

M40J 和 T300 碳纤维的微结构

孙银洁 胡胜泊 李秀涛

(航天材料及工艺研究所先进功能复合材料技术国防科技重点实验室,北京 100076)

摘 要 利用 SEM、TEM、XPS、XRD、Raman 和元素分析仪分析了 M40J 和 T300 的表面化学、物理及微观结构特征。研究发现:M40J 含碳量高于 T300 纤维,而含氮量低于 T300 纤维,且表面活性基团比 T300 纤维低;M40J 和 T300 碳纤维表面具有大量沟槽,前者相对长而浅,后者相对短而深;T300 纤维端面皮芯结构明显,而 M40J 端面结构较均匀;M40J 的微晶结构及取向性优于 T300 碳纤维。

关键词 M40J 碳纤维,微观结构,化学特征,物理特征

Structure and Properties of M40J and T300 Carbon Fibers

Sun Yinjie Hu Shengbo Li Xiutao

(National Key Defense Laboratory of Advanced Functional Composite Materials, Aerospace Research Institute of Materials & Processing Technology, Beijing 100076)

Abstract Microstructures and surface chemical and physical characters of M40J and T300 carbon fibers were investigated by scanning electron microscopy, transmission electron microscope, X-ray photoelectron spectroscopy, X-ray Diffraction, Raman spectroscopy and elemental analysis. Results show that M40J fiber has a higher carbon content, less nitrogen and less surface active component in comparison with T300 fiber. The surface of M40J and T300 carbon fibers has many grooves, longer and shallower for M40J, shorter and deeper for T300. T300 carbon fiber shows an obvious sheath-core structure, while M40J shows homogeneous structures. The crystallite structure and orientation of M40J carbon fiber is better in comparison with T300 carbon fibers.

Key words M40J carbon fiber, Microstructures, Chemical properties, Physical properties

1 前言

PAN 基碳纤维具有高比强度、高比模量、耐高温、耐腐蚀、导电导热性好、热胀系数小等一系列优异性能,是高技术领域不可缺少的原材料,被广泛应用于航空航天、国防等军事领域以及高级体育用品、医疗器械等民用领域^[1~4]。

高模量碳纤维具有比 T300 碳纤维更高的强度和模量,是碳纤维系列中的重要品种。目前,随着科学技术的发展,在先进飞行器、核聚变反应堆、电子工业等所需的耐烧蚀、抗化学溅射、高导热材料方面,对高模量碳纤维的需求更为迫切,应用领域不断扩大^[5~8],因此,对于高模碳纤维表面化学、物理特征、微观结构及其性能的研究,将有助于高模碳纤维在复合材料中的使用及推广。

本文采用 SEM、TEM、XPS、XRD、Raman、元素分析

等微观手段对 M40J 高模纤维与 T300 碳纤维的结构及性能进行分析,对比 M40J 与 T300 的差异性,为 M40J 高模纤维在复合材料中的应用提供技术基础。

2 试验

2.1 原材料

PAN 基碳纤维,日本东丽公司生产,牌号为 T300-3K 和 M40J-6K,以下简称 T300 和 M40J。

2.2 分析表征

碳纤维表面及端面形貌采用英国 CamScan 公司 Appolo 300 型热场发射扫描电子显微镜进行表征,加速电压 15 kV,碳纤维的晶体结构采用荷兰 FEI 公司 G2F20S-TWIN 高分辨透射电子显微镜进行分析。XRD 分析在德国布鲁克 D8 高温 X 射线衍射仪上进行,采用 CuK α 辐射($\lambda=0.15418$ nm),管压 40 kV,管流 80 mA,仪器用硅进行校正,测试时将纤维平行一排

收稿日期:2009-09-20;修回日期:2009-12-26

作者简介:孙银洁,1975 年出生,博士,高级工程师,主要从事复合材料微观结构的研究。E-mail:sunyinjie@iccas.ac.cn

固定在纤维附件上采用对称透射几何安排进行纤维衍射。

Raman 散射在 Renishaw 公司的 RM1000 型光谱仪上进行测定,室温、氮气保护,以 514.5 nm Ar 激光为激发源,光谱仪连接 Olympus 显微镜,采用反向散射于 50 倍镜头下测量,测量前利用硅晶片对光谱仪进行校正,连续扫描,输出功率 4 mW,积分时间 30 s,激光在样品表面的直径为 1 μm ,仪器分辨率为 1.6/cm,曲线的拟合利用 Origin7.5PFM。

碳纤维的表面化学特征用德国 Elementar 公司 Vario EL III 型元素分析仪进行表征,用热电-VG 公司生产的 K-Alpha 型 X 射线光电子能谱(XPS)来获取碳纤维表面纳米深度范围内的元素及其结合状态。

3 结果与讨论

M40J 和 T300 的性能数据见表 1,可看出,M40J 的强度和模量比 T300 高约 25%和 60%,而断裂应变比 T300 低 20%,密度略高于 T300。

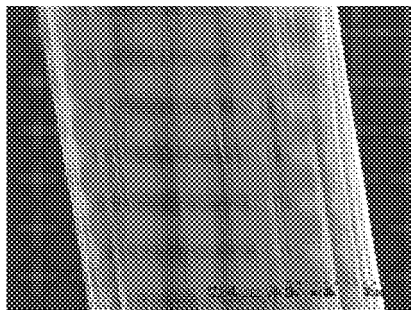
表 1 M40J 和 T300 的性能数据

Tab. 1 Properties of M40J and T300 carbon fibers

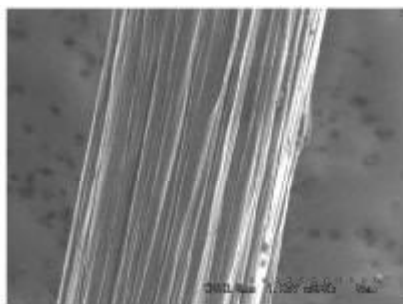
碳纤维	拉伸强度 /GPa	拉伸模量 /GPa	断裂应变 /%	密度 /g·cm ⁻³	直径 / μm
M40J	4.41	377	1.2	1.77	5
T300	3.53	230	1.5	1.76	7

3.1 SEM 与 TEM 分析

T300 与 M40J 的微观形貌见图 1~图 2。



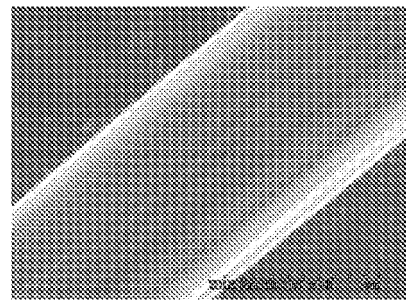
(a) 除胶前



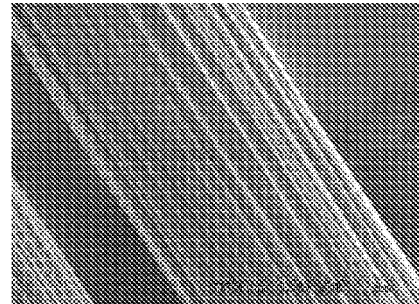
(b) 除胶后

图 1 T300 表面的微观形貌

Fig. 1 Surface images of T300 carbon fibers



(a) 除胶前



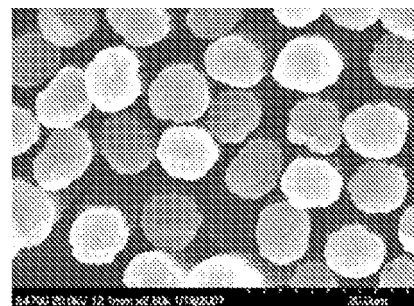
(b) 除胶后

图 2 M40J 表面的微观形貌

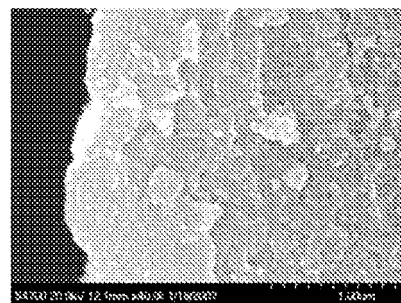
Fig. 2 Surface images of M40J carbon fibers

可看出,两种纤维的表面均有一些沟槽,T300 表面沟槽的深度大于 M40J 的,且呈现短而深的特点,而 M40J 的表面沟槽相对长而浅。

采用液氮冷却脆断法制备的 T300 与 M40J 的端面结构见图 3、图 4。



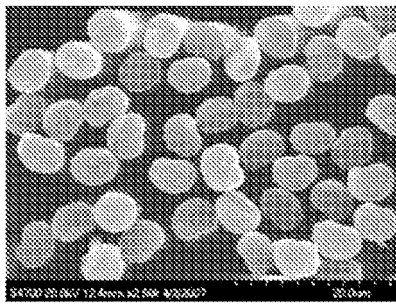
(a) 纤维断面



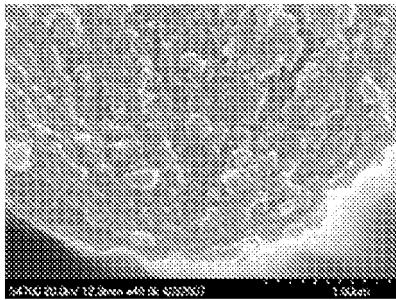
(b) 局部放大

图 3 T300 端面微观形貌

Fig. 3 SEM images of cross section of T300 carbon fibers



(a) 纤维断面



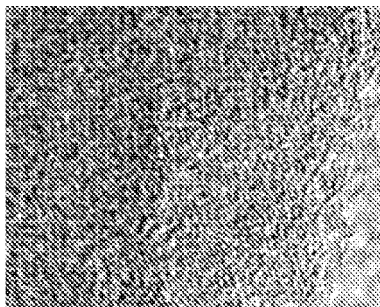
(b) 局部放大

图4 M40J 端面微观形貌

Fig.4 SEM images of cross section of M40J carbon fibers

可发现,两种纤维断面形状均较规整,纤维晶粒细密均匀,无裂纹、孔洞,T300 近圆,而 M40J 则部分呈现肾型。T300 存在明显的皮芯结构,M40J 径向结构比较均匀,皮芯结构不明显,这也从一个方面揭示了 M40J 比 T300 力学性能高的原因。

图 5 和图 6 为 T300 和 M40J 的透射电子显微镜的晶格像和选区电子衍射图。



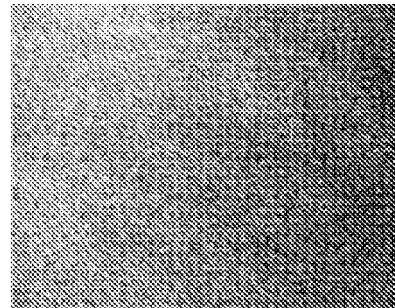
(a) TEM 晶格像



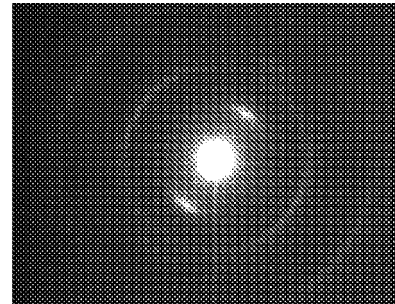
(b) SAD 衍射图

图 5 T300 的 TEM 晶格像及其 SAD 衍射图

Fig.5 HRTEM micrographs and SAD of T300 fibers



(a) TEM 晶格像



(b) SAD 衍射图

图 6 M40J 的 TEM 晶格像及其 SAD 衍射图

Fig.6 HRTEM micrographs and SAD of M40J fibers

可以看到石墨层晶格条纹,M40J 的晶格条纹短而且晶面间距大,碳层的发育良好,形成了长达十几纳米碳层结构,且碳层间排列一致,取向性好,选区电子衍射图上出现了明显的“月牙”形衍射弧,说明 M40J 具有很好的碳微晶结构。T300 碳纤维的晶格条纹短而小,晶格排列未形成明显的沿纤维轴的条带结构,但其取向性亦基本一致,总体还是沿纤维轴向排列的,这亦从微晶角度表明了 M40J 纤维力学性能较高的原因。

3.2 XPS 与元素分析

图 7 为典型碳纤维样品表面除胶后的 XPS 谱图,为定量研究样品中碳元素的化学结合状态,对其 XPS 的 C1s 谱图进行了分峰处理。图 8 所示为 M40J 和 T300 样品的 XPS C1s 分峰谱图,其中 C1、C2、C3 及 C4 分别归属于 C—C、C—OH/C≡N/C—O—C、C=O/O—C—O 及 C—OOH/C—OOR。

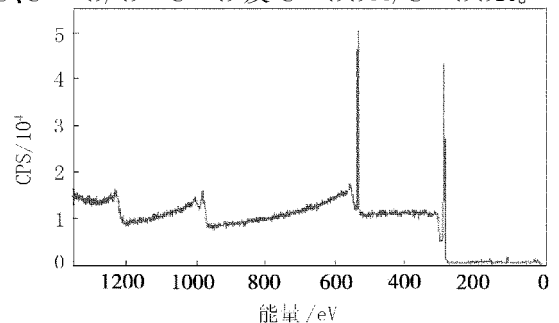
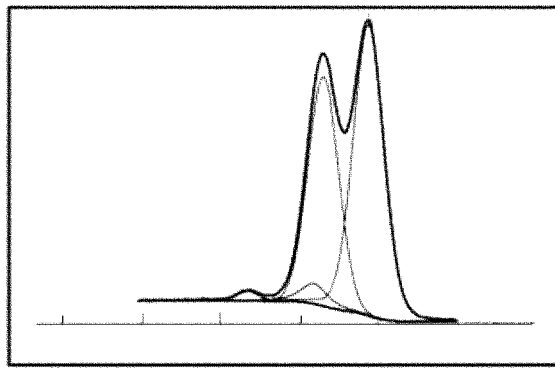
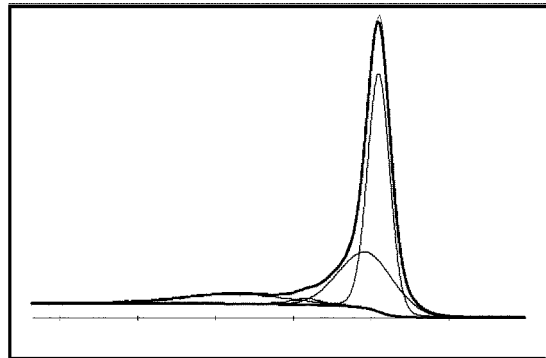


图 7 碳纤维表面 XPS 全扫描谱图

Fig.7 XPS images of carbon fibers



(a) T300



(b) M40J

图8 T300与M40J的C1s解析谱图

Fig.8 XPS results of M40J and T300 carbon fibers

M40J和T300的XPS结果见表2,可看出,碳纤维表面的官能团主要为羟基、羰基,两种碳纤维的表面成分有所差异,其活性碳原子比例分别为0.540和0.204,可见,M40J的表面活性比T300低,这在一定程度上影响着纤维与基体的界面结合状况,进而影响复合材料的宏观性能。

表2 M40J和T300表面C1s解析结果

Tab.2 XPS results of surface of M40J and T300 carbon fibers

碳纤维	C—C	C—OH或 C—O—C	C=O	O—C=O	活性碳原子比例
T300	0.461	0.283	0.154	0.102	0.540
M40J	0.796	0.112	—	0.092	0.204

表3为M40J和T300表面除胶后的元素分析结果,可看出,两种纤维的主要化学成分为碳(质量分数为99.12%和93.68%)和氮(质量分数为0.074%和5.964%);另有少量氢和氧,未发现硫元素。相比而言,M40J的含碳量明显高于T300,而氮含量明显低于T300。M40J和T300中氢的质量分数分别为0.03%和0.286%。可见,M40J主要为碳元素,仅含有少量的氮、氢元素,而T300中的氮、氢含量相对较高些。亦可推断出M40J的最终热处理温度较高,大于2000℃,微观结构比较稳定,这有利于后续C/C材料复合过程中纤维强度的保持率和利用率。

表3 M40J和T300的元素分析

Tab.3 Elemental analysis results of M40J and

碳纤维	T300 carbon fibers		%(质量分数)
	C	N	
M40J	99.12	0.074	0.030
T300	93.68	5.964	0.286

3.3 XRD与Raman分析

图9为M40J和T300的XRD的谱图,可看出,M40J的衍射峰尖锐、强度较高且半峰宽较小,分别在 $2\theta=25.70^\circ$ 、 25.92° 、 25.82° 处有较强衍射峰,属于(002)晶面,且002晶面衍射峰都比较窄,无弥散背景峰出现,表明没有出现乱层堆叠紊乱现象,而T300衍射强度明显较弱,002晶面衍射峰比较宽,出现较强弥散背景峰,表明在T300中出现了较为严重的乱层堆叠紊乱现象,峰宽也较大。根据XRD测试所计算的纤维晶格参数如表4所示。碳纤维的石墨化程度可用石墨微晶层间距(d_{002})来进行衡量,层间距愈小,石墨化程度愈高。其中,理想石墨晶体的层间距为0.3354 nm,无序乱层碳所假设的层间距为0.3440 nm,从表4可以看出:M40J的 d_{002} 比T300小,而微晶的尺寸 L_n 和 L_c 均比T300大,同时,从纤维中石墨微晶的平均堆砌层数(L_c/d_{002})来看,M40J要比T300大,说明与T300相比,M40J具有较高的石墨化程度、较大微晶尺寸,微晶发育比较完善,活性点相对较少,这将对后期材料复合中纤维、基体的界面状况产生较大的影响。

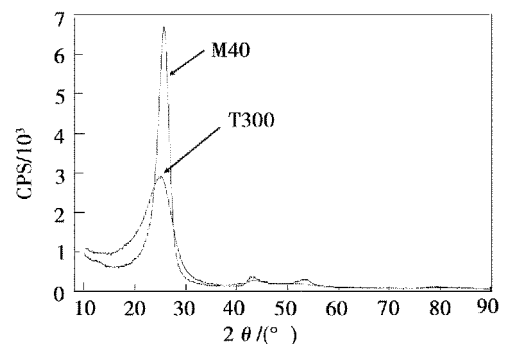


图9 T300与M40J的XRD谱图

Fig.9 XRD of M40J and T300 carbon fibers

表4 M40J和T300的微晶结构参数

Tab.4 Structure parameters of M40J and T300 carbon fibers

类别	d_{002}/nm	L_c/nm	L_n/nm	L_c/d_{002}
T300	0.35424	4.140	5.420	11.69
M40J	0.34691	10.74	12.59	30.96

碳纤维的拉曼谱图通常在 1380 和 1580 cm^{-1} 附近呈现出两个散射峰,其中 1580 cm^{-1} 附近的称为

G 峰,认为是由六元环网面内 sp^2 杂化的 C—C 键振动产生,代表具有规整结构的石墨结晶, 1358 cm^{-1} 附近的 D 峰,其来源于晶粒边界或其它缺陷处 sp^3 杂化键的伸缩振动,代表材料中无定形碳。通常两者的相对强度比值 $R=I_{1358}/I_{1580}$ 是表征两种碳杂化方式的相对含量、判断石墨化程度和石墨结构完整的程度的有效参数。对 M40J 和 T300 进行拉曼光谱表征(图 10),并对数据进行分峰拟和,计算 T300 和 M40J 的 R 值分别为 1.07 和 0.98。从图 10 可看出,T300 的 R 值比较大,谱峰较宽,两峰交迭;而 M40J 的谱峰尖锐, R 值比较小,石墨结构完整性均较高,这与 XRD 分析的结果一致,表明:M40J 的微晶发育比 T300 完善,石墨化程度较高,反应活性点较少,从而影响着复合材料中纤维、基体的界面结合状况,进而影响着复合材料的综合性能。

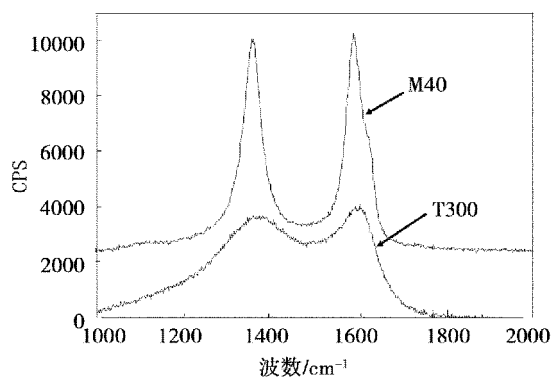


图 10 T300 与 M40J 拉曼谱图

Fig. 10 Raman of M40J and T300 carbon fibers

4 结论

(1) M40J 的含碳量高于 T300,而氮量低于 T300,且表面活性基团比 T300 低,可见 M40J 最终

热处理温度高,微观结构比较稳定,这有利于后续材料复合过程中纤维强度保持率和利用率的提高。

(2) M40J 和 T300 表面具有大量沟槽,前者相对长而浅,后者相对短而深,T300 端面皮芯结构明显,而 M40J 端面结构较均匀,无明显皮芯结构,反映了 M40J 比 T300 强度、模量较高的原因。

(3) M40J 的 d_{002} 比 T300 小,微晶尺寸 L_n 和 L_c 均比 T300 大,石墨微晶平均堆砌层数 (L_c/d_{002}) 比 T300 大,表明 M40J 具有较高的石墨化程度,微晶发育比较完善,活性点相对较少,微晶取向性较好。

参考文献

- 1 Deborah D L C. Carbon fiber composites. Newton: Butterworth-Heinemann, 1994
- 2 Donnet J B, Wang T K, Peng J C M. Carbon fibers. 3rd ed. New York: Marcel Dekker, Inc., 1998
- 3 Chand S. Carbon fibers for composites. J Mater. Sci., 2000;35(6):1303~1313
- 4 赵稼祥. 碳纤维在美国国防军工上的应用. 高科技纤维与应用, 2003;28(1):6~9
- 5 Dorcy G. Carbon fibres and their applications. J Phys. D: Appl. Phys., 1987;20:245~256
- 6 贺福. 碳纤维及其应用技术. 北京: 化学工业出版社, 2004
- 7 Opoka M M, Talmy I G, Zaykoski J A. Oxidation-based materials selection for 2000°C+ hypersonic aerosurfaces: Theoretical consideration and historical experience. Journal of Materials Science, 2004;39(19):5887~5904
- 8 Fahrenholtz W G, Hilmas G E. NSF—AFOSR joint workshop on future ultra-high temperature materials. NSF Report DMR-0403004, Arlington VA, 2004

(编辑 吴坚)