号为:Multimode Nanoscope a (Digital Instruments of Santa Barbara CA/USA)。所用的探针型号为:NanotipTM from Digital Instruments Inc., Pt(80)/Ir(20), size 0.010 μm × 1/4。

在实验过程中都用恒隧道电流模式,所使用的参数为:凝截点电流0.5 nA ~ 2.0 nA;偏压10 mV ~ 300 mV。

3 结果与讨论

3.1 碳纤维的宏观结构

碳纤维的结构决定于原丝结构和碳化工艺。对有机纤维进行预氧化、碳化等工艺处理,可除去有机纤维中碳以外的元素,形成聚合多环芳香族平面结构。在碳纤维形成过程中,根据原丝的不同,质量损失可达10%~80%,因此必然会形成一些尺寸各异的微小的缺陷。但无论用哪种原料,高模量碳纤维中的碳分子平面总是沿纤维轴平行取向。

现在普遍认为碳纤维是由平行于纤维轴的二维乱层(如图1)^[7]石墨微晶所组成,并且具有两相结构(如晶相和非晶相)和针状微孔。在乱层石墨结构中,石墨层片(碳原子的平面六边形网络结构)仍是最基本的结构单元,一般由数张到数十张层片组成

石墨微晶。由石墨微晶再组成原纤维,其直径为50 nm左右,长度为数百纳米。最后由原纤维组成碳纤维的单丝,直径一般为6 μm ~ 8 μm。原纤维通常呈现弯曲、皱褶、彼此交叉的许多条带组成的结构。而在这些条带结构中,存在着针形孔隙,其宽度为1.6 nm ~ 1.8 nm,长度可达几十纳米,它们大体沿纤维轴平行排列^[8]。本文主要研究RCF在原子级上的表面微观结构。

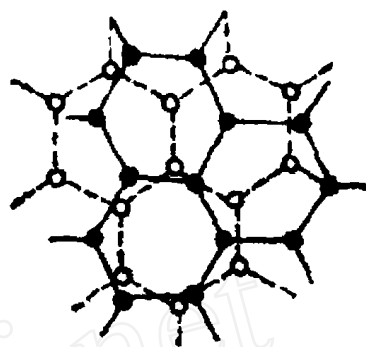


图1 乱层结构示意图

Fig. 1 Schematic of disordered layers

3.2 RCF的原子级微观结构

为了更好地分析所得到的RCF原子级图像,我们将其与HOPG的表面微观结构相比较。HOPG呈层状结构,图2是其表面原子排布示意图^[9]。

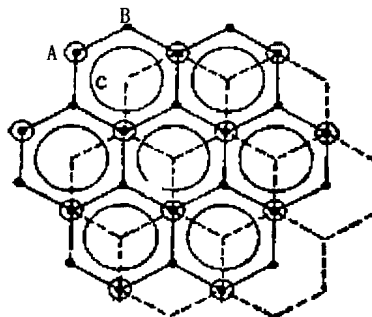


图2 石墨表面A、B、C位示意图

Fig. 2 Schematic of A, B, C spots on graphite surface

图中A位上下两层都有原子,B位只有上层(实线所示)原子,而C位只有下层(虚线所示)原子。在费米能级处石墨表面的电子云分布计算表明,在同一平面上的局部电子云密度按A、B、C位依次降低。在STM显微图像中,A位的实际高度应比C位高0.1 nm,而B位的原子高度比A位原子低0.01 nm。两个相邻的六圆环中心的距离为0.246 nm,而

宇航材料工艺 2002年 第4期

最近的原子间距为 0.142 nm。值得一提的是在 STM 图像上,A 位对应于亮白区域(凸起区域),C 位对应于暗黑区域(凹进区域),而 B 位是介于亮白和暗黑之间的区域。

图 3 是我们用 STM 所得到的 RCF 表面三维原子级图像,其范围为 2 nm × 2 nm,图中 z 轴方向标尺为一格代表 2 nm。我们可以发现其上的碳原子排列不是很规则,高低起伏较大,原子大小也不尽相同。逃逸原子所留下的凹坑非常明显,其中有些凹坑相互连接呈长条状。同时,我们还能找到围绕一 C 位原子(最暗点)的三个 A 位原子(最亮点)和介于它们之间的三个 B 位原子(介于最亮和最暗之间的点),组成一个六圆环结构,但这六圆环并不十分规则即所谓的变形六圆环结构。图 4 底部嵌入的是图 3 的二维俯视图,顶部的曲线表示的是该俯视图上所示直线方向上的原子起伏状况。量化数据表明:1 峰和 2 峰的间距为 0.142 nm,3 峰和 4 峰的间距为 0.253 nm,该值与 1、3 两峰的间距非常相近。

碳纤维是过渡态碳的一种,其乱层石墨结构与石墨晶体有相似之处,即两者的层平面都是由六圆芳环组成;相异之处在于前者的层与层之间碳原子没有规则的固定位置,缺乏三维有序,且层间距比石墨晶体($d_{002} = 0.3354 \text{ nm}$)要大,多在 0.3600 nm ~ 0.3440 nm。如前所述,在三维原子级图像上也能找到这样的六圆环结构单元,只是不太明显。这可能是由于上下层原子的错位和表层原子的逃逸所造成的。显然,按照图 2 所示的结构可以计算得出,图 4 轮廓线上 1 点和 2 点的间距应小于 0.142 nm,而我们所得到的数据却刚好是 0.142 nm;两个相邻最亮点之间(3 点和 4 点)的距离也不应是 0.253 nm,而是 0.246 nm。这一方面表明国产 RCF 已具有石墨化结构,因为其数据与 HOPG 的理论值很相近(在误差范围之内)。还发现在 1 和 2 两点中,1 点比 2 点高出并不大(0.038 nm),远小于 0.1 nm,而与 0.01 nm 很接近,即 2 点很可能是如图 2 所示的 B 点位置,只是与图 2 相比有些错位,但其错位的相对距离应该并不大。在图 4 的底部二维视图上,不难看出,箭头所指的正是一亮点的中心位置,所以实际上我们所得到的数据就是所要测的 RCF 的相邻原子的距离。另一方面,图中原子排布的不均匀性表明:这种结构并不理想,而是一种变形的石墨状结构^[10,11],

表面原子的六圆碳环已经被扭曲,不再是规则的六边形结构。通过提高碳化温度或进行石墨化处理,或许可以增加表面的碳网平面比例,使表面原子排列更加规则有序,并且通过恰当的表面处理,填补表面孔洞,减少表面缺陷,可以使纤维表面更加光滑,从而大幅度提高纤维的抗拉强度,改善纤维与其它基体的粘结性能。这对充分挖掘 RCF 的潜能,拓宽其应用领域有着十分重要的意义。

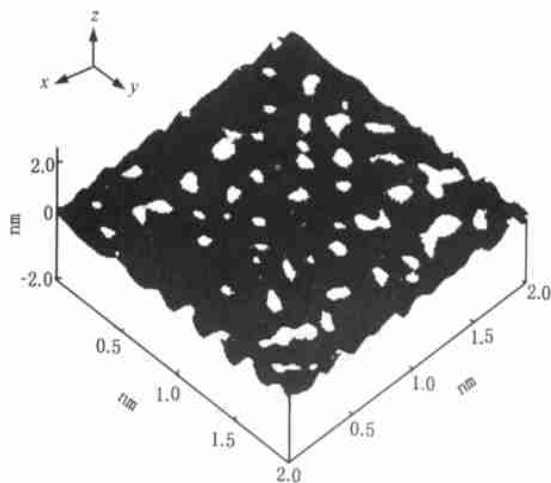


图 3 RCF 表面的三维 STM 图像 2 nm × 2 nm

Fig. 3 STM 3D-micrography of RCF surface

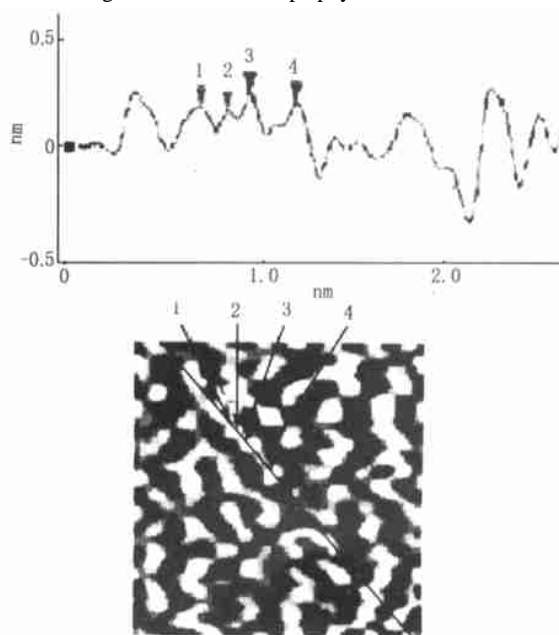


图 4 RCF 表面某一方向上的起伏状况

Fig. 4 Surface profile of RCF in one direction

(下转第 61 页)

又长的外喷油杆为悬臂梁,根部焊缝区和热影响区为受力集中点,工作时在喷油杆根部同时作用着焊接热应力、结构预应力、安装预应力和燃气流的冲击与振动应力等多种应力,这些载荷作用的结果使交变应力的水平较高,局部超出了喷油杆疲劳极限,这是造成外喷油杆疲劳失效的根本原因。另外,喷油杆的焊接质量对疲劳裂纹的萌生也有一定影响。GH1140 属于铁基固溶强化高温合金,该合金焊接时对热裂纹的敏感性是随焊接电流增加而增加的^[3],尤其是采用手工氩弧焊,电流波动较大,稍不注意就容易产生焊缝金属凝固裂纹和热影响区液化裂纹,如果裂纹未穿透表面,表面探伤方法无法检测出裂纹。在故障件的焊缝区和热影响区内部都发现有裂纹,一定程度上证实了喷杆焊接质量的确存在一定问题。由于喷油杆受多种交变载荷的作用,在喷油杆根部焊接薄弱部位(热影响区)就产生疲劳裂纹,最终导致断裂。

5 结论

(1) 加力燃油总管外喷油杆断裂属于机械疲劳断裂。

(2) 疲劳多源起始于喷油杆外壁焊缝与热影响区交汇处。

(3) 外喷油杆疲劳断裂与其疲劳强度储备不足,存在较大结构应力和安装应力有关。

(4) 喷油杆焊接质量对疲劳裂纹的萌生有一定的影响。

6 建议

(1) 有关部门应及早对加力燃油总管系统进行设计改进,提高其喷油杆的疲劳极限。

(2) 改进和完善加力燃油总管的安装工艺和方法,降低安装预应力。

(3) 提高焊接质量并加强内部裂纹的探伤检查。

参考文献

- 1 胡世炎. 机械失效分析手册(修订本). 四川科学技术出版社, 1998:507~508
- 2 张栋等. 机械失效的实用分析. 国防工业出版社, 1997:113~122
- 3 关桥等. 航空制造工程手册:焊接. 航空工业出版社, 1996:88~103

(编辑 任涛)

(上接第 57 页)

4 结论

用 STM 在空气中对 RCF 的表面微观结构进行了观察。首次得到了 RCF 在原子级分辨率上的 STM 表面微观结构图像,发现了变形的六圆环结构和逃逸原子所留下的不同长短的凹坑。二维视图量化结果表明:相邻原子间距为 0.142 nm,最近六圆环中心的距离是 0.253 nm。

虽然,由不同的原丝和不同的碳化工艺所得到的碳纤维,其表面微观结构肯定会有所差异,用 STM 所得到的二维视图量化数据也肯定会有所区别。但本次实验,毕竟为以后系统而深入的研究不同条件下碳纤维表面微观结构的“特征”数据,作了良好的铺垫。

参考文献

- 1 胡天苗等. 碳纤维结构的 STM 观察研究. 真空, 1995; (4):8~13
- 2 时东霞等. 聚丙烯腈基碳纤维的扫描隧道显微镜研究. 材料研究学报, 1997;11(3):305~308
- 3 Binnig G et al. Surface studies by scanning tunneling mi-

croscopy. Phys. Rev. Lett., 1982;49(1):57~61

4 白春礼. 扫描隧道显微镜在表面化学中的应用. 大学化学, 1989;4(3):1~4

5 白春礼. 扫描隧道显微学研究新进展. 物理, 1991;20(3):132~135

6 姚骏恩等. 一种原子分辨率扫描隧道显微镜. 电子显微学报, 1988;1:48~54

7 王茂章, 贺福. 碳纤维的制造、性质及其应用. 科学出版社, 1984:261~265

8 王善元, 张汝光等. 纤维增强复合材料. 中国纺织大学出版社, 1998:40~43

9 黄桂珍等. 石墨晶体的高分辨扫描隧道显微象. 化学通报, 1988;(10):38

10 Donnet J-B et al. Study of carbon fiber surfaces by scanning tunneling microscopy, Part , carbon fibers from different precursors and after various heat treatment temperatures. Carbon, 1992; 30(5):787~796

11 Donnet J B et al. Study of carbon fiber surfaces by scanning tunneling microscopy, Part , PAN-based high strength carbon fibers. Carbon, 1993;31(1):7~12

(编辑 马晓艳)