

聚丙烯腈基碳纤维的扫描隧道显微镜研究

时东霞 刘 宁 杨海强 高聚宁 江月山 庞世瑾

(中国科学院凝聚态物理中心)

吴旭彪 纪 箴

(北京大学)

摘 要 用扫描隧道显微镜(STM)研究聚丙烯腈(PAN)基碳纤维的表面结构以及经过电化学腐蚀、拉伸试验和高温处理后的表面变化. 未处理的纤维表面由沿纤维轴向排列的宽度不等的带状细纤维组成. 随着放大倍数增加, 表面显得粗糙, 细纤维上分布着许多小晶粒. 另外, 还发现了构成碳纤维的细纤维呈螺旋结构环绕, 沿轴向伸长. 经电化学腐蚀后, 纤维内部仍存在螺旋结构. 经过拉伸的碳纤维, 在其临近断裂的区域里, 观察到了扩展的孔洞及周围不均匀区.

关键词 聚丙烯腈(PAN)基碳纤维 表面处理 显微结构 扫描隧道显微镜(STM)

和其它碳纤维相比, 聚丙烯腈(PAN)基碳纤维具有更好的抗压抗弯性能. 围绕结构与性能的关系, 对碳纤维的结构研究已有很多, 研究手段则有 X 射线衍射技术(XRD)^[1,2]、扫描电子显微镜(SEM)、透射电子显微镜(TEM)^[3]、高分辨电子显微镜(HREM)^[4,5]和偏振光显微镜等^[2,6]. 虽然 HREM 可以观测到亚微米结构, 但是制样困难, 得不到实空间像. 而扫描隧道显微镜(STM)可以深入到纳米尺度甚至原子结构^[7~10], 能得到实空间的真实象. 制样简单、不破坏样品、可以在大气条件下直接观测.

实 验 把一束 1000 根 PAN 基碳纤维切成四段. 第一段直接用 STM 观测. 第二段用电化学腐蚀, 条件是: 在 $2\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的 NaOH 溶液中腐蚀 2min, 起始腐蚀电流 $60\mu\text{A}$. 第三段进行拉伸试验: 把纤维一端固定, 在另一端加 30N 的力. 最后一段在 1600°C 保温 15min. 经上述处理的碳纤维再分别进行 STM 观测.

STM 观察在 CSPM930a 型仪器上进行. 用电化学腐蚀成的钨针尖产生设定的隧道电流 $-2.0 \sim -3.0\text{nA}$ 、隧道电压设定在 $100 \sim 300\text{mV}$. STM 图象是在大气状态室温下得到的, 工作模式是恒流模式.

结果与讨论 由图 1a 可见, 碳纤维由粗细不一的、沿纤维轴向排列的、具有经度方向隆起的带状细纤维组成. 随着放大倍数的增加, 碳纤维表面显得粗糙不平, 细纤维表面由小晶粒组成, 见图 1b.

图 2a 表明, 带状细纤维呈螺旋结构, 螺旋沿纤维轴向伸展. 每根细纤维都有清晰的右螺旋结构. 用电化学方法腐蚀约 10nm 厚的表面层, 细纤维仍呈螺旋结构, 如图 2b, 可见表面和内部的细结构是一致的.

1996年2月8日收到初稿; 1996年10月25日收到修改稿.

本文联系人: 时东霞, 北京市 100080, 北京 2727 信箱, 中国科学院凝聚态物理中心北京真空物理实验室

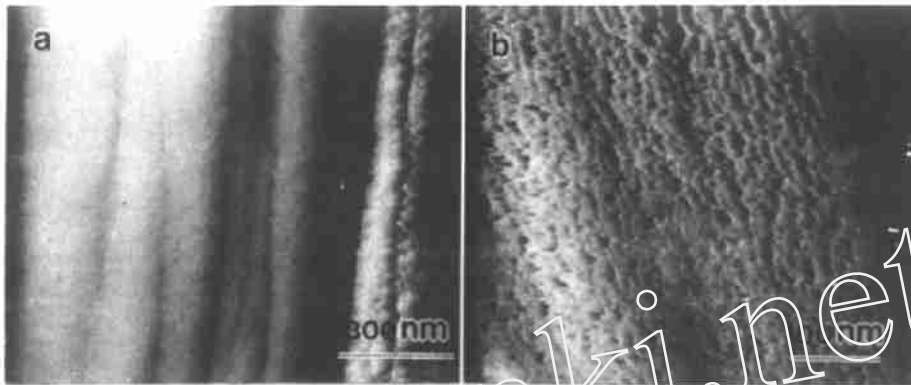


图 1 未处理的 PAN 基碳纤维的 STM 图像

Fig.1 STM images of untreated PAN-based carbon fibers, (a) at large scale (b) at small scale

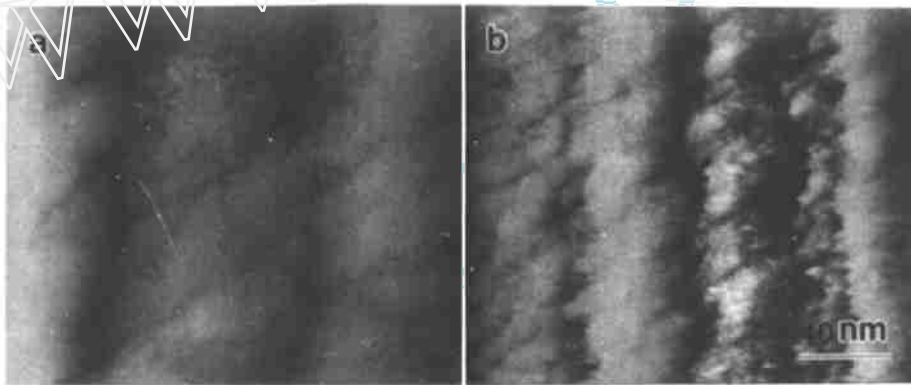


图 2 (a)未处理的PAN基碳纤维中一种新的螺旋结构; (b)经过电化学腐蚀的PAN基碳纤维的STM图像

Fig.2 (a)STM image of a new kind of spiral structure in untreated PAN-based carbon fibers;
(b)STM image of PAN-based carbon fibers after electrochemical treatment

Diefendorf 认为, 低模量的 PAN 基碳纤维具有缠绕的带状结构^[11]。其先驱体是由聚丙烯腈聚合体经纺丝形成的。其中每根细纤维类似于正弦波成一束排列。在炭化阶段, 随着加热温度的升高, 正弦波的波长增加; 振幅降低。每根正弦波相互缠绕, 排列更加紧密。这种结构大大地增加了碳纤维的抗拉强度。实验中观测到的螺旋结构证实了 Diefendorf 提出的缠绕结构模型。

图 3 表明经拉伸试验的碳纤维表面有较大的孔洞, 孔洞周围区域粗糙不平。而未经拉伸的纤维表面(图 1b)只有缺陷小孔。因为在拉力作用下, 纤维表面的小孔沿着垂直于纤维轴向扩展, 形成了较大的孔洞。

和未经高温处理的碳纤维(图 1b)表面比较, 经过高温处理后, 纤维表面(图 4)变得光滑了。另外, 表面晶粒也明显增大, 且排列更加紧密。这是因为低模量的 PAN 基碳纤维没有经过石墨化阶段, 不具有规则的三维结构。经高温老化实验后, 碳纤维结构趋向于规则化, 晶粒增大并且排列得较规则, 模量增加, 但强度也随之降低。

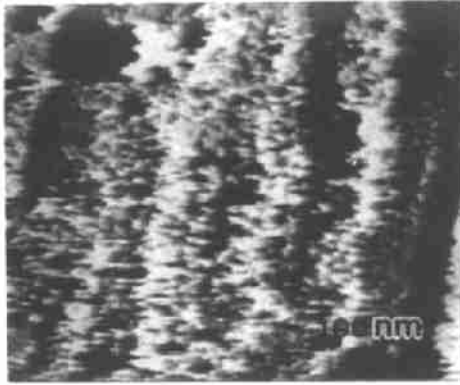


图 3 经过拉伸试验的PAN基碳纤维的STM
图象

Fig.3 STM image of PAN-based carbon fi-
bers after strength resistance test



图 4 经过高温处理的PAN基碳纤维的STM
图象

Fig.4 STM image of PAN-based carbon fi-
bers after high temperature-treatment

结 论

1. 碳纤维的表面是由沿纤维轴向排列的带状细纤维组成的. 纤维表面粗糙不平, 细纤维上分布着许多小晶粒. 构成纤维的带状细纤维呈螺旋结构, 螺旋沿纤维轴向伸展.
2. 螺旋结构不仅存在于纤维表面, 也存在于纤维内部. 说明碳纤维的纺丝过程决定了纤维的纳米形貌.
3. 经过拉伸试验的碳纤维表面有较大的孔洞, 是纤维表面的缺陷小孔洞在受力时扩展的结果. 这些大孔洞以及其粗糙的边缘导致碳纤维断裂. 在 1600℃ 保温 15min 高温热处理后, 碳纤维表面变得比处理前光滑. 晶粒明显长大且按一个方向定向排列.

高温热处理得到袁磊老师的帮助. 实验也得到了北京大学薛增泉教授的指导. 在此表示感谢.

参 考 文 献

1. M.Guigon, A.Oberlin, G.Desarmot, Fiber Sci. Tech., 20,565(1984)
2. M.Endo, J. Mater. Sci., 23,598(1988)
3. G.M.Pennock, E.O.Gara, J. Mater. Sci. Let., 9,847(1990)
4. D.Crawford, D.J.Johnson, J. Microscopy, 94,51(1994)
5. D.L.Vezie, J. Mater. Sci. Let. 9,883(1990)
6. D.J.Johnson, Chem. Indust., 22,692(1982)
7. G.Krekel, K.J.Huttinger, J. Mater. Sci., 29,2968(1994)
8. W.P.Hoffman, W.C.Hurley, P.M.Liu, T.W.Owens, J. Mater. Res., 6(8),1685(1991)
9. J.B.Donnet, R.Y.QIN, Carbon, 30(5),787(1992)
10. P.A.Zhdan, D.Grey, J.E.Castle, Surface and Interface Analyses, 22,290(1994)
11. R.J.Diefendorf, E.Tokarsky, Polymer Engineering and Science, 15(3),150(1975)

STUDY BY SCANNING TUNELING MICROSCOPE ON POLYACRYLONITRILE BASED CARBON FIBERS

SHI Dongxia LIU Ning YANG Haiqiang GAO Juning JIANG Yueshan PANG Shijin
(*Beijing Laboratory of Vacuum Physics, Chinese Academy of Sciences*)

WU Xubiao JI Zhen
(*University of Science and Technology Beijing*)

ABSTRACT Scanning tunneling microscope (STM) was used to characterise the surface topography of Polyacrylonitrile (PAN) based carbon fibers before and after electrochemical treatment, stretch resistance test and high temperature-treatment. A new kind of structure, the spiral structure was found not only on the surface but also in the inner layer. This kind spiral structure was caused by spinning process. The structure of fibers contained the shape of the precursor. There were some large cracks in the carbon fibers after stretching resistance test. The large cracks would result in carbon fibers breaking under certain stress condition. The difference in carbon fibers before and after the high temperature-treatment was compared. The change of the crystalline grains was also analysed.

KEY WORDS PAN-based carbon fibers surface treatment microstructures scanning tunneling microscope (STM)

Correspondent: SHI Dongxia, Beijing Laboratory of Vacuum Physics, Chinese Academy of Sciences, P.O. box 2724, Beijing 100080