

## C<sub>f</sub>/SiC 复合材料制备过程对碳纤维的损伤\*

王建方<sup>1</sup>, 陈朝辉<sup>1</sup>, 刘维民<sup>2</sup>, 郑文伟<sup>1</sup>, 姚志军<sup>1</sup>

(1. 国防科技大学航天与材料工程学院, 湖南长沙 410073; 2. 中国科学院兰州化学物理研究所, 甘肃兰州 730000)

**摘要** 对几种类型的碳纤维在 C<sub>f</sub>/SiC 复合材料制备工艺中的先驱体中氧含量及高温热处理和 PCS 浸渍裂解处理过程中造成的损伤进行了考察, 并探讨了损伤机制。结果表明, 碳纤维石墨化程度和表面状态的差别会对其在复合材料制备过程中的损伤程度产生影响。石墨化程度高的 M40JB 碳纤维损伤程度较大, 表面呈活性的 JC1 # 碳纤维对外界条件的变化较为敏感, 而石墨化程度不高而表面不活泼的 JC2 # 碳纤维则损伤程度较小且较稳定。

**关键词** C<sub>f</sub>/SiC 复合材料; 碳纤维; 损伤

**中图分类号** TG323 **文献标识码** A

## Damage of Carbon Fiber during the Preparing of C<sub>f</sub>/SiC Composites

WANG Jian-fang<sup>1</sup>, CHEN Zhao-hui<sup>1</sup>, Liu Wei-min<sup>2</sup>, ZHENG Wen-wei<sup>1</sup>, YAO Zhi-jun<sup>1</sup>

(1. College of Aerospace and Material Engineering, National Univ. of Defense Technology, Changsha 410073, China;

2. Institute of Chemical Physics, Chinese Academy of Sciences, Lanzhou 730000, China)

**Abstract** : The damage of different carbon fibers was studied from high temperature, infiltration and pyrolysis of Polycarbosilane (PCS), and the oxygen in PCS. The result shows that the graphitizing extent and surface status influence the damage of carbon fiber greatly. The carbon fiber M40JB with a higher graphitizing extent was damaged more seriously; the carbon fiber JC1 # with an active surface was sensitive to the variation of outside condition; however, the carbon fiber JC2 #, which had a lower graphitizing extent and not active surface, was damaged less and was more stable.

**Key words** : C<sub>f</sub>/SiC composites; carbon fibers; damage

碳纤维增强碳化硅复合材料由于其碳纤维增强体而具有优异的高温稳定性和高强度及高模量, 又由于碳化硅基体而具有良好的抗氧化性, 因而在高温热结构方面具有广阔的应用前景, 已经在液体火箭发动机推力室获得成功的应用<sup>[1]</sup>。碳纤维作为 C<sub>f</sub>/SiC 复合材料的增强体, 起主要承载作用, 它在复合工艺过程中的损伤程度对于整个复合材料的性能具有至关重要的影响。以前的研究结果表明<sup>[2,3]</sup>, 作为增强体的碳纤维及其编织物在复合材料制备的各工艺阶段都会发生不同程度的强度下降。机械拉伸、编织磨损、高温历程以及浸渍裂解处理等是碳纤维损伤的几个主要过程。

碳纤维属于脆性材料, 在断裂过程中几乎没有塑性变形。因此在受到外力作用时在其固有的或新萌生的裂纹尖端附近易形成应力集中, 集中的应力以裂纹增殖和扩展形成新的裂纹来释放, 导致纤维发生断裂。不同类型的碳纤维内部结构、表面状态不同, 因而在 C<sub>f</sub>/SiC 复合材料制备工艺过程中的损伤情况有很大的差别, 研究这些差别及其损伤机制对于 C<sub>f</sub>/SiC 复合材料的设计、原材料的选择、工艺过程的控制及最终调节复合材料的强度、可靠性与重复性等具有重要的意义。本文在高温热处理、PCS 浸渍裂解处理和先驱体中氧含量变化等几个方面对不同类型的碳纤维损伤进行了考察, 并探讨了其损伤机制。

\* 收稿日期: 2002-06-15

基金项目: 国家部委重点资助项目

作者简介: 王建方(1975—)男, 博士生。

## 1 实验部分

### 1.1 原料

实验用碳纤维种类及其性能如表 1 所示。聚碳硅烷(PCS)自制,其氧含量为 2.9% 和 4.1%,分别标号为 PCS1 # 和 PCS3 #。

表 1 碳纤维的种类及其性能

Tab.1 The types and properties of carbon fibers

纤维名称	产地	强度/MPa	模量/GPa	延伸率/%
JC1 #	吉林碳素厂	3570	214	1.68
JC2 #	吉林碳素厂	3410	257	/
M40JB	Toray Inc.	4410	377	1.28

### 1.2 试样制备

$C_f/SiC$  复合材料试样制备 将处理过的 PCS 研磨成细粉,配制成 PCS/Xylene 溶液,取不同的碳纤维束清洗后置于 PCS/Xylene 溶液中充分浸渍,晾干后在 1100℃ 惰性气氛下裂解。

### 1.3 分析测试

$C_f/SiC$  复合材料试样表面形貌采用 SEM 进行观察,束丝碳纤维强度在 WDW-100 电子万能试验机上测试,其有效拉伸标距为 30mm,碳纤维表面状态在兰州化学物理研究所采用 PHI-5702 多功能电子能谱仪(ESCA/AES)上测试。

## 2 结果与讨论

不同类型碳纤维由于本身结构与性能的差别,在工艺过程中会对各种影响因素表现出不同的响应程度。由于在  $C_f/SiC$  复合材料中碳纤维是主要的承载相,因而测试  $C_f/SiC$  复合丝拉伸强度即可得到碳纤维的束丝强度。

### 2.1 高温处理

图 1 是经 1100℃ 高温处理后的不同纤维束丝强度保留率对比。由图中可以看出,JC1 # 经 1100℃ 高温处理后的强度只有未经任何处理的原丝强度的 53.4%,而 JC2 # 与 M40JB 经 1100℃ 高温处理后的强度下降幅度较小,其强度保留率分别为 88.2%、92.9%。

M40JB 为高模量碳纤维,其制备温度高(2000 ~ 3000℃),石墨化程度高,纤维受温度影响小;而 JC1 #、2 # 均为高强碳纤维,其制备温度较低(1000 ~ 2000℃),石墨化程度较低,在晶界边缘存在大量的活性点,易发生氧化等反应,故高温处理后的强度保留率低。另外,JC1 # 表面的氧含量较高(见表 2),并大多以 C-O 键形式存在(图 2)。

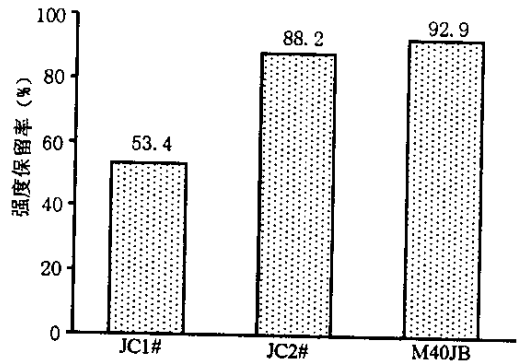


图 1 碳纤维经 1100℃ 处理后的强度保留率

Fig.1 The holding strength of carbon fibers after 1100℃

表 2 碳纤维表面元素的原子浓度及 O/C 比

Tab.2 Atomic concentration and O/C in different carbon fiber surface types

	C	O	N	O/C
1 #	73.41%	25.93%	0.67%	0.35
2 #	79.49%	19.74%	0.77%	0.25

图 2 为 XPS 中  $C1s$  的拟合图,可以看出图中主要有两个峰,说明纤维表面的碳原子主要有两种存

在方式<sup>[4~6]</sup>。(a)与(b)中峰的相对比例不同,说明 JC1 # 与 JC2 # 表面两种状态的碳原子比例不同。第一种碳原子为不连有杂原子的主体碳(包括类石墨和脂肪烃碳原子),对应于图 2 中 284.5eV 处的峰。与此形式相关的主要是 C-H 键,JC2 # 碳纤维表面中此类原子占主要地位;第二种碳原子是氧与碳原子以单键形式相连接,主要是醇、醚或苯酚类,对应于图 2 中 286.1eV。与此相关的主要是 C-O,它是碳纤维表面碳氧基团的主要存在形式,JC1 # 碳纤维表面此类原子占主要地位。在高温下 C-O 键被破坏,降低了碳纤维的强度,并使纤维—基体界面结合过强。

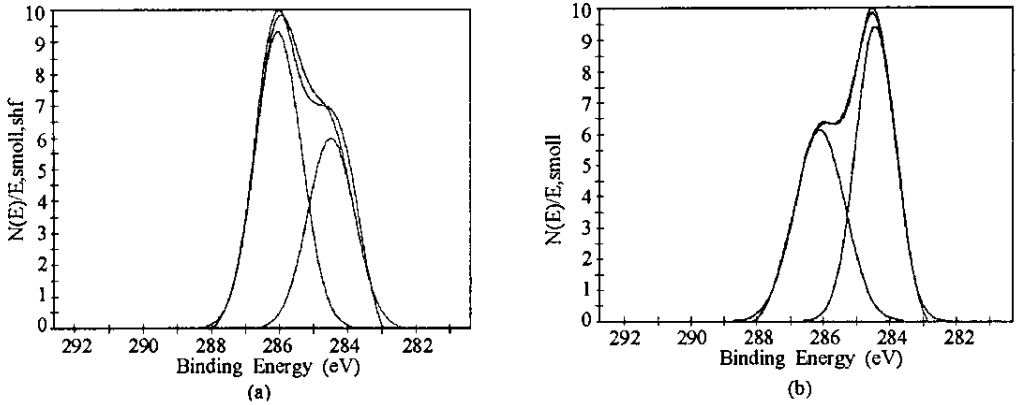


图 2 不同碳纤维表面中 C<sub>1s</sub> 峰的 XPS 谱 (a)JC1 # (b)JC2 #

Fig. 2 C<sub>1s</sub> digital spectra of XPS for different carbon fiber surface types (a)JC1 # (b)JC2 #

## 2.2 PCS 浸渍裂解

先驱体浸渍裂解对不同碳纤维的损伤程度也是不同的,不同碳纤维用 PCS3 # 浸渍裂解后的复合材料试样(即复合丝)中碳纤维的强度与各自空白样的比值见图 3。从中可以看出,在浸渍 PCS 并裂解后,JC2 # 的强度保留率为 61.8%,比 JC1 # 高,而 M40JB 的强度保留率只有 29.9%。在 PCS 高温裂解过程中,PCS 中的 Si-H 或 Si-CH<sub>3</sub> 断裂,形成 Si·自由基,并与碳纤维表面的氧自由基反应,生成结合很强的 Si-O 键。JC1 # 碳纤维表面的 C 原子上连有较多的 O,因而易与基体形成强结合界面。在受外应力作用下,基体 SiC 最先断裂,裂纹扩展到纤维时,在界面处将不能通过脱粘、转向等机制缓冲应力集中,裂纹将持续扩展直到剪断纤维<sup>[7]</sup>,如图 4 所示,因而复合材料在较低应力下即被破坏;JC2 # 碳纤维表面氧含量较少,所以与基体的界面结合较弱,其强度保留率最高,而 M40JB 虽然表面呈惰性,界面结合较弱,但由于其石墨化程度较高,纤维的径向剪切强度远远低于 JC1 # 和 JC2 #,所以在基体裂纹尖端较小应力集中的水平下就会断裂,强度保留率最低。

## 2.3 PCS 中的氧含量

图 5 对不同氧含量先驱体所制备的 C<sub>f</sub>/SiC 复合材料试样进行了对比(PCS1 # 与 PCS3 #)。从图可知不同类型的碳纤维对氧含量的敏感程度也不相同,JC1 # 对先驱体中氧含量的变化比较敏感,而 JC2 # 与 M40JB 受先驱体中氧含量的影响较小。经过 PCS1 # 与 PCS3 # 浸渍并裂解后纤维的强度比值分别为 0.813、0.885 和 0.917。

先驱体 PCS 中氧含量高说明有较多的 Si-H 与 O<sub>2</sub> 反应生成 Si-O-Si,因而高温时 Si-H 键断裂形成 Si·自由基并与碳纤维表面活性点反应的几率减小,使纤维保留强度提高。JC1 # 碳纤维石墨结晶

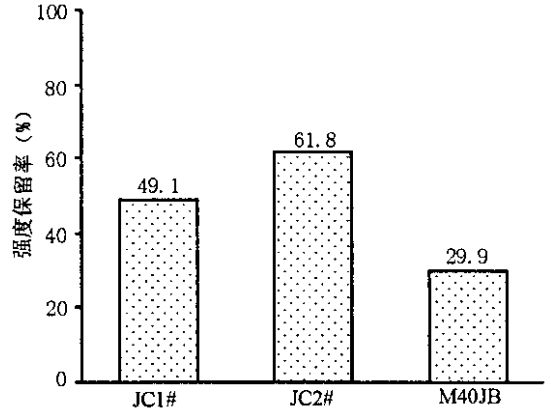


图 3 经 PCS3 # 浸渍裂解处理后纤维对空丝的强度保留率

Fig. 3 The holding strength ratio of the fibers been infiltrated in PCS3 # and pyrolysis to empty fibers

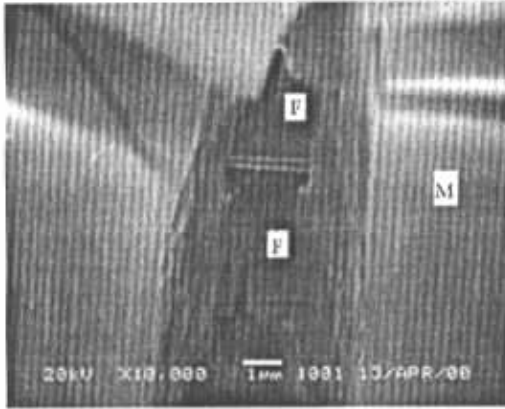


图4 PCS裂解后基体裂纹引起纤维断裂

Fig.4 Damage of carbon fiber caused by crack in matrix

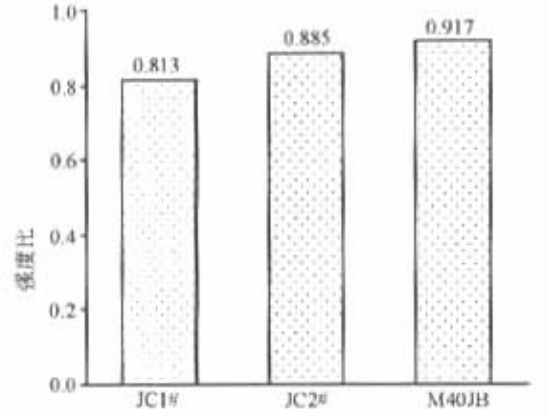


图5 经 PCS1 #、PCS3 # 浸渍裂解处理后纤维保留强度比

Fig.5 The holding strength ratio of the fibers been infiltrated in PCS1 # and pyrolysis to PCS3 #

度不高,且与 JC2 # 纤维相比其表面胶中含有较多的氧,因而其表面存在大量的反应活性点,对先驱体中氧含量的变化较敏感。而 M40JB 由于表面呈惰性,对先驱体 PCS 中的氧含量变化敏感程度较小。

由上述可见,表面呈活性的碳纤维(如 JC1 #)对外界条件的变化较为敏感,如高温处理、先驱体中的氧含量等,而表面呈惰性的碳纤维(M40JB)则相对较为稳定。

### 3 结论

(1) 碳纤维石墨化程度和表面状态的差别会对其损伤程度产生影响。石墨化程度高的 M40JB 碳纤维损伤程度较大,表面呈活性的 JC1 # 碳纤维对外界条件的变化较为敏感,而石墨化程度不高而表面不活泼的 JC2 # 碳纤维则损伤程度较小且较稳定。

(2) 1100℃高温处理后 JC1 # 碳纤维的强度是原丝的 53.4%,而 JC2 # 与 M40JB 碳纤维的强度保留率分别为 88.2%、92.9%。在浸渍 PCS 并裂解后,JC2 # 的强度保留率比 JC1 # 高,分别为 61.8%、49.1%,而 M40JB 碳纤维的强度保留率只有 29.9%。JC1 #、JC2 # 与 M40JB 在经过 PCS1 # 与 PCS3 # 浸渍并裂解后纤维的强度比值分别为 0.813、0.885 和 0.917。

### 参考文献:

- [1] 甘永学. 纤维增强陶瓷基复合材料的研究及其在航天领域的应用[J]. 宇航材料工艺, 1994(5): 1~5.
- [2] 王建方. 碳纤维编织物表面涂层研究[D]. 国防科技大学学士学位论文, 1997.
- [3] 郑文伟, 王兴业, 刘凤荣等. 三维整体编织物增强陶瓷基复合材料的制备工艺及性能表征[J]. 复合材料学报, 1997, 14(1): 48~53.
- [4] 邱海鹏等. PFA 基 GC 的结构表征——XPS 分析[J]. 新型碳材料, 2000, 15(4).
- [5] Takahagi T, Ishitani A. XPS Study by Use of the Digital Difference Spectrum Technique of Functional Groups on the Surface of Carbon Fiber[J]. Carbon, 1984, 22(1).
- [6] 王建方, 陈朝辉, 刘维民等. 不同碳纤维表面状态对 C<sub>f</sub>/SiC 复合材料性能的影响[J]. 材料导报, 2002, 16(3): 67~69.
- [7] 王建方, 陈朝辉, 郑文伟等. C<sub>f</sub>/SiC 制备过程中纤维热应力损伤研究[J]. 复合材料学报, 2001, 18(4): 68~71.

