

复合材料用碳纤维的表面处理

王云英¹, 孟江燕², 陈学斌², 白杨³

(1. 西北工业大学理学院, 陕西 西安 710072; 2. 南昌航空工业学院材料科学与工程学院, 江西 南昌 330063;
3. 江西蓝天学院机械工程系, 江西 南昌 330098)

[摘要] 碳纤维及其复合材料具有高比强度、高比模量、耐高温、耐腐蚀、耐疲劳和抗蠕变等一系列优异性能, 为了充分发挥碳纤维的性能, 对其进行表面处理非常关键。分别介绍了碳纤维的气相氧化法、电解氧化法、液相氧化法、等离子氧化法、电聚合、气相沉积法和表面镀层等表面处理方法, 并比较了不同处理方法对碳纤维表面结构和性能的影响。碳纤维的表面处理对提高其使用性能是一个重要的保证措施, 针对碳纤维不同的使用要求, 应采用不同的表面处理方法。通过对比各种碳纤维的表面处理方法得知: 目前应用最为广泛的是臭氧氧化法、阳极电解氧化法和等离子氧化法。

[关键词] 碳纤维; 表面处理; 复合材料; 层间剪切强度

[中图分类号] TG17; TB332

[文献标识码] A

[文章编号] 1001-3660(2007)03-0053-05

Surface Treatment of Carbon Fiber for Composites

WANG Yun-ying¹, MENG Jiang-yan², CHEN Xue-bin², BAI yang³

(1. School of Science, Northwestern Polytechnical University, Xi'an 710072, China;

2. Department of Materials Science and Engineering, Nanchang Institute of Aeronautical Technology, Nanchang 330063, China; 3. Department of Mechanics Engineering, Jiangxi Blue Sky University, Nanchang 330098, China)

[Abstract] The carbon fiber and its composites have many excellent performances, such as the high specific strength, the high specific modulus, the heat endurance, anti-corrosion, anti-fatigue, anti-creep etc. It is very important to treat the surface of carbon fibre for making use of its performances. This thesis summarizes several approaches of surface treatment of carbon fibre, for example, gas oxidation, electrolysis oxidation, liquid oxidation, plasma oxidation, electro-polymerization, vapor deposition, electroplating, and compares the influences of different surface treatment methods on the fiber's structure and properties. The surface treatment of carbon fiber is an important measure that makes use of its performances. The surface treatment of carbon fiber is different for making use of requirement. By comparing several treatment approaches, it can be concluded that: ozone oxidation, anode electrolysis oxidation and plasma oxidation are widely used now.

[Key words] Carbon fiber; Surface treatment; Composites; ILSS

0 引言

碳纤维及其复合材料具有高比强度、高比模量、耐高温、耐腐蚀、耐疲劳、抗蠕变、导电、传热和热膨胀系数小等一系列优异性能, 故它既能作为结构材料, 又能作为功能材料使用。

碳纤维是纤维状的碳材料, 化学组成中碳元素占总质量的90%以上, 可形成金刚石、石墨、卡宾等结晶态, 也可形成非晶态的各种过渡态^[1]。在空气中, 350℃以上温度会出现不同程度的氧化, 在惰性气氛中高温时也不熔融, 只是在3500℃以上的高温直接升华^[2]。

目前世界上生产和销售的碳纤维绝大部分是聚丙烯腈基碳

纤维, 而沥青基碳纤维的发展还是在20世纪80年代后期, 此外, 气相生长碳纤维还在研究中。原料及制法不同, 所得碳纤维的性能也不一样。

碳纤维可单独使用, 但绝大多数是以复合材料的形式使用, 其中, 又以碳纤维增强树脂基体复合材料为主要形式。碳纤维增强树脂复合材料(CFRP)作为工程结构材料使用时, 要求层间剪切强度(ILSS)在80MPa以上, 最好在90MPa以上。未经表面处理碳纤维, 其CFRP的ILSS一般在50~60MPa之间, 达不到使用要求的下限值; 碳纤维经表面处理后, 其CFRP的ILSS可提高到80~120MPa, 能满足使用要求。碳纤维经表面处理的能显著改善纤维与基体树脂之间的界面粘接, 充分发挥增强纤维的高强度和高模量特性, 使其强度利用率达到80%~90%; 而未经表面处理碳纤维的强度利用率仅为55%~60%。因此, 碳纤维的表面处理成为其在树脂基复合材料使用时考虑的一个重要因素。

[收稿日期] 2006-11-20

[作者简介] 王云英(1963-), 女, 山西闻喜人, 副教授, 博士, 研究方向为复合材料老化及防老化。

1 碳纤维的表面结构与表面性能

碳纤维表面性能主要取决于表面形态结构、比表面积、活性比表面积、表面能和表面官能团等。

1.1 表面粗糙度

碳纤维表面粗糙度是指表面高低不平的程度,也称之为凹凸度。表1列出了几种碳纤维的表面粗糙度以及表面处理对它的影响。

表1 碳纤维的表面粗糙度^[3]
Table 1 Surface roughness of carbon fiber

碳纤维牌号	一根单纤维的表面积 $/(\times 10^{-6} \text{ m}^2 \cdot \text{m}^{-1})$		凹凸度/%	
	激光法 表面积	密度法 表面积	凹凸度 I (未表面处理)	凹凸度 II (表面处理)
HT T300U	22.1	22.2	48	95
HT HT7U	21.7	21.7	21	47
HS X550-U	19.5	19.5	21	65
HS X550-S	19.4	19.4	36	73
HS STⅢU	21.1	21.1	14	41
HS STS	21.1	21.3	23	49

1.2 表面积和活性表面积

活性比表面积是指在表面引入活性官能团的点和边缘棱角不饱和碳原子所占点的加和面积。一般情况下,碳纤维的活性比表面仅为总比表面积的5%~14%^[4]。表2列出了碳纤维表面处理活性比表面积的变化,碳纤维经表面处理比表面积都有所提高。

表3 碳纤维的表面处理效果^[6]
Table 3 Surface treatment effect of carbon fiber

类型	处理	官能团的存在				表面积	复合材料性质/MPa		
		表面含氧量 /%	比率/%				ILSS (平行方向)	抗拉强度 (直角方向)	弯曲方向 (直角方向)
			羧基	羟基	羰基				
碳纤维 T300	未处理	0.16	64	22	14	0.43	50 ~ 60	30 ~ 40	50 ~ 60
	处理	0.34	62	28	10	0.58	80 ~ 90	50 ~ 60	80 ~ 100
试验方法		ESCA					EP ^① 828/BF ₃ · MEA ^② 、V _f ^③ = 60%		
							ASTM	ASTM	ASTM
							D2344	D3039	D790

注:①EP为环氧树脂;②BF₃·MEA为三氟化硼单乙胺,为潜固化剂;③CFRP中碳纤维所占总体积的百分数

1.3 表面官能团

碳纤维表面含氧官能团主要有羧基、羟基和羰基等,表面处理都使碳纤维表面含氧官能团增加。表3列出了主要含氧官能团的浓度及其对ILSS的影响。

1.4 表面能

碳纤维表面能低,润湿性差,接触角大,表面呈现出憎液性;经表面处理,表面能增加,润湿性得到改善后,接触角变小,表面呈现出亲液性。例如,未经表面处理碳纤维的等温吸附水量为22微克分子/g,表面处理提高到61微克分子/g。

碳纤维经表面处理,表面能的提高显著改善了与基体树脂的润湿性能,处理前后表面能的变化见表4。

表2 碳纤维的比表面积和活性比表面积^[4]

Table 2 Specific surface area and active specific surface area (ASA) of carbon fiber

纤维	脱氧后比表面积/($\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$)		ASA ^① / ($\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$)	ASA ^① 所 占比例/%
	100℃	950℃		
HT T300U	0.495	0.635	0.073	11.1
HT7U	0.399	0.484	0.047	9.7
HS X550U	0.442	0.603	0.046	7.71
HS X500S	0.495	0.630	0.085	13.4
HS STⅢU	0.382	0.473	0.025	5.2
HS STⅢS	0.404	0.488	0.044	10.0

注:①ASA为活性比表面积

ASA是碳纤维表面最为活跃的因素,可与基体树脂的活性基团发生化学反应,在界面层生成强的化学键,使ILSS得到显著提高(见图1)。

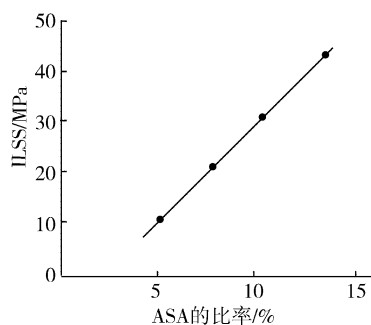


图1 ASA与ILSS的关系^[5]

Figure 1 Relation of ASA and ILSS

表4 碳纤维表面处理表面能的变化^①

Table 4 Changes of surface energy after carbon fiber surface treatment

处理	$\gamma_s / (\text{MJ} \cdot \text{m}^{-2})$		γ_s^p		γ_s^d		与环氧树脂接触角	
	γ_s	增量/%	γ_s^p	增量/%	γ_s^d	增量/%	$\theta / (^\circ)$	减量/%
未处理	48.68	—	14.55	—	34.13	—	42.75	—
表面处理 方法 I	56.87	16.80	19.81	36.15	37.06	8.59	33.30	22.11
表面处理 方法 II	55.59	14.19	20.93	43.85	34.66	1.50	33.38	21.92

注:①用臭氧进行表面处理

2 碳纤维的表面处理方法

碳纤维的表面处理方法有:1)表面氧化法,又可分为气相氧化法、阳极电解氧化法、等离子氧化法和液相氧化法等;2)表面涂层法,又可分为清洗与涂层、氧化与涂层等;3)表面沉积法,又可分为化学气相沉积法(CVD)、热解涂层法和晶须化法等;4)其他方法中还有中子辐照、电聚合与接枝共聚以及混合法等。在工业上碳纤维表面处理得到实际应用的主要有阳极电解氧化法和气相氧化法;等离子氧化刻蚀正在实用开发;而液相氧化法主要用于间歇处理和机理研究。

2.1 气相氧化法

气相氧化法显著的优点是设备和工艺简单,成本低,氧化性气体可用空气、氧气、臭氧、二氧化碳和水蒸气等。其中,臭氧氧化法的工艺参数易于控制,处理效果显著,已得到实际应用。

臭氧的产生可用无声放电和光化学反应等方法。无声放电法又可分为传统的间歇放电法和高频表面放电法,前者结构复杂,且需高压(6~15kV);而后者是近几年发展起来的新方法,效率高,易实现小型化^[5]。光化学反应是利用紫外线的能量产生臭氧,臭氧在一定条件下又分解放出新生态氧,与碳纤维表面碳原子进行氧化反应,生成含氧官能团。臭氧的半衰期很短且很不稳定,极易自行分解成一个氧分子和一个新生态活泼氧原子;新生态氧原子是强氧化剂,它氧化碳纤维表面不饱和碳原子,生成含氧官能团。

利用碳纤维的导电性能,可直接通电进行表面处理。其特点是丝束内外温度均匀,丝束内所含空气易被驱出,因而使氧化反应有效而均匀地进行,处理效果见表 5。

表 5 直接通电进行表面处理的效果^[6]

Table 5 Effect of surface treatment with electricity

O ₃ 体积分数 /%	含 O ₃ 空气流 量/(m ³ ·h ⁻¹)	处理时间 /min	电流值/A	ESCA 分析
0.1	0.1	2	2	0.11
2.0	0.1	2	2	0.22
6.0	0.1	2	2	0.28
2.0	1.0	2	2	0.23
2.0	0.5	0.5	2	0.21
2.0	0.5	5	2	0.25
2.0	0.5	2	0.5	0.12
2.0	0.5	2	1	0.16
2.0	0.5	2	4	断丝

贺福等^[7]用气相氧化法对碳纤维进行表面处理,可使碳纤维复合材料(CFRP)的层间剪切强度(ILSS)提高 40%~76%,其原因是纤维表面增加了化学官能团和比表面积。

2.2 阳极电解氧化

阳极电解氧化亦称电化学氧化法,碳纤维作为阳极,电解质可用无机酸及盐,也可用有机酸及盐,也可用碱类,如氢氧化钠等。电解液中含氧阴离子在电场作用下向阳极碳纤维移动,并在其表面放电而生成原子态的氧而进行氧化反应,生成含氧官

能团。

电解质种类不同,氧化历程也不同。电解质的种类还影响表面处理效果,如 NaOH 和 HNO₃ 的比较而言,NaOH 电解质有利于 ILSS 的提高。但是,电解氧化处理后纤维之间和纤维表面残留的钠不易洗干净,给应用造成不利影响^[8]。另外,NaOH 和 HNO₃ 对复合材料的断裂形态也有较大的影响。未经表面处理碳纤维所制复合材料属于典型的剪切断裂,而 NaOH 处理的碳纤维在脆性断裂的范畴,而 HNO₃ 处理的碳纤维介于两者之间,这是因为 NaOH 为电解质进行氧化刻蚀时,在碳纤维表面主要生成强酸性基团羧基,而 HNO₃ 为电解时主要生成强酸性的羧基和弱酸性的酚羟基^[9]。用铵盐水溶液作电解时还可在表面引入含氮官能团,从而促进了界面的粘接。用铵盐水溶液作为电解质时,阳极氧化 2min 可使 ILSS 提高 61%。

碳纤维的电解表面处理也可采用混合方法。第一次采用酸性电解质;第二次采用碱性电解液处理,可使 ILSS 得到显著提高。例如,拉伸强度为 5.0GPa 的 PAN(聚丙烯腈)基碳纤维,在硝酸电解液中处理,然后用水洗涤干净,在 200℃ 空气中干燥,接着在 700℃ 氮气中处理 1min;最后再在 0.4% 的 NaOH 水溶液中浸渍 1min;所制复合材料的 ILSS 为 118MPa;而采用 NaOH 电解处理,则 ILSS 为 122MPa。

北京化工大学庄毅等^[10]研究了碳纤维表面组成与结构的变化及阳极氧化表面处理对碳纤维复合材料层间剪切强度的作用与影响,结果表明:采用碳酸氢铵为电解质表面处理,其复合材料的层间剪切断裂转变为以张力断裂形式为主;通过适当地增加碳纤维表面的羟基含量,提高活性碳原子数与非活性碳原子数比,可有效地改善碳纤维复合材料的使用性能,使碳纤维层间剪切强度提高 49%,层间剪切强度达 85.5MPa。

北京化工大学的王成忠等^[11]对各向同性沥青基碳纤维进行电化学氧化表面处理,分析了碳纤维表面含氧官能团和表面微观形貌的变化过程,实验结果表明:碳纤维经电化学氧化表面处理,表面含氧官能团明显增加;碳纤维表面的氧化刻蚀首先发生在表面不规则突起处,作用的结果使碳纤维表面趋于更光滑,继续氧化使碳纤维表面出现规则排列的沟槽。

哈尔滨工业大学刘宇艳等^[12]以碳酸氢铵为电解质的阳极氧化和以马来酸酐为溶质进行的低温等离子体处理,对碳纤维表面进行改性,发现良好的界面粘接可以提高复合材料的抗疲劳性能,但是过强的界面粘接反而导致复合材料疲劳性能的下降。

北京化工大学刘杰等^[13]采用电化学氧化法对 PAN 基碳纤维进行连续氧化处理,研究结果表明,碳纤维经电化学氧化处理后,其表面的粗糙度和比表面积增大;电化学氧化处理后的碳纤维表面羟基含量提高 55%,活性碳原子数增加 18%;采用适当的处理条件可使碳纤维增强复合材料的 ILSS 提高 20% 以上。

2.3 等离子氧化处理

采用低温等离子或微波等离子对碳纤维进行表面处理也是行之有效的方法,该方法的特点是气-固反应无污染,处理时间较短,氧等离子体的处理效果较好。但是,等离子体的产生需要一定的真空环境,所以设备复杂,给连续、稳定和长时间处理带来一定的困难。但该方法仍处于研究和完善阶段。但是,从表面处理效果来分析,采用氧等离子体处理可提高 ILSS,见表 6。

表6 不同等离子体处理效果的比较^①

Table 6 Comparison of effects for different plasma surface treatment

等离子体	羰基含量	酮基含量	醚键含量	表面含碳量/%	表面含氧量/%	表面含氮量/%	ILSS /MPa
氧等离子体	2.72	6.05	7.91	84.6	12.9	2.6	82.4
氮等离子体	2.95	5.00	8.60	88.4	8.6	3.0	71.7
氩等离子体	2.96	5.40	8.30	88.3	4.8	7.0	69.6

注:① 未处理的 ILSS 为 68.1MPa

华东理工大学贾玲等^[14]将碳纤维预浸芳基乙炔后进行空气等离子处理,使芳基乙炔接枝在碳纤维上,结果表明:经过等离子处理以后的碳纤维/芳基乙炔复合材料的层间剪切强度(ILSS)最大可提高 12.4MPa,而碳布接枝了丙烯酸单体以后,ILSS 最大提高到 51.27MPa。

哈尔滨工业大学刘新宇等^[15]采用冷等离子体接枝法对碳纤维织物进行表面处理,研究了冷等离子体接枝处理对碳纤维织物/环氧复合材料 ILSS 的影响,结果表明:冷等离子体接枝处理优于冷等离子体处理;冷等离子体接枝处理提高了反应注射成型(RTM)时树脂基体对碳纤维的浸润性,改善了复合材料的界面性能,ILSS 可提高 21%。

2.4 液相氧化

液相氧化的时间较长,与碳纤维生产线相匹配有困难,而多用于间歇表面处理和研究表明该方法的机理,该方法常用氧化性酸。

碳纤维经硝酸表面处理后,比表面积和表面含氧官能团都得到显著提高,见表 7。氧化使表面含氧官能团的浓度增加,不饱和活性碳原子数目增加,结果使 ILSS 提高。用硝酸处理碳纤维对其拉伸强度的影响如图 2 所示。

表7 液相氧化对碳纤维表面性能的影响^[9]

Table 7 Effect of liquid oxidation on surface performances of carbon fiber

处理方法	酸性基团/(微克分子·g ⁻¹)	比表面积/(m ² ·g ⁻¹)
未处理	3	0.38
HNO ₃ (24h)	21	1.40

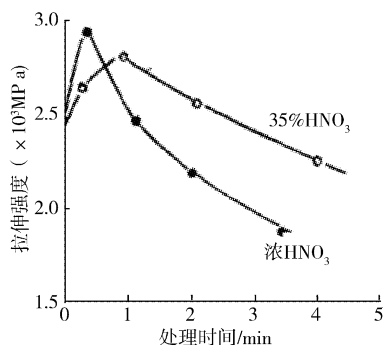
图2 硝酸处理碳纤维对其拉伸强度的影响^[16]

Figure 2 Effect of nitric acid treated carbon fiber on tensile strength

西北工业大学李铁虎等^[17]采用液相氧化法对 PAN 聚丙烯腈基碳纤维进行了表面处理,发现碳纤维表面氧化处理的时间以 24h 为最佳,处理液的浓度越大,处理效果越显著。

中南大学李庆余等^[18]研究了不同工艺的液相碳纤维表面

氧化处理,结果表明,采用 10% HNO₃, 80℃、恒温、超声波、处理时间 5min 的工艺对碳纤维进行表面处理最合理,处理后碳纤维表面含氧基团的含量最高。

2.5 电聚合

电聚合是在电场力作用下使含有活性基团的单体在碳纤维表面聚合成膜,以改善其表面形态和组成。处理后的碳纤维表面,有含氧的活性基团产生^[19]。处理后的碳纤维与环氧 648 (固化剂为 BF₃·MEA)复合成单向板材,ILSS 可达到 104MPa。

电聚合接枝还可采用苯乙炔马来酸酐、甲基乙烯醚马来酸酐、乙烯丙烯酸共聚物和烯炔马来酸酐等,它们属于热塑性聚合物,耐高温性能差,因而所制复合材料的高温层间剪切强度和湿态层间剪切强度有不同程度下降。

2.6 其它表面处理方法

1) 空气氧化法

碳纤维在 360℃ 的空气中开始缓慢氧化,随着温度的升高,氧化反应逐步激烈,最佳表面处理温度在 400℃ 左右。但是工艺条件十分苛刻,温度的波动若失控,将使碳纤维的拉伸强度急剧下降,但此法的特点是设备简单,成本低,无公害。

如果在空气加入一定量的 NO₂ 可降低热处理温度,表面处理的效果也相当好。例如,在空气加入 9% 的 NO₂,在 380℃ 处理 30s,可使 ILSS 由 79MPa 提高到 118MPa。

2) 阴极还原法

阴极还原法是以碳纤维为阴极、有机胺化物为电解质,通过控制碱性有机胺的浓度、电压、电流密度、通电时间和处理温度等取得最佳处理效果,处理结果使 ILSS 得到提高,见表 8。

表8 阴极还原法的表面处理效果^[20]

Table 8 Surface treatment effect of cathode reduction

胺化物	电解质	ILSS/MPa
1,4-丁二胺	无	110
吡啶	NaClO ₄	101
二乙胺	Et ₄ NBr	95
三乙胺	NaClO ₄	91
未处理		84

3) 氧化与洗涤相结合

碳纤维经气相氧化(O₃)或阳极电解氧化后,再用碱性有机溶剂浸渍与洗涤,可有效地除去碳纤维表面的沉积物和污染物,使 ILSS 和垂直纤维方向的拉伸强度(TS_⊥,指垂直方向的拉伸强度)得到提高,见表 9。

4) 气相沉积与表面涂层

在氢气气氛中加入硅有机物,在高温下可在碳纤维表面生成 SiC 晶须或者 SiC 沉积物。生成的 SiC 晶须是三维形态,扩大了比表面积,增加了凹凸度,使 ILSS 得到提高。碳纤维表面沉积 SiC 还可提高其抗氧化性能,也是目前提高碳纤维抗氧化能力的主要技术途径之一。

碳纤维表面涂覆聚铝氧烷,在高温热处理,则碳纤维表面生成氧化铝涂层,使其抗氧化性能得到提高,可与金属复合制取碳纤维增强金属基复合材料。

南京理工大学汪信等^[21]采用溶胶-凝胶法在碳纤维的表面涂覆了氧化铝和钇稳定的氧化锆(YSZ)涂层,通过比较氧化物

涂层前后碳纤维/环氧复合材料的力学性能发现, Al_2O_3 和 YSZ 涂层后使 ILSS 分别提高了 17.7% 和 52.0%, 拉伸强度和弯曲强度也均稍有提高; 且在碳纤维表面形成的 Al_2O_3 或 YSZ 涂层在 350 ~ 700℃ 能有效地减缓碳纤维环氧基复合材料的氧化失重速率。

表 9 碳纤维表面氧化与洗涤相结合的处理效果^[22]

Table 9 Effect of surface oxidation and cleanse treated carbon fiber

氧化方法	表面处理	碱性有机溶剂 (室温下清洗 1min)	TS \perp ^① /MPa	ILSS /MPa
	未处理	未洗涤	47	60
O_3 氧化	1.5% O_3	吡啶	94	96
	30s, 130℃	未洗涤	70	87
阳极氧化	5% 磷酸水溶液	DMF	92	90
	1min, 0.5A/ m^2	未洗涤	60	85
阳极氧化	5% 硝酸钠水溶液	DMF	89	91
	1min, 0.5A/ m^2	未洗涤	64	84

注: ①“TS \perp ”指垂直方向的拉伸强度, 按 ASTM-D3033 测试。

中国科学院金属研究所王玉庆等^[23]研究了在碳纤维表面涂覆 SiO_2 的工艺及其对碳纤维性能的影响, 结果表明涂覆 SiO_2 层后, 碳纤维的强度基本上保持不变, 且有效地提高了碳纤维的抗氧化性能。

5) 表面镀层

中国科学院金属研究所韩耀文等^[24]研究了采用磁控溅射离子镀 (MSIP) + 磁控溅射 (MS) 镀膜方法在碳纤维表面真空镀铝, 研究了纤维及复合材料发现: MSIP + MS 法溅射镀铝的碳纤维, 其室温强度与原始碳纤维无明显变化, 其 Al/C 两相结合良好、致密, 用镀铝碳纤维制取金属基复合材料, 要避免碳纤维高温下产生化学反应变质。

6) 辐射接枝法

哈尔滨工业大学马恒怡等^[25-26]采用 ^{60}Co 射线辐射接枝方法对粘胶基碳纤维进行表面改性, 研究了接枝溶液种类和吸收剂量对接枝率和复合材料界面性能的影响, 吸收剂量对碳纤维抗拉强度的影响, 结果表明: 环氧/丙酮溶液体系是碳纤维辐射接枝改性的理想溶液, 在此溶液中辐射, 当吸收剂量大于 0.1KGY 时, 纤维表面的接枝率为 4.2%, 复合材料的 ILSS 提高了 20% 以上; 在合适的吸收剂量下辐射可提高碳纤维的抗拉强度; 接枝后纤维表面粗糙度明显增大, 与树脂的机械嵌合作用增强。

清华大学刘文文等^[27]研究了高能电子束辐射前后的碳纤维表面结构, 结果表明: 随着辐射剂量的增加, 碳纤维表面石墨微晶尺寸增大, 但对碳纤维的晶型结构无影响。

3 结 语

对比各种碳纤维的表面处理方法可知: 目前应用最为广泛的是臭氧氧化法、阳极电解氧化法和等离子处理法。其中臭氧氧化法工艺较为简单, 设备造价也比较低, 处理时间短, 但处理效果显著, 是目前对碳纤维连续进行表面处理的较好方法。阳极电

解氧化方法同样具有许多优点, 即氧化反应速度快, 处理时间短, 可与碳纤维生产线相匹配, 氧化缓和, 反应均匀, 且易于控制, 处理效果显著, 使层间剪切强度得到大幅度提高。在阳极电解氧化这个处理方法上正在研究新型阳极电解槽, 使其结构合理, 便于操作和故障的排除, 因此发展前景较大。等离子处理法的特点是气-固反应无污染, 处理时间比较短。氧等离子体的处理效果比较好, 特别是等离子聚合膜法值得进一步研究。但是, 等离子体的产生需要一定的真空环境, 所以要求的设备复杂, 这给连续、稳定和长时间的处理带来一定的困难。特别是生产装置需进一步改进和完善。

综上所述, 可知臭氧氧化法适用于成本较低的民用品碳纤维的生产, 而阳极电解法比较适用于有一定成本投入的工业生产。但对于一些技术要求较高的行业来说, 例如航空航天行业, 等离子处理法却是最好的, 而且其发展前景也最广, 但是其投资也是最大的。

我国碳纤维虽然已应用于航空航天、文体器材、纺织机械、医疗器械、土木建筑、电子工程、石油化工、环境保护、劳动保护、原子能工程、汽车、冶金等行业之中, 但使用的数量、应用的深度和广度与世界先进的国家和地区, 特别是美国和日本相比较还有较大的差距。随着碳纤维的应用领域将不断增大, 市场需求量也将进一步增加, 发展前景将十分看好。碳纤维的表面处理则是提高其使用性能一个重要保证措施, 因此加强碳纤维表面处理的研究就显得十分重要。

[参 考 文 献]

- [1] 王茂章, 贺福. 碳纤维的制造、性质及其应用 [M]. 北京: 科学出版社, 1997. 89-123
- [2] Fitzer E, Heym M. Heat decomposition of carbon fiber [J]. High Temperatur-High Pressures, 1978, (10): 26
- [3] 进藤昭男. 炭素の表面 [J]. 特殊钢, 1986, 36(1): 43
- [4] 进藤昭男. 炭素表面の性质 [J]. 炭素, 1989, 12(140): 269
- [5] Yanai H. 炭素纤维の氧化 [J]. 化学装置, 1987, (7): 87
- [6] 浅井肇, 特开昭. 炭素の电氧化 [P]. 日本专利: 61-119770, 1977-09-12
- [7] 贺福, 千润娥. 炭纤维气相氧化法 [P]. 中国专利: 86. 108839. 5, 1990-05-12
- [8] 中谷宗祠, 中尾富士夫. 炭素纤维の表面 [J]. 纤维と工业, 1988, 44(2): 61-63
- [9] Figueiredo J L. Carbon fibers filaments and Composites [M]. Koln: Kluner Academic Publishero, 1989. 158, 263
- [10] 庄毅, 梁节英, 刘杰. PAN 基碳纤维阳极电解氧化表面处理的研究 [J]. 合成纤维工业, 2003, 26: 5-7
- [11] 王成忠, 杨小平, 于运花, 等. XPS/AFM 研究沥青基碳纤维电化学表面处理过程的机制 [J]. 复合材料学报, 2002, 19(5): 28-32
- [12] 刘宇艳, 黄玉东, 刘立洵, 等. 界面性能对单向碳纤维/环氧复合材料弯曲疲劳性能的影响 [J]. 物理测试, 2003, (1): 5-8
- [13] 刘杰, 郭云霞, 梁节英. 碳纤维表面电化学氧化的研究 [J]. 化工进展, 2004, 23(3): 282-285
- [14] 贾玲, 周丽绘, 薛志云, 等. 碳纤维表面等离子接枝及对碳纤维/PA (下转第 60 页)

3 结 语

1) 为了拓宽稀土的应用,须加强稀土作用于铝合金表面处理的基础研究。

2) 铝合金表面稀土转化膜技术能显著提高铝合金的耐腐蚀性能,且具有无毒、无污染,生产工艺简单等特点,是替代铝合金铬处理的一种有效途径,广泛用于汽车、摩托车部件及一些特殊要求的材料的表面处理。对于非化学浸泡方法使稀土在铝合金表面成膜需要我们进一步关注,如阴极电解成膜法。

3) 稀土对铝合金阳极氧化是有益的,它能提高铝合金阳极氧化能力、增加阳极氧化膜的厚度、改善阳极氧化膜的性能。在铝合金阳极氧化中利用好稀土,使铝合金保持稳定、优秀的力学及表面性能,需要关注稀土在铝合金或阳极氧化溶液中的添加工艺;稀土盐封闭铝合金阳极氧化膜工艺大多是以长时间浸泡法为基础的,开发研制一种可用于大规模工业化生产的铝合金阳极氧化膜稀土盐封闭新工艺,是今后研究的一个重要方向;阳极氧化膜上沉积稀土转化膜需要关注成膜工艺、工艺中各种因素对稀土沉积过程的影响及稀土膜的沉积机理,使膜的抗腐蚀性得到进一步改善。

[参 考 文 献]

- [1] 吴敏,孙勇. 铝及其合金表面处理的研究现状[J]. 表面技术, 2003,32(3):13-15
- [2] 孙伟成,张淑荣,侯爱芹. 稀土在铝合金中的行为[M]. 北京:兵器工业出版社,1992. 1
- [3] Hinton B R W. The inhibition of aluminum alloy corrosion by cerium cations [J]. Metal Forum,1984,7(4):211-217
- [4] Hinton B R W. The inhibition of aluminum alloy corrosion by rare earth metal cations [J]. Corrosion Australas,1985,10(3):12-16
- [5] Hinton B R W. Cerium conversion coatings for corrosion protection of aluminum[J]. Materials Forum,1989,9(3):162-165
- [6] Hughes A E, Taylor R J. XPS, SEM characterization of hydrated cerium oxide conversion coatings[J]. Surface and Interface Analysis,1995,23(7/8):540
- [7] 王继徽,蒋忠锦,孙际琪. 铝合金表面稀土转化膜成膜机理初探[J]. 湖南大学学报,2000,27(4):31-35
- [8] 陈溯,陈晓帆. 铝合金表面稀土转化膜工艺研究[J]. 材料保护,2003,36(8):36-38
- [9] Hong Shih. Passivation in rare earth metal chlorides- a new conversion coating process for aluminum alloys[A]. New Methods Corrosion Test Aluminum Alloys[C]. ASTM Spec Tech Pub,1992,1134:180-195
- [10] Hinton B R W. Metal cleaning treatment with acidic solutions containing rare-earth and suitable for desmutting[P]. AU pat:WO 08008, 1995-03-23
- [11] 高云震,任缝嘉,宁福元. 铝合金表面处理[M]. 北京:冶金工业出版社,1991. 194-195
- [12] Andrew Kindler. Chromium-free method and composition to protect aluminum[P]. US pat:US5192374,1993-06-22
- [13] 王冰. 稀土对 6063 铝合金阳极氧化膜厚度的影响[J]. 轻合金加工技术,2001,29(1):40-42
- [14] 王荣滨. 稀土在铝合金中的作用及新型含铈铝合金[J]. 有色金属加工,2006,35(2):12-13
- [15] 李凌杰,李获. 稀土盐对铝合金阳极化过程的影响[J]. 中国稀土学报,2001,19(4):351-353
- [16] 王春涛,林伟国. 含稀土介质中铝合金阳极氧化研究[J]. 表面技术,2003,32(3):49-50
- [17] Li Di, Deng Yunpeng. Investigation of cerium salt/sulfuric acid anodizing technology 1420 aluminum alloy[J]. Materials Science Forum, 2000, (331-337):1695-1698
- [18] Chen C, Mansfeld F. Corrosion protection of on Al 6092/SiCp metal matrix composite[J]. Corrosion Science,1997,39(6):1075
- [19] 颜建辉,刘锦平. 稀土元素在铝合金阳极氧化后处理中的应用[J]. 电镀与涂饰,2000,21(1):19-22
- [20] 李国强. 铝合金阳极氧化膜上阴极电解沉积的稀土铈转化膜[J]. 中国腐蚀与防护学报,2001,21(3):150-156
- [21] 汪信,陆路德,杨绪杰,等. 纳米涂层在碳纤维/环氧基复合材料中的应用[J]. 南京理工大学学报,2003,27(5):636-641
- [22] 浅井肇. 炭素表面的清洁[P]. 日本专利:特开昭 59-137569;61-119772,1997-12-06
- [23] 王玉庆,周龙江,文锐,等. 碳纤维表面涂覆 SiO₂ 层的研究[J]. 碳素,1993,(4):37-40
- [24] 韩耀文,李大明,赵志成,等. 磁控溅射法碳纤维表面镀铝的研究[J]. 薄膜科学与技术,1990,3(2):20-24
- [25] Cheng T H, Zhang J, Yumitori S, et al. Siting resin structure and inter-phase formation in carbon fiber composites[J]. Composites,1994,25(7):661-670
- [26] 马恒怡,黄玉东,张志漾. 碳纤维 γ -射线辐射处理对其复合材料界面性能的影响[J]. 材料工程,2000,(4):26-29
- [27] 刘玉文,张志谦,李凤梅,等. 高能电子束辐射对碳纤维表面结构的影响[J]. 辐射研究与辐射工艺学报,2002,20(3):197-203

(上接第 57 页)

A 复合材料 ILSS 的影响[J]. 复合材料学报,2004,21(4):45-49

- [15] 刘新宇,秦伟,王福平,冷等离子体接枝处理对碳纤维织物/环氧复合材料界面性能的影响[J]. 航空材料学报,2003,23(4):40-43
- [16] Mancha L M. HNO₃ treats carbon fiber[J]. J. Mat. Sci.,1982,(17):3039-3042
- [17] 李铁虎. 对 T300 碳纤维的液相氧化法[J]. 炭素技术,1988,(4):26-29
- [18] 李庆余,赖延清,李 ■. 碳纤维表面处理对铝电解用硼化钛阴极涂层性能的影响[J]. 材料科学与工程学报,2003,21(5):664-667
- [19] 中原雅则. 炭素表面的电聚合[J]. 表面,1990,38(12):977
- [20] 冯春祥. 阴极还原法对碳纤维表面性能的影响[J]. 新型碳材,1987,(3):1-6
- [21] 汪信,陆路德,杨绪杰,等. 纳米涂层在碳纤维/环氧基复合材料中