

# 碳纤维预成型立体织物纤维表面处理及效果评价\*

## The Treatment of Carbon Fiber Surface in 3-D Woven Preforms and its Effects Evaluation

黄玉东, 刘立洵, 王天慧, 张志谦 (哈尔滨工业大学, 哈尔滨 150001)

冯志海, 于瑞莲 (北京材料工艺研究所, 北京 100076)

HUANG Yu-dong, LIU Li-xun, WANG Tian-hui, ZHANG Zhi-qian  
(Harbin Institute of Technology, Harbin 150001, China)

FENG Zhi-hai, YU Rui-lian  
(Beijing Research Institute of Material and Technology, Beijing 100076, China)

[摘要] 对三维正交编织碳预成型物中的纤维表面进行了空气等离子体处理研究, 采用微脱粘技术评价了其复合材料的界面结合性能。结果表明, 处理后复合材料的界面结合性能有较大幅度的提高, 并且织物表层区域纤维表面与织物内部区域纤维表面改性效果基本等同。同时, 分析了等离子体处理对碳纤维单丝本体强度的影响。

[关键词] 碳纤维复合材料; 立体编织预成型物; 等离子体表面处理; 界面微脱粘

[中图分类号] TQ 127.11 [文献标识码] A [文章编号] 1001-4381 (1999) 08-0015-03

**Abstract:** The air-cold plasma treatment of carbon fiber surface in 3-D orthogonal woven preforms was investigated, and the single-fiber push-in (microdebonding) technique was developed to evaluate the interfacial bonding strength between fiber and phenolic resin matrix. It was observed that the interfacial properties had been increased greatly, and the interfacial characteristic between fiber and matrix in interior region of the woven preform was the same as that in surface region after the woven fabric was treated. The loss of tensile properties due to treatment was also investigated and found to be small in the range of useful treatments.

**Key words:** carbon fiber composite; 3-D woven preform; plasma treatment; interfacial microdebonding

近年来, 碳纤维编织整体预成型物作为增强相越来越多地被用于高性能树脂基复合材料的制造业中。增强材料的立体编织结构从根本上解决了以往材料(如层合结构)的分层问题, 并可根据使用性能及受力状态要求设计编织方案, 最大限度地发挥增强纤维的高强度特性。但由于制品使用性能的需要, 纤维编织结构比较紧密, 加之编织的多方向性, 严重影响树脂在注入过程中充分浸润在织物的每根纤维之间。所得制品常因结构内部的局部缺陷, 而产生灾难性的超前破坏, 影响了制品

的使用性能、限制了其应用范围。所以立体增强结构的最关键问题之一在于织物内部纤维与基体树脂的浸润性和界面粘接性<sup>[1]</sup>。为解决上述问题, 人们曾在合成树脂基体改进、织物编织程序设计、树脂流动模型分析计算、现场实验估测树脂流动过程以及工艺改进(如注射压力与树脂浸润性关系研究)等方面<sup>[2,3]</sup>进行了较多的探索工作, 但对于整体织物中纤维表面活化处理的研究尚未见报道。本文针对碳纤维三维正交编织预成型物纤维表面进行了空气等离子体(Plasma)处理研究, 为提高立体织物中纤维与基体界面的粘接性, 改善其复合材料的工艺性进行初步的探索。

[收稿日期] 1998-11-28,

\* 国家自然科学基金资助项目

## 1 实验方法

### 1.1 预成型立体织物的制备

将碳纤维(吉林炭素厂生产,1K)表面涂以纺织型浆料,使纤维束满足编织工艺要求(如集束性、柔韧性、防摩擦性等),然后编织成三向正交预成型结构,试样尺寸为 $200\text{mm} \times 30\text{mm} \times 5\text{mm}$ 。然后将织物放入有流动 $\text{N}_2$ 保护的容器内加热,清除碳纤维表面的纺织型浆料,温度为 $150 \sim 280$ 。

### 1.2 表面处理

将织物水平放入等离子体处理腔,在一定真空度和功率条件下进行处理,然后取出织物。为进一步考察等离子体对碳纤维单丝强度的影响,对碳纤维丝束也进行了处理。

### 1.3 复合材料样品的制备与表征

碳/酚醛单向复合材料采用模压方法成型;三向正交编织复合材料采用RTM工艺制备。采用电子万能试验机 and 作者研制 HIT-300 型的微脱粘仪<sup>[4]</sup>表征复合材料的层间剪切强度(ILSS)和单纤维与基体间界面微脱粘力值( $F_{deb}$ ), $F^{0+}$ 、 $F^{1-}$ 和 $F^{30}$ 分别为界面刚刚开始脱粘、刚刚完全脱粘和50%脱粘时的力值。

## 2 结果与讨论

### 2.1 单向纤维表面改性及效果评价

为研究等离子体对碳/酚醛体系界面结合性能的作用以及选定合适的处理参数、为多向织物改性及效果评定提供参考,首先对碳纤维经不同时间改性条件下,其酚醛树脂复合材料界面性能变化进行了研究。图1为在一定功率、一定真空度、不同处理时间下得到的复合材料界面性能。可以看出:经过等离子体处理后,单向碳纤维/酚醛复合材料的界面粘合性能有明显提高,其中处理20min时提高最为显著,ILSS提高幅度为52.8%、 $F$ 提高了56.5%。之所以有如此显著的提高是由于等离子体对纤维表面具有净化、刻蚀、改变化学组成及结构等综合的物理、化学作用,使碳纤维的表面性质有了明显的变化<sup>[5]</sup>。由图1还可以看出:由微脱粘方法测得的单纤维与基体间界面微观结合性能与材料宏观ILSS具有相当好的对应趋势,说明采用界面微脱粘方法从微观上表征界面结合性能、评价纤维表面处理效果是可行的。单向复合材料的界面结合性能可以用层间剪切强度来宏观整体评价,而对于碳纤维多向编织复合材料,则无法采用类似的方法来表征。因此,微脱粘方法就成为表征多向编织复合材料力学性能、尤其是界面粘合性能的重要手段。

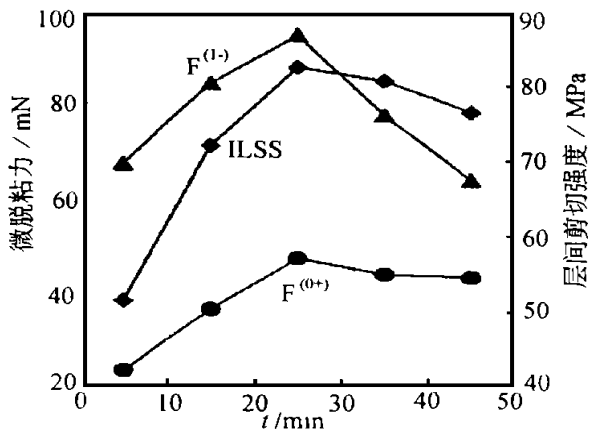


图1 处理时间对单向复合材料 ILSS 及  $F_{deb}$  的影响

Fig. 1 Effect of treatment time on ILSS and  $F_{deb}$  of unidirectional composite

### 2.2 立体织物纤维表面等离子体改性对复合材料界面粘合性能的影响

作为立体编织结构的增强材料,能否采用等离子体进行纤维表面改性,所关心的有两点:一是等离子体能否对织物内部纤维表面进行活化。因为三向编织结构很致密,而等离子体的能量又很弱,外层的纤维将会阻碍等离子体粒子对内部纤维表面的作用。二是织物表层纤维和内层纤维的处理效果是否相同。为了搞清这两个疑点,在上述单向纤维处理的基础上对三向正交碳纤维编织物进行了等离子体处理研究。

图2为立体编织复合材料界面微脱粘力值随碳纤维等离子体处理时间的变化曲线。可见:对于立体织物来说,等离子体处理对于提高纤维与基体间界面结合性能也是非常有效的,IFSS值最大可提高43.8%。

图3为处理30min时材料表层与内部区域的界面

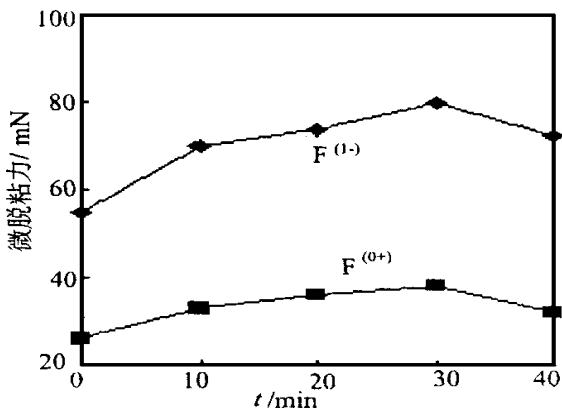


图2 处理时间对编织复合材料  $F_{deb}$  的影响

Fig. 2 Effect of treatment time on  $F_{deb}$  of woven composite

微脱粘测试结果。可以看出:采用等离子体处理碳纤维立体织物,所得复合材料的内部区域和表层区域的纤维/基体界面结合性能基本相同。这说明等离子体可同时致密织物各处进行均匀改性,且效果等同。其原因在于等离子体辉光区中各处基本是等电位的,并且等离子体是在真空负压状态下产生的电子、离子、原子和自由基等,它们的体积非常小,足以渗透在紧密编织物中作用于纤维表面。当然,图2也表明,对于织物要达到良好的界面改性效果,所需要的处理时间要多于单向碳纤维,单向纤维处理20min即可达到最高的界面粘接强度,而对三向编织预成型物则需要30min才能满足。这可能是由于在等离子体中,已经被电离的加速粒子与立体紧密织物中可能存在的未被电离粒子发生碰撞使之继续产生电离的几率有所下降,以及立体紧密织物的插入,因其与单向纤维表面特性不同,而使得其中等离子体电位改变所致。

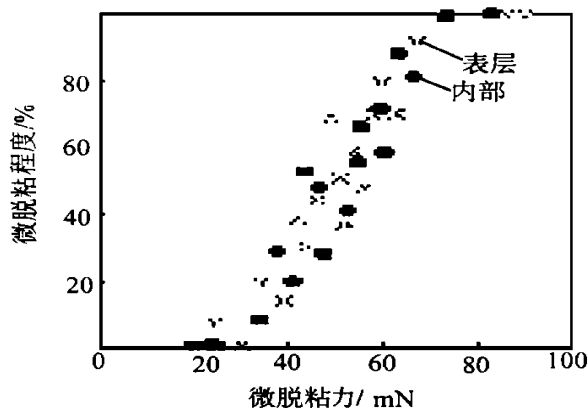


图3 立体编织复合材料表层及内部界面粘接性能

Fig.3 Interfacial bonding properties at the interior and the surface region of the composite

### 2.3 表面处理对纤维强度的影响

图4为单向碳纤维丝束的等离子体处理时间与碳纤维单丝拉伸强度变化的关系曲线(实际结果是按韦伯统计得到的)。可见处理30min后,单丝的抗拉强度下降8.3%,这主要是由于等离子体刻蚀作用,使得纤维表面的石墨微晶边缘层裸露过多,且晶片单元的表观尺寸增大,产生的沟槽引起应力集中,使纤维在拉伸中较早断裂。然而纤维的实际强度损失可能没有8.3%大,原因在于图4中的数据在计算强度时尚未考虑纤维半径的变化;并且实验测得的是等离子体处理后的单向纤维束而不是立体织物。由前面的分析可知等离子体对立体织物中纤维表面的刻蚀作用与对单向纤维束的作用还有所不同。

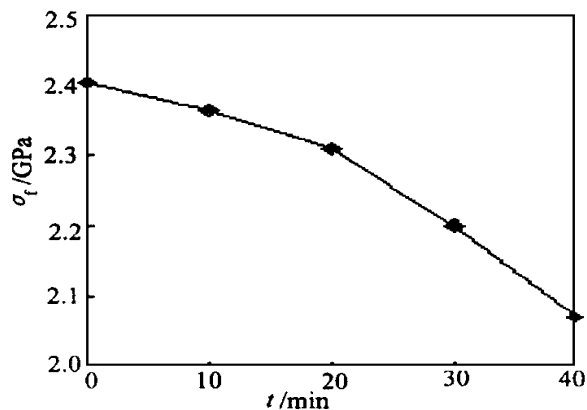


图4 碳纤维单丝强度随处理时间的变化

Fig.4 Curve of the tensile strength of single carbon fiber vs treatment time

### 3 结论

(1) 微脱粘测试技术作为纤维复合材料微观界面力学性能的评价方法是可行的,它与宏观力学性能具有一致性。尤其对于多向编织复合材料的界面性能表征,具有其它技术所无法代替的优越性。

(2) 等离子体处理后,三向正交编织碳/酚醛复合材料的界面结合性能可提高40%以上,而且织物内部和表层区域内的纤维处理结果基本相同。等离子体处理对纤维的损伤在本文的处理工艺条件下是很小的。

### 参考文献

- [1] Y. D. Huang, Z. H. Feng. Proceedings of the 11th International Conference on composite Materials, 1997 IV-754.
- [2] A. Newton, C. Georgallides and M. P. Ansell. Composites Science and Technology, 1996, 56: 329
- [3] R. Wilson. SAMPE Quarterly, 1992, 22: 38
- [4] Y. D. Huang, Z. Q. Zhang, Z. Tong, Y. Z. Wei. Journal of Materials Processing Technology, 1993, 37: 559
- [5] 黄玉东, 张志谦, 王林, 魏月贞. 高技术通讯, 1993, 10: 10

[作者简介] 黄玉东(1965-),男,1993年获得博士学位。现担任哈尔滨工业大学高分子材料教研室主任,教授。从事树脂基复合材料界面及质量控制方面的研究工作,发表学术论文60余篇,取得部级科技成果2项。

联系地址:哈尔滨工业大学高分子材料教研室410信箱(150001)。