

## T700 级碳纤维 /QY9611 双马树脂复合材料界面性能研究

## Interfacial Properties of T700 Grade Carbon Fibers /QY9611 BMI Matrix Composites

中航复合材料有限责任公司 李国丽 彭公秋 王迎芬 谢富原  
总参陆航部驻哈尔滨地区军事代表室 刘勇

**[摘要]** 采用 SEM 和 AFM 对国产 T700 级碳纤维和东丽 T700S 碳纤维的表面形貌进行了表征,利用热熔法预浸料制备了 T700 级碳纤维 /QY9611 复合材料,并考察了复合材料的界面性能。研究表明,碳纤维的形貌对复合材料界面性能有显著影响,国产 T700 级碳纤维 /QY9611 复合材料的室温界面性能优于 T700S/QY9611 复合材料,且湿热处理后的界面结合强度仍高于 T700S/QY9611 复合材料,说明国产碳纤维 T700 级碳纤维 /QY9611 复合材料已具备良好的耐湿热性能。

**关键词:** T700 级碳纤维 复合材料 界面性能

**[ABSTRACT]** The morphologies of domestic T700 grade carbon fibers and T700S carbon fiber are characterized by scanning electronic microscopy (SEM) and atomic force microscopy (AFM). Then domestic T700 grade carbon fibers reinforced QY9611 BMI matrix composites are prepared by hot melt mixing prepreg using autoclave processing. And the interfacial properties of carbon fibers/QY9611 composites are discussed. Results indicated that the morphologies of fibers have an important influence on the interfacial properties of composites. The interfacial properties of domestic T700 grade carbon fibers/QY9611 composites at room temperature/dry conditions are superior to T700S/QY9611 composites. And after hygrothermal treatment, the interfacial strength of domestic T700 grade carbon fibers/QY9611 composites is higher than that of T700S/QY9611 composites, that is, domestic T700 grade carbon fibers/QY9611 composites has good hygrothermal properties.

**Keywords:** T700 grade carbon fiber Composites Interfacial property

碳纤维增强树脂基复合材料由于具有优异的性能,被广泛的应用于航空、航天和兵器等诸多领域<sup>[1-2]</sup>。随着高强系列碳纤维的发展,欧美和日本等国家逐步用力学性能更好的 T700 级碳纤维替代 T300 级碳纤维, T700 级碳纤维成为主要推广应用的碳纤维之一。目前

我国 T700 级碳纤维的工程化工作已取得重大进展,逐步摆脱了依赖进口的局面。

碳纤维与树脂的界面结合强弱对复合材料力学性能有着重大的影响<sup>[3-4]</sup>。目前,关于高性能碳纤维复合材料界面性能的研究大多是基于国外碳纤维复合材料开展的,国产 T700 级碳纤维的报道很少。双马来酰亚胺树脂是制备高性能复合材料的一类重要基体树脂,既具有类似于环氧树脂的易加工性,又具有聚酰亚胺树脂的耐高温、耐辐射和耐湿热等优良特性<sup>[5-6]</sup>。将 T700 级碳纤维与双马树脂复合,既满足了航空领域对材料高性能的要求,也满足材料低成本化的要求。因此,为了推动高性能 T700 级碳纤维复合材料的发展进程,进行国产 T700 级碳纤维复合材料的相关研究,特别是与国外碳纤维复合材料的对比研究具有重要的意义。

本文选取两种国产 T700 级碳纤维 A、B 和东丽 T700S 碳纤维为对象,通过热熔法制备国产 T700 级碳纤维 /QY9611 预浸料,采用热压罐固化工艺制备了碳纤维 /QY9611 复合材料,对 3 种 T700 级碳纤维形貌特征及其复合材料的界面性能进行了分析研究。本研究可为国产 T700 级碳纤维复合材料的应用提供一定的参考依据。

## 1 试验部分

### 1.1 原材料

试验选取国产碳纤维 A、B 和东丽 T700S 碳纤维,基本性能见表 1。国产碳纤维采用湿法纺丝工艺, T700S 碳纤维采用干喷湿纺工艺。树脂基体为 QY9611,中航工业北京航空制造工程研究所制备。

表1 碳纤维基本性能

纤维	拉伸强度 /MPa	拉伸模量 /GPa	断裂延伸率 /%	密度 / (g·cm <sup>-3</sup> )
A	5164	260	1.99	1.80
B	4590	255	1.81	1.78
T700S	5196	232	2.23	1.80

### 1.2 T700 级碳纤维 /QY9611 预浸料及复合材料制备

采用热熔法制备了 A/QY9611 和 B/QY9611 预浸料。复合材料固化工艺: 室温下抽真空→升温至 125℃保温 1h → 185℃保温 1h → 200℃保温 5h。

### 1.3 测试表征

#### 1.3.1 扫描电子显微镜(SEM)

采用英国 CamScan 公司 Apollo 300 扫描电子显微镜观察碳纤维和复合材料断口处的形貌, 测试之前对样品进行喷金处理。

#### 1.3.2 原子力显微镜(AFM)

采用俄罗斯 NT-MDT 公司的 Solver P47 型 AFM 进行碳纤维表面形貌观察, 将碳纤维单丝用双面胶固定在载玻片上面, 使碳纤维保持伸直状态, 扫描范围为  $5\mu\text{m} \times 5\mu\text{m}$ 。

#### 1.3.3 力学性能测试

A/QY9611 和 T700S/QY9611 复合材料的湿态条件为在 70℃、85%RH 条件下达到吸湿平衡, 平衡吸湿量分别为 0.7654% 和 0.7252%。B/QY9611 复合材料的湿态条件为 100℃水煮 48h。

复合材料的拉伸性能依据 ASTM D 3039 测试, 压缩性能依据 ASTM D 6641 测试, 层间剪切性能依据 ASTM D 2344 测试。

## 2 结果与讨论

### 2.1 碳纤维形貌特征

采用扫描电子显微镜(SEM)对碳纤维进行表面形貌测试, 结果见图 1, (a)、(b)、(c) 分别对应国产碳纤维 A、B 和 T700S。由图 1 可见, T700S 碳纤维表面光滑, 无表面沉积物和明显的沟槽, 具有干喷湿纺工艺所制备纤维的典型特征。而国产 A 和 B 碳纤维由于采用湿法纺丝工艺, 表面形貌与 T300B 碳纤维类似, 有深浅不一的沟槽存在, 其中碳纤维 B 表面沟槽较浅些。

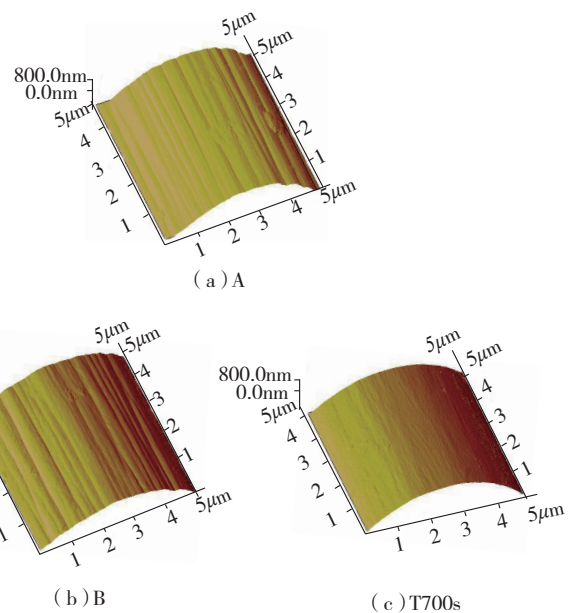


图2 碳纤维表面AFM照片

Fig.2 AFM images of carbon fibers surface

中可以看出, 国产碳纤维表面上有浆剂颗粒的存在, 且碳纤维 A、B 和 T700S 碳纤维的表面粗糙度值分别为 22.4nm、21.4nm 和 12.9nm。表面光滑的 T700S 表面粗糙度最小, 明显小于国产碳纤维, 这与 SEM 分析结果相吻合。虽然有研究指出, 碳纤维表面沟槽是导致碳纤维拉伸强度低的原因之一, 沟槽的减少或避免是碳纤维表面缺陷减少的主要途径, 将有助于提高碳纤维拉伸强度<sup>[7]</sup>。正如在 4 种碳纤维中, 沟槽沿轴向排列较为紊乱的 T300B 碳纤维拉伸强度最低, 无明显沟槽的 T700S 碳纤维拉伸强度最高, 国产碳纤维 A、B 则介于两者之间。这也体现出碳纤维表面沟槽对纤维拉伸强度的影响。而且表面沟槽越深, 排列越紊乱, 碳纤维拉伸强度下降越多。但碳纤维表面沟槽的存在, 增大了碳纤维的表面粗糙度, 根据

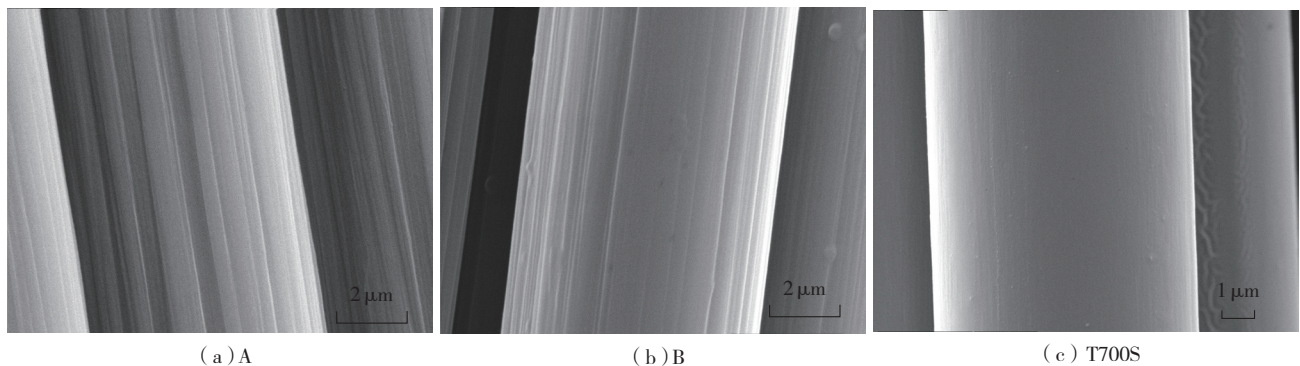


图1 碳纤维表面形貌

Fig.1 Surface morphologies of carbon fibers

为了更清晰地观察纤维表面的微观结构, 还采用 AFM 检测了碳纤维的表面形貌, 如图 2 所示。从图 2

复合材料界面的粘结理论, 碳纤维表面的沟槽有利于提高纤维与树脂间的机械啮合作用, 一定程度可以提高复

合材料界面粘结性能<sup>[8-9]</sup>。而且沟槽的存在会增大纤维的表面积,而扩大纤维表面积需要外界做功。因此,纤维表面能会随着表面积的增加而增加<sup>[10]</sup>。纤维表面自由能是描述和决定纤维表面性质的重要参数,固体表面能越大,越容易被液体润湿,由此推测纤维表面沟槽对改善纤维的浸润性是有利的。

## 2.2 QY9611 预浸料制备工艺性

在 A/QY9611 和 B/QY9611 预浸料制备过程中,碳纤维起毛较少,未发生断纱现象。与树脂浸润性良好,制备的预浸料表面光洁、含胶量均匀(图 3),且制备过程中工艺状态稳定,满足预浸料下料及铺叠工艺要求,



(a) A/QY9611



(b) B/QY9611

图3 预浸料

Fig.3 Images of hot-melt prepreps

表明国产 T700 级碳纤维 /QY9611 预浸料具有优良工艺性。

## 2.3 复合材料界面性能

### 2.3.1 室温性能

碳纤维增强树脂基复合材料的力学性能主要受控于纤维与基体之间的界面结合性能。短梁剪切强度和 0° 压缩强度主要体现的是纤维和树脂基体的界面性质,在树脂基体相同的情况下,90° 拉伸强度可同时表征复合材料中纤维与树脂之间界面强度的强弱。为了分析两种碳纤维与树脂间的界面性能,文中考察了室温条件下 A/QY9611、B/QY9611 和 T700S/QY9611 复合材料的这 3 种力学性能,并进一步通过 SEM 分析了 90° 拉伸断口处纤维与树脂的界面状态。由图 4 可

以看出,室温条件下,3 种复合材料具有明显不同的界面强度。从层间剪切强度的测试结果来看, A/QY9611 和 B/QY9611 复合材料的层间剪切强度明显高于相应的 T700S/QY9611 复合材料,分别达到了 120MPa 和 125MPa。0° 压缩强度结果也表现出相同的规律, A/QY9611 和 B/QY9611 复合材料的 0° 压缩强度都达到了 1500MPa 以上。也就是说,两种国产 T700 级碳纤维复合材料的室温界面强度较为接近并且强度很高,国产纤维复合材料的室温界面性能优于 T700S/QY9611 复合材料。这主要是由于国产碳纤维采用湿法纺丝工艺,表面存在沟槽,表面粗糙度高,因此,国产碳纤维与树脂的啮合作用强于表面光滑的 T700S 碳纤维。

采用 SEM 进一步分析了 A/QY9611 和 T700S/

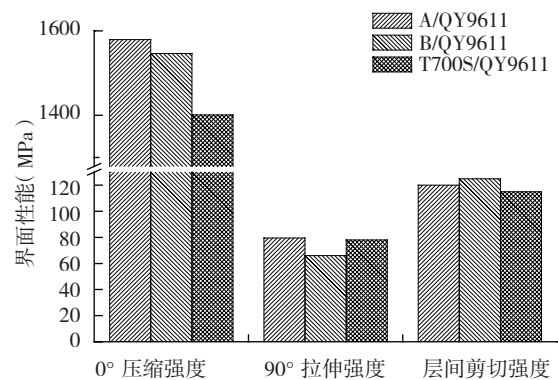


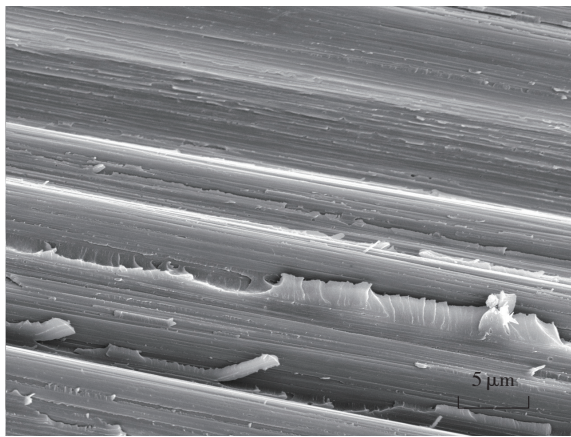
图4 复合材料的界面性能

Fig.4 Interfacial properties of composites

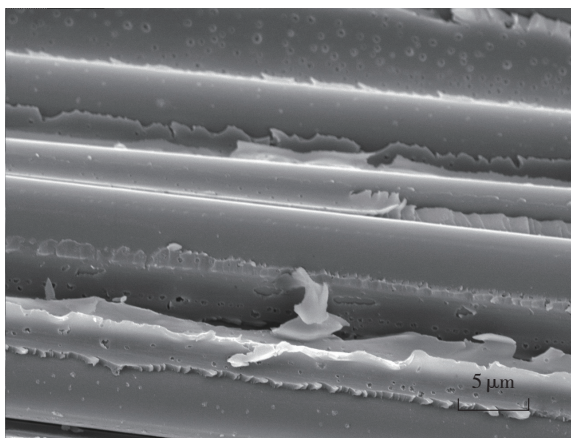
QY9611 复合材料 90° 拉伸断面,见图 5。由图 5 可见,复合材料体系中树脂对纤维浸润状态良好, A/QY9611 复合材料中纤维表面有大量的树脂块,说明纤维与树脂之间的界面结合较强,而 T700S/QY9611 复合材料中 T700S 纤维表面裸露纤维较多,主要原因是纤维表面光滑,与树脂基体的界面较弱,因此,相应的 90° 拉伸强度相对较低。

### 2.3.2 湿热性能

有研究表明,温度和湿度共同作用下的湿热环境对复合材料结构的力学性能有很大的影响<sup>[11]</sup>。吸湿会导致复合材料聚合物基体可逆或不可逆的塑化,伴随着温度的影响,会显著改变基体材料的刚度和韧性。同时,湿热会引起复合材料尺寸上的变化,纤维材料和基体材料在尺寸变化上的不一致会产生导致纤维 / 基体界面性能下降的应力<sup>[12]</sup>。从微观尺度上来看,吸湿会使树脂基体中的高分子链段被打断,温度的升高又使得高分子链段具有更高的能量而变得不稳定,这些因素均导致湿热环境下复合材料性能的变化<sup>[13-14]</sup>。为此,本文考察了湿热环境对 T700 级碳纤维复合材料界面性能的影响,即复合材料吸湿后,在 150℃ 条件下的界面性能,结



(a) A/QY9611



(b) T700S/QY9611

图5 复合材料断面形貌

Fig.5 Fracture morphologies of composites

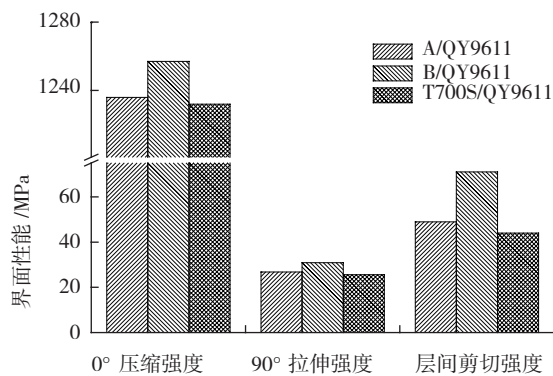


图6 高温湿态下复合材料的界面性能

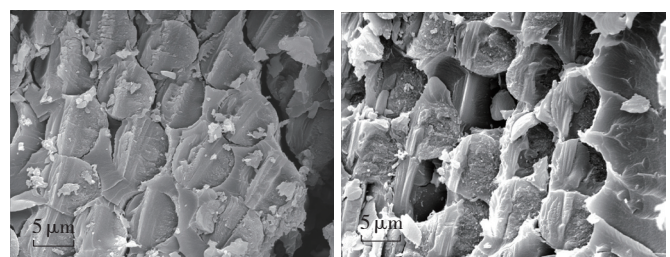
Fig.6 Interfacial properties of composites at hot/wet conditions

果见图6。湿热共同作用时3种复合材料的界面性能均降低很多,但两种国产碳纤维/QY9611复合材料的界面性能仍高于T700S/QY9611复合材料。150℃湿态条件下B/QY9611复合材料界面性能测量值最高,其次是A/QY9611复合材料,T700S/QY9611复合材料最低。而且两种国产碳纤维复合材料还具有较高的界面性能保持率,其中B/QY9611复合材料的90°拉伸强度和层

间剪切强度保持率最高,分别为46.8%和56.9%,这说明两种国产碳纤维复合材料湿热性能良好,且国产碳纤维复合材料150℃湿态的层间剪切强度均高于45MPa,满足航空的湿热要求。

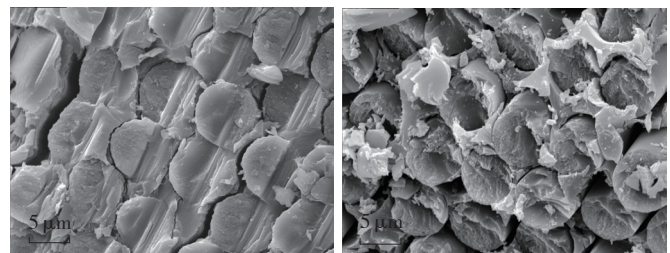
通过图4和图6中两种国产碳纤维/QY9611复合材料湿热性能的变化,发现不同湿热处理条件对复合材料湿热性能的影响显著,采用100℃水煮48h的复合材料湿热性能下降较小。在3种复合材料体系中,A/QY9611、B/QY9611复合材料的0°压缩强度在150℃湿态条件下的测量值较高,而T700S/QY9611复合材料在150℃湿态条件下的保持率最高。从图4和图6可知,在室温干态下,两国产碳纤维复合材料的0°压缩强度高出T700S复合材料140MPa以上,但在高温湿态下,0°压缩强度却与T700S复合材料的相当。由此分析国产碳纤维复合材料0°压缩强度保持率低于T700S/QY9611复合材料的原因,可能与A/QY9611、B/QY9611复合材料在室温条件下的强度测量值较高有关。进而可认为,评价一种材料体系的湿热性能好坏应同时考虑其在高温湿态下的强度测量值和保持率,不能单方面考虑<sup>[15]</sup>。

A/QY9611和T700S/QY9611两种复合材料在室温干态和150℃湿态条件下层间剪切断面形貌如图7所示。由图7可见,在室温干态条件下,A/QY9611和T700S/QY9611两种复合材料层间剪切断面形貌均较齐整,无纤维拔出现象,表明两种复合材料具有很好的界面粘结性能;但在湿热环境下,两种复合材料层间剪切断面形貌出现了程度相近的纤维/基体界面脱粘与开裂现象,即存在纤维拔出后留存的树脂孔洞以及光滑的



(a) A/QY9611 室温干态

(c) A/QY9611 150℃湿态



(b) T700S/QY9611 室温干态

(d) T700S/QY9611 150℃湿态

图7 碳纤维复合材料断面形貌

Fig.7 Fracture morphologies of composites

纤维。表明湿热处理严重影响了复合材料的界面结合能力,但拔出纤维长度较短,且表面附着少量树脂,说明国产碳纤维复合材料在高温湿态下也能保持良好的界面结合<sup>[16]</sup>,这与层间剪切强度的试验结果相一致。

### 3 结论

(1) 国产 T700 级碳纤维采用湿纺工艺,纤维表面有明显的沟槽,有利于表面机械啮合作用,能进一步提高复合材料的界面性能。国产 T700 级碳纤维复合材料的力学性能结果和 90° 拉伸断面形貌也证明国产 T700 级碳纤维复合材料具有优异的界面性能。

(2) 在湿热条件下,国产 T700 级碳纤维 /QY9611 复合材料的界面性能测量值高于 T700S/QY9611 复合材料,说明国产 T700 级碳纤维复合材料的湿热性能良好。复合材料层间剪切断面形貌也证明了这一点。

#### 参考文献

- [1] 贺福,李润民. 碳纤维在国防军工领域中的应用(1). 高科技纤维与应用, 2006, 31(6): 5-10.
- [2] 杜善义. 先进复合材料与航空航天. 复合材料学报, 2007, 24(1): 1-12.
- [3] Huang Y D, Zhang Z Q, Tong Z, et al. Interfacial monitoring during the processing of carbon fiber/PMR15 polyimide composites. Journal of Materials Process Technology, 1993, 37: 559-570.
- [4] Lin T K, Wu S J, Lai J G, et al. The effect of chemical treatment on reinforcement/matrix interaction in Kevlar-fiber/bismaleimide composites. Composites Science and Technology, 2000, 60: 1873-1878.
- [5] 赵渠森. 先进战斗机用复合材料树脂基体. 高科技纤维与应用, 2000, 25(4): 14-18.
- [6] 曾黎明. 先进复合材料基体改性双马来酰亚胺树脂研究. 武汉工业大学学报, 2000, 22(4): 7-9.
- [7] 张敏,朱波,王成国,等. 用 SEM 研究碳纤维的表面及断口形貌. 功能材料, 2010, 10(41): 1731-1733.
- [8] Dilsiz N, Weightman J P. Surface analysis of unsized and sized carbon fibers. Carbon, 1999, 37: 1105-1114.
- [9] Donnet J B, Bansal R C. Carbon Fibers. 2nd ed. New York: Marcel Dekker, 1990.
- [10] 陈淙洁,张明,王春红,等. 四种碳纤维表面理化特性研究. 玻璃钢/复合材料增刊, 2012, (S1): 73-80.
- [11] Wolff E G. Moisture effects on polymer matrix composites. SAMPE Journal, 1993, 29 (3): 11-19.
- [12] Costa M L, Rezende M C, de Almeida S F M. Strength of hydrothermally conditioned polymer composites with voids. Journal of Composite Materials, 2005, 39 (21): 1943-1961.
- [13] Zhou J, Lucas J P. Hydrothermal effects of epoxy resin I: The nature of water in epoxy. Polymer, 1999, 40: 5505-5512.
- [14] 李敏,张宝艳. 改性双马树脂/碳纤维复合材料体系耐湿热性能研究. 热固性树脂, 2006, 21 (5): 25-27.
- [15] 张宝艳,石峰晖,周正刚,等. 碳纤维表面分析及双马树脂复合材料界面研究. 武汉理工大学学报, 2009, 31(21): 69-72.
- [16] 彭公秋,杨进军,曹正华,等. T700S/QY8911 复合材料界面匹配研究. 航空材料学报, 2011, 31(2): 43-48. (责编 小城)

(上接第 92 页)

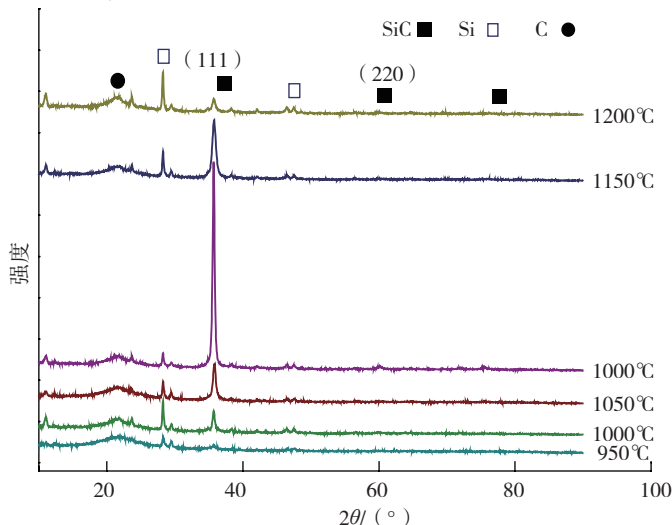


图6 不同温度制备SiC涂层的XRD谱图

Fig.6 XRD patterns of CVD-SiC coatings at different temperatures

(111) 晶面优先定向生长亦逐渐减弱。

上述研究表明,温度是控制化学气相沉积工艺制备 SiC 涂层的重要因素,在沉积温度为 1100 °C 时,制备的涂层中 SiC 纯度最高。

### 3 结论

(1) 热力学分析表明,说明较低的体系压力,有利于在较低的温度条件下获得高纯度的 SiC 涂层。

(2) 随着体系压力的降低,制备的 SiC 颗粒直径逐渐增加,涂层致密化程度逐渐增加。

(3) 在优化工艺条件下  $n(\text{H}_2)/n(\text{MTS})=10$ ,  $p=10\text{kPa}$ ,  $t=1100^\circ\text{C}$ , 能够制备结构致密、晶型完整的 CVD-SiC 涂层。

#### 参考文献

- [1] Hingorani N G, Stahlkopf K E. High-power electronics. Scientific American, 1993, 269 (5): 78-85.
- [2] Spetz A L, Tobias P, Baranzahi A. Current status of silicon carbide based high-temperature gassensors. IEEE Trans Electron Devices, 1999, 46(3): 561-566.
- [3] Mehregany M, Zorman C, Roys A. Silicon carbide for microelectromechanical systems. Int. Mater. Rev., 2000, 45(3): 85-108.
- [4] Strife J R, Sheehan J E. Ceramic coatings for carbon-carbon composites. Ceram Bull, 1988, 67(2): 369-374.
- [5] Lu C Y, Cheng L F, Zhao C N. Kinetics of chemical vapor deposition of SiC from methyltrichlorosilane and hydrogen. Applied Surface Science, 2009, 255: 7495-7499.
- [6] Sone H, Kaneko T, Miyakawa N. In situ measurements and growth kinetics of silicon carbide chemical vapor deposition from methyltrichlorosilane. Journal of Crystal Growth, 2000, 219: 245-252.
- [7] Pedersen H, Leone S, Henry A. Very high epitaxial growth rate of SiC using MTS as chloride-based precursor. Surface & Coatings Technology, 2007, 201: 8931-8934. (责编 深蓝)