

碳纤维微观结构表征方法

陈 丽¹, 霍冀川^{2*}, 王海滨³, 李 林¹

(1. 西南科技大学材料科学与工程学院, 绵阳 621010; 2. 西南科技大学分析测试中心, 绵阳 621010;
3. 绵阳师范学院, 绵阳 621010)

摘要:碳纤维作为高性能纤维的一种, 是先进复合材料最重要的增强材料, 碳纤维的微观结构是决定其性能的主要因素。综述了碳纤维微观结构的表征方法, 主要包括表面形貌、形态结构、化学结构、晶态结构和孔结构。碳纤维表面形貌表征主要通过扫描电镜 (SEM) 和原子力显微镜 (AFM); 形态结构主要采用透射电镜 (TEM) 来表征; 化学结构表征主要依靠拉曼光谱 (Raman) 和 X 射线光电子能谱 (XPS); 晶态结构和孔结构分别采用广角 X 射线衍射 (WXR) 和小角 X 射线散射 (SAXS) 来分析, 这为研究分析如何得到高性能碳纤维提供了参考。

关键词:碳纤维; 微观结构; 表征

引言

碳纤维作为高性能纤维的一种, 具有强度大、模量高、密度低、热膨胀系数小、耐高温、抗疲劳、抗腐蚀和自润滑等一系列优良的性能^[1~3], 是先进复合材料最常用、也是最重要的增强材料^[4], 被广泛应用于航空航天、机械设备、建材交通和文体医疗等领域, 在国民经济中有着重要的战略地位^[5]。

碳纤维的微观结构是决定其性能的主要因素。因此, 对碳纤维微观结构的表征, 不仅可以为制备复合材料时选择碳纤维提供参考, 更可以为我国高性能碳纤维的生产过程中需要的最佳工艺条件提供科学的理论依据。本文结合近几年的一些文献报道, 对关于碳纤维表面形貌、形态结构、化学结构、晶态结构和孔结构等微观结构的常用表征方法进行了论述。

1 表面形貌

碳纤维的表面形貌对碳纤维及其复合材料的性能有重要的影响。对碳纤维表面形貌进行研究的测试手段主要有扫描电子显微镜 (SEM)、原子力显微镜 (AFM) 及扫描隧道显微镜 (STM)^[6]。其中, SEM 是最常用于研究碳纤维表面形貌的有力工具之一, 通过 SEM 可以直观地观察碳纤维的表面形貌, 表面是否有沟槽、污染及裂纹, 从而推断碳纤维的纺丝工艺。从断口 SEM 图中可以直观地看到碳纤维内部是否有空隙存在, 是否存在“皮芯结构”及纤维直径大小的信息^[7,8]。张敏等^[9]用 SEM 观察不同纺丝工艺的日本和国产碳纤维的表面及断口形貌, 从结构上对比分析它们的差异。结果表明, 碳纤维表面缺陷的减少、内部致密性的提高、轴向微孔尺寸的减小都有利于碳纤维强度的提高; 减少沟槽深度及数量是湿法纺丝碳纤维拉伸强度提高的重要途径。Zhang 等^[10]等用 SEM 研究了由液化的杨树皮制得的活性碳纤维的表面形态。Wu 等^[11]用 SEM 研究了由莱赛尔纤维制得的一种新的碳纤维的表面结构。郝华^[12]用 SEM 研究了分析了国产 MT700C 和东丽 T700SC 两种碳纤维的表面微结构。结果表明, MT700C 碳纤维表面具有沟槽, 能增加其与树脂的机械啮合作用, 有利于提高复合材料的界面性能。

10. 14028/j. cnki. 1003-3726. 2015. 01. 011
收稿:2014-04-19; **修回:**2014-10-13;
基金项目:西南科技大学科研储备项目 (No. 13zxpt08);
作者简介:陈丽 (1990—), 女, 在读硕士研究生, 研究方向为碳纤维微观结构的研究;
*** 通讯联系人,**E-mail: huojichuan@swust. edu. cn.

AFM 所扫描的范围精确至几个纳米到几百个纳米范围,可以深入到原子结构,对碳纤维表面粗糙程度进行更为微细的表征^[13]。若把碳纤维埋入树脂中并固化,取其截面,并抛光,采用 AFM 也可以对碳纤维的横截面进行观察。王建彬^[14]用 AFM 对两种不同纺丝工艺的碳纤维的表面形貌进行了表征,结果表明,湿法纺制原丝制备碳纤维表面起伏大,而干湿法纺制原丝制备的碳纤维其表面在所扫描的范围内,基本上呈一个光滑的弧。Meng 等^[15]用 AFM 研究了四种不同的 PAN 基碳纤维用丙酮、超临界丙酮和次临界碱性水溶液清洗的表面形貌变化。Yao 等^[16]用 AFM 研究了两种不同生产厂家的 T700 碳纤维在脱浆前后的表面粗糙度变化情况。龚伟明^[17]采用 AFM 对三种不同模量的碳纤维表面粗糙程度进了分析,发现高模碳纤维的表面较为粗糙,存在大量的沟槽。

2 形态结构

透射电镜(TEM)采用较小波长的高速电子和电磁透镜技术,可以观察到超薄样品的像,直观地观察到碳纤维的微细结构。因为它分析的材料体积比 X 射线衍射技术所分析的体积小 10^{14} 倍,非常适于分析表征碳纤维这种非均质的材料。改变 TEM 的工作条件,可得到四种图像,即明场像、暗场像、晶格像、电子衍射像^[18]。

通过晶格条纹像可以获得石墨微晶晶面间距、堆砌厚度和石墨网堆砌层数。此外,可以由条纹的长短和规则性来判定碳纤维结晶性的好坏,即石墨化程度的高低^[19]。碳纤维属于非均相结构,由晶区和非晶区组成。晶区的晶格条纹清晰,呈带状排列有序,取向度高。晶区所占面积越大,则该区域结晶度越大,晶区的晶格条纹排列的越规整,说明碳纤维的结晶性能越好,即石墨化程度也越大,拉伸模量也就越高。

TEM 的样品制备是进行碳纤维结构表征的关键所在^[6]。其制样方法有两种,一种是研磨法,另一种是超薄切片法。研磨法比较简单,将除胶的碳纤维剪成小碎末和适量无水乙醇放入玛瑙研钵进行研磨,用超声波分散研碎试样,后用涂碳膜的铜网微栅捞取试样待酒精挥发完即得样品。研磨法不能获得纤维皮层、芯部和横断面的结构信息。超薄切片法是将碳纤维包埋在环氧树脂中,对固化后的样品在超薄切片机上分别沿平行和垂直于纤维的方向进行切片,这种方法对纤维的损伤较小^[20]。理论上,超薄切片法可以获得完整的碳纤维单丝横截面或纵截面,由此可以直接在 TEM 下观察碳纤维的皮层和芯部的结构是否均匀。

葛曷一等^[21]采用 TEM 和高分辨透射电镜(HRTEM)系统研究了聚丙烯腈预氧化纤维碳化中的结构演变与碳纤维微观结构。结果表明,碳纤维皮芯结构的非均质性由原丝和预氧化纤维的结构演变而来。Wu 等^[22]等用 TEM 和电子能量损失光谱(EELS)研究了碳纤维的复合材料界面的结构和化学组成成分。陈娟等^[23]用 TEM、HRTEM 研究了碳纤维的微观结构,结果表明从微观上提高石墨层的取向和堆叠程度是获得高性能碳纤维的必要条件。谭婷婷等^[24]采用 HRTEM 对东丽 T700S、T700G 和东邦 UT500 三种碳纤维石墨微晶组织结构进行了表征,T700G 石墨微晶尺寸较大,取向度较高,这也是它拉伸模量高于其它两种碳纤维的原因。

3 化学结构

3.1 拉曼光谱

碳纤维是由有机纤维经碳化及石墨化处理而得到的微晶石墨材料,并不是理想的石墨点阵结构,而是属于乱层石墨结构,石墨网平面大致沿纤维轴取向排列,但石墨网平面之间的层面间距较大,与石墨晶体结构有较大差异,碳纤维的类石墨结构直接影响着纤维的性能。目前,拉曼光谱(Raman)是研究碳纤维类石墨结构的主要分析测试手段。

利用 Raman 对碳纤维类石墨结构的研究有很多,Raman 技术可以从分子振动的角度探测碳纤维的

微观结构^[25],特别适用于微观组织结构的研究。碳纤维在其一级拉曼散射中通常有两个拉曼峰,一个峰约在 1580cm^{-1} 处,来源于石墨的结晶体,归属于 E_{2g} 振动模,称为 G 峰。而对于石墨化程度较低的碳纤维,在 1360cm^{-1} 处还会出现一个 D 峰,这是因为其取向度低、石墨微晶不完整、结构缺陷多、边缘不饱和和碳原子数目多而引起的,归属于 A_{1g} 振动模。结构无序引起 D 峰与石墨结晶体引起的 G 峰相对强度比值 $R(I_D/I_G)$ 大小来判断石墨化程度大小。 R 值越小,碳纤维石墨化程度越高; R 值越大,石墨化程度越低,或者说有序的结构比例就越小^[26,27]。除 R 值外,峰宽也是碳纤维结构无序/有序程度的表征。 D 峰和 G 峰的峰宽(半高宽)都随结构无序程度的增强而变宽。同时 R 值与纤维中石墨微晶的尺寸参数 L_a 的倒数成线性关系,因此,可利用 Raman 数据计算纤维中乱层石墨微晶的基面宽度 L_a ^[28]。此外,高模量结晶结构较完善的碳纤维通常能显示拉曼光谱的二级拉曼峰,位于 2730cm^{-1} 附近的强峰和 3250cm^{-1} 附近弱而尖锐的峰^[25]。

对于拉曼光谱技术,移动载物台可使激发光聚集于纤维表面的不同的位置,获得纤维表面不同区域的拉曼光谱图,从而探测碳纤维表面的结构不均匀性和缺陷。

Raman 可测定碳纤维结晶性径向分布^[29],即可以表征其皮芯结构。皮芯结构是指碳纤维表皮层为有序碳层,微晶大而有序排列;芯部微晶小而排列较紊乱。把碳纤维埋入树脂中并固化,取其截面,并抛光,对其截面进行扫描,测定内外层结晶性差 R_D ,径向结晶性差异越小,其皮芯结构也小。

Melanitis 等^[30]利用 Raman 研究了一系列不同模量的碳纤维,结果表明,碳纤维模量越高,所对应的 G 峰越窄越尖锐。张新等^[31]采用 Raman 对不同型号的高强 T 系列和高模 MJ 系列碳纤维的微观组织结构进行了表征。结果表明:和单晶石墨相比, T 系列和 MJ 系列碳纤维的石墨化程度较低,微观结构不完善,但 MJ 系列较 T 系列石墨化程度更高一些。刘福杰等^[32]采用 Raman 研究了高强高模 PAN 基碳纤维 M40J、M55J、M60J 的微观结构参数,三种纤维均存在皮芯结构,但 M60J 皮芯结构最严重。曹伟伟等^[33]采用 Raman 研究了 PAN 基碳纤维在表面处理中的微结构变化,分析了表面处理前后碳纤维的 D 峰和 G 峰的拉曼频移、半高宽以及各个不同拉曼频移位置对应肩峰的积分面积比等一级拉曼光谱参数的变化。Huang 和 Young 等^[34]对中间相沥青基和聚丙烯腈基碳纤维沿一直线打点,得出碳纤维截面的碳化程度分布图,即 R 值分布情况。Mickey 等^[35]和 Takayuki 等^[36]用 Raman 光谱研究了碳纤维表面结构的非均质性。

3.2 X 射线光电子能谱

XPS 是一种被国际上公认为碳纤维表面化学结构分析的权威测试手段,它是利用光电效应,通过对电子结合能及俄歇参数的分析,来获得材料表面除了氢、氦以外所有元素的组成及化学键状态信息,是一种有效的定性半定量分析技术,广泛应用于定性、定量地研究碳纤维表面各种化学元素组成及活性官能团的含量,从而得到活性基团的比例来评价碳纤维的表面处理情况和为碳纤维增强复合材料界面性能的研究提供一些有用的信息。其灵敏度高,获得信息较为可靠。

周南^[37]用 XPS 对国产 CCF-1T300、台塑 9307T300、东邦 HTAT300、东丽 T300B 和 TSOOH 五种碳纤维除胶前后表面的官能团变化情况进行了研究分析。张福华等^[38]利用 XPS 研究分析了酸氧化及酰氯化处理后的碳纤维表面化学性质的变化。孙银洁等^[39]利用 XPS 分析了 M40J 和 T300 的表面化学活性,其结果表明 M40J 表面活性基团比 T300 低。Ryu 等^[40]用 XPS 研究了在硫酸铵水溶液中使用电化学方法对碳纤维表面进行改性,分析了碳纤维表明官能团的变化情况。Lee 等^[41]用 XPS 研究了氧氟化的碳纤维的表面特性,结果表明,在压强为 5kPa 时,随着氧氟化的时间增长,碳纤维表面的 O/C 和 F/C 比例增加。

4 晶态结构

XRD 是物质晶态结构研究应用最广的方法之一。由广角 X 射线衍射(WXRD)可较为精确地获得碳

纤维微观结构参数,如晶面间距 $d_{(002)}$,微晶晶粒尺寸 L_a 、叠层厚度 L_c 、择优取向度 π 、表观结晶度 X_c 等。碳纤维的微晶具有一定的取向性,其沿纤维轴向(赤道方向)和径向(子午方向)结构不同,因此,需分别测定碳纤维赤道方向和子午方向的衍射图谱。

赤道扫描谱图中(002)峰的半峰宽的大小直接反映了微晶叠层厚度 L_c ,半峰宽越大,叠层厚度越小。而子午扫描谱图中(10)和(110)峰的半峰宽的大小则反映了石墨微晶晶粒大小 L_a ,半峰宽越大,石墨网平面尺寸越小。此外, $d_{(002)}$ 值和(002)峰的半峰宽的大小在一定程度上反映碳纤维石墨化程度的高低, $d_{(002)}$ 值越小,(002)峰越窄,说明石墨化程度越高。碳纤维晶面间距 d 需用布拉格方程计算:

$$d = \frac{n\lambda}{2\sin\theta} \quad (1)$$

测定和计算石墨微晶大小 L_a 和叠层厚度 L_c 需用谢乐公式(Scherrer)公式,即

$$L = \frac{K\lambda}{\beta\cos\theta} \quad (2)$$

式中, θ 为晶面的布拉格衍射角, β 是晶面衍射峰的半高宽(FWHM,用弧度表示), K 是谢乐几何因子,也叫做形状因子,(002)晶面的叠层厚度 L_c , K 取值为 0.92,(001)晶面的晶粒尺寸为 L_a , K 取值为 1.84^[42]。

取向度 π 是用来衡量石墨微晶层面沿纤维轴的择优取向程度,取向角 H 可以用(002)峰的方位角扫描所得峰的半峰宽来表示,单位为($^\circ$),其微晶取向度的计算公式^[29]如下:

$$\pi = \frac{180^\circ - H}{180^\circ} \times 100\% \quad (3)$$

H 越小,微晶的择优取向度 π 越高。通过择优取向度,可以判定石墨微晶的规整度大小。取向度越高,弹性模量也越高^[43]。

可以利用 14~34 $^\circ$ 区间内的衍射峰计算出碳纤维的表观结晶度 X_c ^[20]:

$$X_c = \frac{S_c}{S_t} \times 100\% \quad (4)$$

式中, S_c 为(002)衍射峰面积, S_t 为总的散射面积。

李东风等^[44]用 XRD 研究了 T300 和 T700 微观结构与性能,通过分析计算得到了纤维晶面间距、叠层厚度和微晶沿纤维方向的择优取向度。Arshad 等^[3]制备了一种石油沥清基纤维,并用 XRD 表征了纤维前驱体、纺丝纤维、碳纤维的晶面间距值。王明先等^[45]用 XRD 对国产 GCF、日本 Toray 公司 T300 及美国 AKZO 公司 HTA5131 碳纤维的晶态组织结构进行了表征。Park 等^[46]用 XRD 表征了用氟改性后的碳纤维的微观结构,结果表明改性前后的碳纤维的层面间距并没有发生变化。

5 孔结构

碳化过程中产生大量气体,气体的逸走在原位产生缺陷,逸走通道产生大量气孔。在 1000 $^\circ\text{C}$ 之后,已形成乱层石墨结构锥型,生成的大量副产物氮气逸走,残留下大量孔隙,致使碳纤维中存在大量纳米级微孔。这些微孔形状相似、大小不同,是制约碳纤维拉伸强度的主要因素之一。研究碳纤维的微孔结构,进而通过加工工艺来控制微孔的数量和尺寸^[47],这对提高碳纤维的力学性能具有非常重要的意义。研制高品质碳纤维不仅需要关注孔隙率,而且要研究孔的大小、孔的形状、孔的空间分布状态。

孔隙率就是石墨的理论密度和碳纤维的实际密度之差。利用密度法计算孔隙率误差较大,可以广角 X 射线衍射(WAXD)来测量碳纤维的孔隙率。其计算公式^[29]如下:

$$V_p(\%) = \frac{1 - (d_{obs} \times \rho_{obs})}{d_{gra} \times \rho_{gra}} \times 100 \quad (5)$$

式中 d_{obs} 为 WAXD 测得的碳纤维的晶面间距 $d_{(002)}$ 值, nm; d_{gra} 为理想石墨的晶面间距理论值 (0.3354 nm); ρ_{obs} 为碳纤维的密度值, g/cm³; ρ_{gra} 为理想石墨的密度值 (2.266 g/cm³)。

碳纤维孔隙率越低,拉伸强度就越高。因此,降低碳纤维孔隙率有利于提高其拉伸强度。

小角 X 射线散射(SAXS)方法可以测定碳纤维的微孔结构,研究孔的大小、孔的形状、孔的空间分布状态。其优点是:制样简单,检测不会破坏纤维的内部结构,可以保证试样的真实性和完整性,得到的结果具有统计意义。

SAXS 的原理当物质中存在微小电子密度的不均匀区,X 射线将在原光束方向附近的很小角度区域出现散射。碳纤维的结构可近似看作由沿纤维实体(包括晶体、非晶体和无定型碳)和许多微孔组成的两相结构。两者的电子密度不同,特别是在两相界面的电子密度存在显著的不连续性,产生的散射强度不同;观察到的散射光强度、散射角大小与微孔尺寸、形状和分布有着密切联系,因而可用来研究碳纤维中的微孔特性^[29]。

从碳纤维 SAXS 图可以看出,一般来说,微孔越小,其 SAXS 的散射中心就会越大越明亮;而微孔的长径比越大,散射花纹中心就会越细长。根据纪尼叶^[48](Guinier)近似式:

$$I(h) = I_e M n^2 \exp\left(-\frac{h^2 R_g^2}{3}\right) \quad (6)$$

$$h = \frac{4\pi \sin\theta}{\lambda} \quad (7)$$

式中: I_e 为测得的散射强度; M 为体系中总粒子(或孔隙)数; n 为每个粒子电子总数目; h 为散射矢量; θ 为散射角; R_g 为散射粒子(或微孔)的旋转半径。

根据 Guinier 公式作 $\ln[I(h)] \sim h^2$ 曲线(称作 Guinier 图),由直线部分的斜率可得颗粒的旋转半径 R_g 。

对于圆球粒子:

$$R_g = \sqrt{\frac{3}{5}} R \quad (R \text{ 为圆球粒子的半径}) \quad (8)$$

对于旋转椭球体,Guinier 公式有:

$$\ln I(h) = K - \left(\frac{a^2 h^2}{5}\right) \quad (9)$$

$$\ln I(h) = K - \left(\frac{c^2 h^2}{5}\right) \quad (10)$$

$$K = \ln[I_e V^2 (\rho_0 - \rho_s)^2] \quad (11)$$

以上三式中: V 为粒子体积; ρ_0 和 ρ_s 分别为粒子和介质的电子密度; a 和 c 分别为旋转椭球体的短轴和长轴长度。通过逐级切线法^[49]可以求出 a 和 c ,轴比 $\tau = a/c$ 可以作为表征微孔形状的参数。当 τ 很大时,微孔近似为长棒状或针状;当 τ 较小时,微孔为旋转椭球状; τ 接近 1 时,说明微孔近似于球状。

另外,运用著名的 Porod 定理,还可以测定碳纤维微孔的分形维数 D 。已有实验和理论都已经证明了分形维数可以作为表征碳纤维力学性能的参数,可根据具体情况控制参数得到最佳生产工艺条件,提高材料的力学性能。

Lozano-Castello 等^[50]用 SAXS 表征了活化后的碳纤维微孔分布情况及结构特征。Salinas-Torres 等^[51]用 SAXS 研究了活性炭纤维/聚苯胺复合材料,发现在碳纤维的微孔里形成了一层聚苯胺的薄层,并分析了薄层在微孔中的分布情况。井敏等^[52]用 SAXS 研究了三种 PAN 基碳纤维 T300、T700S 和 T800H 的孔结构,得到微孔尺寸和形状等信息。李连贵等^[53]用 SAXS 研究了三种国产的 PAN 基碳纤维内部存在的大孔和微孔结构,研究表明:若碳纤维的大孔较少,微孔分布均匀,则碳纤维的综合性能较高。

6 结语

研究生产高性能的碳纤维,用于满足军工和民用产品需求,扭转大量进口的局面,是当前我国碳纤维

工业发展的迫切任务。弄清碳纤维的微观结构,探讨影响其性能的关键因素,从而为国产高性能碳纤维的生产提供科学的理论依据。虽然目前的测试手段能对碳纤维的微观结构及力学性能的相关性进行一定的表征,但怎样才能够在碳纤维的生产过程中通过控制其微观结构的发展与缺陷的生成来实现理想的性能,还没有能够形成一个较系统的理论。因此,我们必须积极开发表征碳纤维结构的新的分析测试技术,建立高强高模碳纤维的特征指纹,从工艺上对碳纤维生产进行指导,提高国产碳纤维的性能。

参考文献:

[1] 谢云峰,王亚涛,李顺常. 化工新型材料, 2013, 41(5): 25~27.

[2] Minus M L, Kumar S. J Met, 2005, 57:12~15.

[3] Arshad H W, Lutfullah K. New Carbon Mater, 2009, 24(1):83~88.

[4] 张家杰.化工技术经济, 2005, 23(4): 12~15.

[5] 姜润喜.合成技术与应用, 2010, 25(1): 28~33.

[6] 侯峰辉, 邓红兵, 李崇俊, 李瑞珍. 纤维复合材料, 2008 (9): 18~20.

[7] 贺福, 杨永岗. 高科技纤维与应用, 2002, 27(6): 25~29.

[8] Montes-Moran M A, Martinez-Alonso A, Tascon J M D. Appl Sci Manuf, 2001, 32(3-4): 361~371.

[9] 张敏, 朱波, 王成国, 马健. 功能材料, 2010, 41(10):1731~1733.

[10] Zhang J H, Zhang W B. Mater Lett, 2013(112): 26~28.

[11] Wu Q L, Gu S Y, Gong J H, Pan D. Synthetic Met, 2006, 156(11-13): 792~795.

[12] 郝华. 国产 T700 碳纤维复合材料界面性能研究. 北京: 北京化工大学, 2012.

[13] Sarac S A, Tofail S A M, Serantoni M, John H, Vincent J C, James B M. Appl Surf Sci, 2004, 222(1-4): 148~165.

[14] 王建彬. PAN 基碳纤维表面结构的研究. 北京: 北京化工大学, 2012.

[15] Meng L H, Fan D P, Huang Y D, Jiang Z X, Zhang C H. Appl Surf Sci, 2012(261): 415~421.

[16] Yao L R, Li M, Wu Q, Dai Z S, Gu Y Z, Li Y X, Zhang Z G. Appl Surf Sci, 2012(263): 326~333.

[17] 龚伟明. 高模碳纤维表面结构及其与 TDE-85 界面性能的研究. 哈尔滨工业大学硕士学位论文, 2010.

[18] 王晓坡. T-700 级碳纤维的表面特征评价及其复合材料界面性能研究. 哈尔滨工业大学硕士学位论文, 2010.

[19] Bai Y J, Wang G C, Lun N. Carbon, 2006, 44(9):1773~1778.

[20] 谭婷婷. 高性能 PAN 基碳纤维微观结构与力学性能相关性研究. 山东大学硕士学位论文, 2013.

[21] 葛葛一, 陈娟, 柳华实, 王成国. 化工学报, 2009, 60(1):238~243.

[22] Wu Q, Li M, Gu Y Z, Li Y X, Zhang Z G. Compos Part A, 2014 (56): 143~149.

[23] 陈娟, 王成国, 丁海燕, 葛葛一, 蔡相军. 化工科技, 2006, 14(4): 9~12.

[24] 谭婷婷, 王成国, 井敏, 冯志海, 杨云华, 陈旻, 谢奔. 功能材料, 2012, 43(16): 2226~2230.

[25] 杨序纲. 复会材料界面. 北京: 化学工业出版社, 2010, 91~93.

[26] Robinson I M, Zakikhani M, Day R J. J Mater Sci Lett, 1987, 6(10):1212~1214.

[27] Wang A, Dhamelincourt, Dubesssy J, Guerard D, Landais P, Lelaurain M. Carbon, 1989(27): 209.

[28] 蔡则田. 用 Raman 光谱研究碳纤维结构及其微观力学性能. 上海: 东华大学硕士学位论文, 2010.

[29] 贺福. 碳纤维及石墨纤维. 北京: 化学工业出版社, 2010, 245,362.

[30] Melanitis N, Tetlow P L, Galiotis C. J Mater Sci,1996,31(4): 851~860.

[31] 张新, 马雷, 李常清, 童元建, 徐华. 北京化工大学学报, 2008, 35(5): 57~60.

[32] 刘福杰, 王浩静, 范立东, 朱珍平. 化工新型材料, 2009, 37(1): 41~43.

[33] 曹伟伟, 朱波, 井敏, 王成国. 光谱学与光谱分析, 2008, 28(12): 2885~2889.

[34] Huang Y, Young R J. Carbon, 1995(2): 97~107.

[35] Mickey G H, Jeffrey S C, Abdullah A K, Andrea L W, Jiyi K, Jodie E B, Bronwyn L F. Carbon, 2014(68):240~249.

[36] Takayuki K, Kazunori S, Yoshinori F, Masaki F, Takayuki, Kohji T. Carbon, 2011(49): 1646~1652.

[37] 周南. 国产 CCF-1 碳纤维的表征及其双马来酞亚胺树脂基复合材料的性能和固化动力学研究. 北京化工大学硕士学位论文, 2007.

[38] 张福华, 赫晓东, 王荣国. 高科技纤维与应用, 2008, 33(1): 24~27.

[39] 孙银洁, 胡胜泊, 李秀涛. 宇航材料工艺, 2010(2): 97~101.

[40] Ryu S K, Park B J, Park S J. J Colloid Interf Sci, 1999(215):167~169.

[41] Lee Y S, Lee B K. Carbon, 2002 (40): 2461~2468.

[42] Gerald A Z, Bernd S, Notburga G. Carbon, 2006(44): 3239~3246.

[43] Sauder C, Lamon J, Pailler. Carbon, 2004, 42(4):715~725.

[44] 李东风, 王浩静, 贺 福, 王心葵. 新型炭材料, 2007, 22(1): 59~64.

[45] Arshad H W, Lutfullah K. New Carbon Mater, 2009, 24(1):83~88.

[45] 王明先, 王荣国, 刘文博. 玻璃钢/复合材料, 2007(1): 28~32.

[46] Park S J, Seo M K, Lee Y S. Carbon, 2003(41): 723~730.

[47] 王延相, 何东新. 金山油化纤, 2004(23): 11~16.

[48] 陈晓. 高性能聚丙烯腈基碳纤维微观结构和形态结构研究. 上海: 东华大学硕士学位论文, 2010.

[49] 孟昭富. 小角 x 射线散射理论及应用. 长春: 吉林科学出版社, 1996, 22~32.

[50] Lozano-Castello D, Raymundo-Pinero E, Cazorla-Amoros D, Linares-Solano A, Muller M, Riekkel C. Carbon, 2002(40): 2727~2735.

[51] Salinas-Torres D, Sieben J M, Lozano-Castello D, Burghammer M, Riekkel C, Cazorla-Amoros D. Carbon, 2012(50): 1051~1056.

[52] 井 敏, 谭婷婷, 王成国, 冯志海, 杨云华. 航空材料学报, 2013, 33(1): 78~83.

[53] 李连贵, 敖玮, 孙秀花, 敖玉辉. 化工新型材料, 2013, 41(3): 57~59.

Characterization Techniques of the Microstructure of Carbon Fibers

CHEN Li¹, HUO Ji-chuan^{2*}, WANG Hai-bin³, LI Lin¹

(1. School of Materials Science and Engineering, Southwest University of Science and Technology, Mianyang 621010, China;
2. Analyses and Testing Center, Southwest University of Science and Technology, Mianyang 621010, China;
3. Mianyang Normal University, Mianyang 621010, China)

Abstract:Carbon fiber as a kind of high performance fibers is the most important reinforced material of advanced composites. The main factor to determine the performance of carbon fiber is its microstructure. Characterization techniques of the microstructure of carbon fibers, such as surface topography, morphological structure, chemical structure, crystalline structure and pore structure are summarized. Surface morphology of carbon fiber is characterized by scanning electron microscope (SEM) and atomic force microscope (AFM). The morphological structure of carbon fiber is investigated by means of transmission electron microscope (TEM). Characterization methods on chemical structure include Raman spectrum and X-ray Photoelectron spectroscopy. Wide angle X-ray diffraction (WXRd) and Small angle X-ray scattering (SAXS) are respectively used to analyze crystalline structure and pore structure. It can be provided reference for obtaining high performance carbon fiber.

Key words:Carbon fiber; Microstructure; Characterization