引用格式：吴晃，全华锋，朱世鹏，等. 中间相沥青碳纤维的氧化行为[J]. 材料工程，2026，54(8)：19-30.
WU Huang，QUAN Huafeng，ZHU Shipeng，et al. Oxidation behaviors of mesophase pitch-based carbon fibers[J]. Journal of Materials Engineering，2026，54(8)：19-30.

中间相沥青碳纤维的氧化行为

吴　晃[1,2]，全华锋[1]，朱世鹏[3]，叶　崇[1,2*]，冯志海[4*]

（1 湖南大学 材料科学与工程学院 先进炭材料及应用技术湖南省重点实验室，长沙 410082；
2 湖南东映碳材料科技股份有限公司，长沙 410000；3 航天材料及工艺研究所，北京 100076；
4 中国运载火箭技术研究院，北京 100076）

摘要：中间相沥青碳纤维（mesophase pitch-based carbon fibers，MPCF）具有高模量、高导热等优异性能，是关乎国防安全与尖端装备发展的关键战略材料，但其在高温有氧环境下的氧化行为尚不清晰。本文研究了碳化态（1600 ℃）与石墨化态（3000 ℃）下劈裂结构（CF-A）与圆形结构（CF-B）两种 MPCF 的氧化行为及其力热性能演变规律。结果表明：600 ℃时，CF-A-1600 因劈裂结构，芯部优先氧化，拉伸强度保持率仅 34.93%，低于 CF-B-1600 的 51.79%；CF-A-3000 拉伸强度和热导率保持率分别为 79.64% 和 94.36%，高于 CF-B-3000 的 77.46% 和 90.93%。对于碳化态 MPCF，氧化反应以扩散反应控制为主，结构形态主导氧化行为，圆形结构抗氧化性能更好；对于石墨化态 MPCF，氧化反应以化学反应控制为主，本征微晶活性主导氧化行为，劈裂结构因微晶发育更好，氧化反应活化能更高而占优。本研究揭示了 MPCF 结构形态与本征微晶活性的耦合竞争机制，为 MPCF 及其复合材料在极端热服役环境下的可靠性评估与材料优化设计提供了理论参考。

关键词：中间相沥青碳纤维；微观结构；氧化行为；热导率；拉伸强度
doi：10.11868/j.issn.1001-4381.2026.000286　**CSTR**：32421.14.j.issn.1001-4381.2026.000286
中图分类号：TB34；TQ342.74　**文献标识码**：A　**文章编号**：1001-4381(2026)08-0019-12

Oxidation behaviors of mesophase pitch-based carbon fibers

WU Huang[1,2]，QUAN Huafeng[1]，ZHU Shipeng[3]，YE Chong[1,2*]，FENG Zhihai[4*]

（1 College of Materials Science and Engineering，Hunan Province Key Laboratory for Advanced Carbon Materials and Applied Technology，Hunan University，Changsha 410082，China；2 Hunan Province Engineering Research Center for High Performance Pitch-based Carbon Materials，Hunan Toyi Carbon Material Technology Co.，Ltd.，Changsha 410000，China；3 Aerospace Research Institute of Materials and Processing Technology，Beijing 100076，China；
4 China Academy of Launch Vehicle Technology，Beijing 100076，China）

Abstract：Mesophase pitch-based carbon fibers (MPCF) possess excellent properties, such as high modulus and high thermal conductivity, making them key strategic materials for national defense security and advanced equipment development. However, their oxidation behavior in high-temperature aerobic environments remains poorly understood. This study investigates the oxidation behaviors and the evolution of mechanical and thermal properties of two types of MPCF, namely split-structured (CF-A) and round-structured (CF-B), in both carbonized (1600 ℃) and graphitized (3000 ℃) states. The results show that CF-A-1600 exhibits preferential core oxidation during the 600 ℃ oxidation process, leading to a tensile strength retention of only 34.93%, which is lower than that of CF-B-1600 (51.79%). Conversely, the CF-A-3000 achieves tensile strength retention of 79.64% and thermal conductivity retention of 94.36%, respectively, higher than those of CF-B-3000 (77.46% and 90.93%). For carbonized MPCF, the oxidation behavior is dominated by diffusion-controlled reactions, where structural morphology plays a decisive role, and CF-B fibers exhibit superior oxidation resistance. For graphitized MPCF, oxidation behavior is governed by chemical-controlled reactions, in which intrinsic crystallite activity becomes

dominant. For comparison, CF-A fibers show superior performance due to their better-developed crystallites and consequently higher oxidation activation energy. This study reveals the coupled mechanism between structural morphology and intrinsic crystallite activity of MPCF, providing a theoretical reference for reliability assessment and material optimization design of MPCF and their composites in extreme thermal service conditions.

Key words: mesophase pitch-based carbon fiber; microstructure; oxidation behavior; thermal conductivity; tensile strength

随着高速飞行器技术的迅猛发展,热防护系统对材料的热管理能力提出了前所未有的苛刻需求,亟须开发兼具高效热疏导与优异高温力学性能的先进复合材料。以中间相沥青碳纤维(mesophase pitch-based carbon fibers, MPCF)为增强体制备的碳/碳(C/C)复合材料具有高导热、高温力学性能优异等特性,其热导率是现有烧蚀防热C/C材料的数倍甚至数十倍以上,高温力学性能可保持至2500 ℃以上,是解决我国新一代高速飞行器极端环境服役问题的核心战略原材料[1-7]。然而,该类材料在高温有氧环境中服役时,氧气可沿纤维/基体界面渗入,并与碳纤维发生氧化反应,导致纤维结构损伤,进而引起复合材料力学性能与承载能力的显著退化[8-11]。因此,深入研究MPCF在高温有氧环境中的氧化行为,对揭示高导热C/C复合材料失效机理,提高其在极端热服役环境下的稳定性与服役寿命,具有重要的科学意义与工程价值。

目前,关于C/C复合材料的氧化行为研究主要集中在聚丙烯腈(PAN)基碳纤维增强复合材料上。研究表明,C/C复合材料的氧化过程受到碳纤维微晶尺寸、取向程度、活性位点密度及缺陷分布的综合影响[12-13]。Nomura等[14]研究了PAN基T300碳纤维在500~600 ℃范围内的氧化行为,并根据阿伦尼乌斯方程计算得到了氧化活化能,发现T300碳纤维的氧化反应速率受控于石墨微晶间桥接链的氧化破坏速率,而非氧向内部的扩散速率。Lee等[15]研究了PAN基碳纤维在600 ℃长时间氧化处理后微观结构的变化,发现纤维从表面逐渐向内发生氧化刻蚀,力学性能随氧化时间增加而逐渐下降。Merino等[16-17]研究了气相生长碳纤维在低温与高温阶段的氧化机制差异,发现温度低于760 ℃时为氧化反应控制,高于760 ℃时为扩散反应控制,纤维的芯层因石墨化程度较低,在所有温度下均优先于皮层氧化。王小谦等[18]发现经2300 ℃处理的PAN基碳纤维因具有较高的石墨化程度和较完善的石墨微晶结构,呈现出更好的抗氧化性。Pablo等[19]研究了不同微观结构的PAN基碳纤维在明火作用下的氧化行为,观察到局部点蚀现象及纤维直径均匀减小现象,纤维的氧化过程通过优先蚀刻缺陷位点实现。Dhami等[20]系统比较了各向同性沥青碳纤维与MPCF的氧化特性,发现后者因皮芯结构与晶体尺寸影响表现出芯部更易氧化的趋势,且使用MPCF制备的复合材料在抗氧化性方面略优于PAN基碳纤维复合材料。

然而,与结构相对单一的PAN基碳纤维不同,MPCF呈现出更为多样化的微观结构特征。一方面,MPCF在高温石墨化后可形成大尺寸、高度取向的石墨微晶,从而具备优异的导热性与模量;另一方面,其结构常呈现表皮与芯部之间的异质织构,包括石墨微晶尺寸、取向度、缺陷密度等在空间上的非均匀分布。这种多尺度结构特征使得MPCF的氧化行为较PAN基碳纤维更为复杂,相关机理尚不明确,严重制约了其在高温氧化环境中的进一步应用。特别值得关注的是,MPCF的横截面形貌(如劈裂结构与圆形结构),对石墨微晶的排列方式、缺陷分布及后续石墨化过程中的结构演变具有决定性影响。本团队前期已成功制备出具有劈裂辐射状结构和褶皱辐射-类洋葱皮-乱层圆形结构的高性能MPCF[21-22],但针对这两种典型结构MPCF在高温有氧环境下的氧化行为仍缺乏系统性研究和清晰的机理认识。

基于此,本工作以劈裂与圆形两种典型结构MPCF为研究对象,探究其在高温有氧环境下的氧化行为及其力学与导热性能演变规律,为高导热C/C复合材料在极端热服役环境下的可靠性评估与材料优化设计提供理论参考。

1 实验材料与方法

1.1 原材料

以本团队前期研制的劈裂结构(CF-A)和圆形结构(CF-B)两种MPCF为对象,经1600 ℃处理的碳化态样品分别记为CF-A-1600和CF-B-1600,经3000 ℃处理的石墨化态样品分别记为CF-A-3000和CF-B-3000。4种碳纤维的基本性能如表1所示。

对4种碳纤维进行了XRD分析,如图1所示。粉末衍射图谱显示,CF-A-1600和CF-B-1600衍射强度

表 1　4种碳纤维性能一览表

Table 1　Properties of four kinds of carbon fibers

Sample	Tensile strength/GPa	Young's modulus/GPa	Linear density/(mg·m^{-1})	Bulk density/(g·cm^{-3})	Thermal conductivity/(W·m^{-1}·K^{-1})
CF-A-1600	1.46	251	280	2.12	97
CF-B-1600	1.68	197	287	2.04	72
CF-A-3000	2.75	923	265	2.22	939
CF-B-3000	2.84	872	272	2.20	816

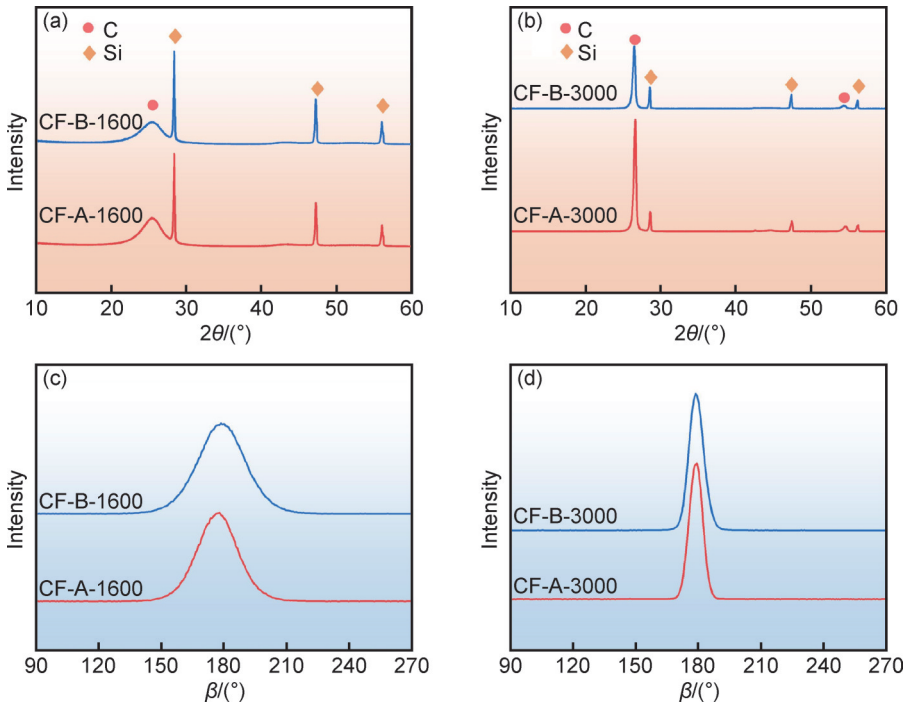


图 1　碳纤维 XRD 衍射图　(a),(b)粉末衍射;(c),(d)方位角扫描

Fig.1　XRD patterns of carbon fibers　(a),(b)powder diffraction;(c),(d)azimuthal scan

低、半峰宽(FWHM)较大,表明存在大量非晶碳和缺陷;CF-A-3000 和 CF-B-3000 衍射峰显著增强、FWHM变窄,说明石墨化后微晶发育更完整。方位角扫描图谱进一步表明,石墨化后峰形变锐、取向度提高,其中CF-A-3000取向优于CF-B-3000,归因于劈裂结构的狭缝状沟槽及其边缘区域为石墨层片重排与生长提供了更有利空间。

对图 1 中的XRD图谱进行量化分析,结果如表 2 所示。CF-A-1600 和 CF-B-1600 呈现出较小的微晶尺寸 L_c、较大的晶面间距 d_{002} 和取向角 Z,而 CF-A-3000 和 CF-B-3000 纤维则具有相对较高的石墨化度 g(g=(0.3440−d_{002})/(0.3440−0.3354))、较大的 L_c、较小的 d_{002} 和 Z 值。尤其是CF-A-3000纤维 d_{002} 值缩小到 0.3370 nm,而 Z 值减小至 7.70°,接近于理想石墨结构。

表 2　碳纤维石墨微晶参数

Table 2　Graphite crystallite parameters of carbon fibers

Sample	2θ/(°)	d_{002}/nm	L_c/nm	g/%	Z/(°)
CF-A-1600	25.42	0.3503	2.22		22.66
CF-B-1600	25.36	0.3511	1.87		26.56
CF-A-3000	26.44	0.3370	22.96	81.40	7.70
CF-B-3000	26.37	0.3378	19.04	72.09	8.31

1.2　碳纤维氧化实验

采用热分析方法在空气气氛下实时跟踪模拟纤维在变温和恒温两种模式下的质量变化规律。取经过丙酮萃取去除上浆剂并干燥后的纤维样品约 5 mg 装入热分析样品端坩埚内进行实验,变温模式升温速率为 10 ℃/min,终温为 1000 ℃;恒温模式升温速率为 5 ℃/min,终温设置 4 个温度,分别为 600、700、800、900 ℃,各恒温 2 h。

为表征 4 种碳纤维在 600 ℃恒温模式下不同氧化时间下的性能和微观形貌特征,各取 5 g 左右连续纤维样品,将其装入瓷方舟中再放入 600 ℃马弗炉进行处理,在空气气氛分别保温 30、60、90 min后取出观察。

1.3 实验方法

采用 TESCAN MAIA3 扫描电子显微镜(SEM)对碳纤维表面和横断面的微观形貌进行分析;采用 FEI Tecnai G2 F20 透射电子显微镜(TEM)对碳纤维微观结构进行分析;依据 GB/T 7690.1—2013《增强材料纱线试验方法第 1 部分:线密度的测定》对碳纤维线密度进行测定;依据 GB/T 30019—2013《碳纤维密度的测定》,选用密度梯度柱法对碳纤维的体积密度进行测定;依据 GB/T 31290—2022《碳纤维单丝拉伸性能的测定》采用纤维强伸度仪对碳纤维单丝拉伸强度进行测定,每组样品获取不少于 20 个有效数据,取算术平均值作为最终结果;依据 T/CSTM 00252—2020《碳纤维体积电阻率试验方法四探针法》,采用微欧计对碳纤维单丝电阻率 ρ(μΩ·m)进行测定,然后根据经验公式 $\lambda=1261/\rho$[23]计算得到碳纤维单丝热导率 λ(W/(m·K))。

2 结果与分析

2.1 变温模式下的氧化行为

如图 2 所示,采用热分析方法分别考察了 4 种碳纤维在变温模式下的氧化失重行为。结果表明,CF-A-1600 和 CF-B-1600 在 600~800 ℃范围内氧化失重速率均逐渐增大,在 800 ℃附近达到最大值,其中 CF-A-1600 的最大失重速率为 0.42%/℃,略高于 CF-B-1600 的 0.39%/℃,超过 800 ℃后氧化失重速率均逐渐减小。CF-A-3000 和 CF-B-3000 在 700 ℃附近开始出现较为明显的失重,氧化失重速率呈现先增大后减小的趋势,在 940 ℃附近达到最大值。值得注意的是,CF-B-3000 的最大失重速率为 0.60%/℃,略高于 CF-A-300 的 0.54%/℃,表明经过石墨化后,劈裂结构纤维其抗氧化能力反而优于圆形结构。

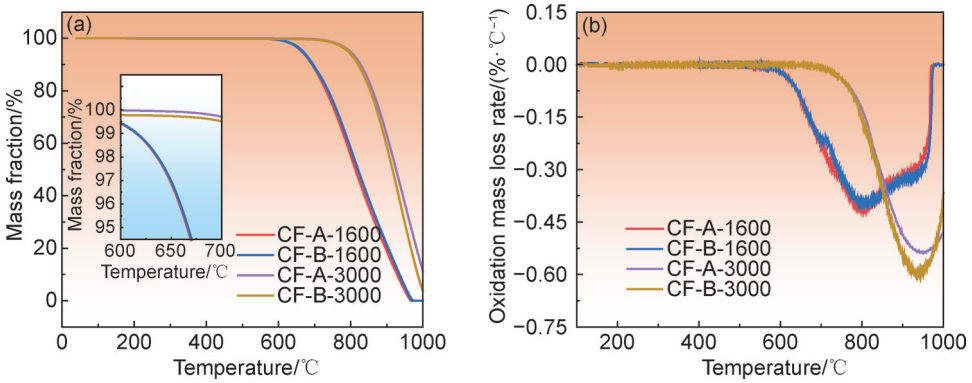


图 2 MPCF 在室温~1000 ℃变温模式下的热失重曲线

(a)TG 曲线;(b)DTG 曲线

Fig.2 Thermogravimetric curves of MPCF during temperature-programmed oxidation from room temperature to 1000 ℃

(a)TG curves;(b)DTG curves

2.2 恒温模式下的氧化行为

采用热分析方法探究了 4 种碳纤维在 600、700、800、900 ℃恒温模式下的氧化失重行为,如图 3 所示。从图 3 中可以看出,CF-A-1600 和 CF-B-1600 在 600 ℃恒温过程中出现了明显的氧化失重,且 CF-A-1600 的氧化失重量始终大于 CF-B-1600。当温度进一步上升到 700 ℃时,CF-A-1600 和 CF-B-1600 基本已完全氧化,继续升高温度到 800 ℃和 900 ℃表现出相同的规律。对于 CF-A-3000 和 CF-B-3000,在 600 ℃恒温过程中 CF-A-3000 基本没有出现氧化失重,而 CF-B-3000 有轻微的氧化失重。当温度升高到 700 ℃和 800 ℃时,升温过程中,CF-A-3000 和 CF-B-3000 氧化失重差异不明显,而恒温过程中,两种纤维的氧化失重出现了明显的差异,CF-A-3000 的氧化失重量始终小于 CF-B-3000,这一现象与变温氧化结果一致,再次证实了石墨化态下劈裂结构纤维抗氧化性优于圆形结构。当温度进一步上升到 900 ℃时,在升温过程中 CF-A-3000 和 CF-B-3000 基本已完全氧化,氧化失重差异不明显。当通常而言,氧化过程始于纤维表面活性位点的优先氧化,随着氧化进程的推进,氧气沿石墨微晶边缘和层间缺陷向内扩散,引发晶格结构崩塌,出现氧化失重。由此说明,碳化态的 CF-A-1600 和 CF-B-1600 具有更多的氧吸附表面活性位点(如晶界、缺陷等),氧化反应活化能更低,导致其在较低的温度下就发生了较快的氧化。而石墨化态的 CF-A-3000 和 CF-B-3000 晶界数量和缺陷含量减少,氧化反应活化能更高,显著降低了其氧化反应进程。但当温度超过 800 ℃时,其氧化反应速率加快,这可能

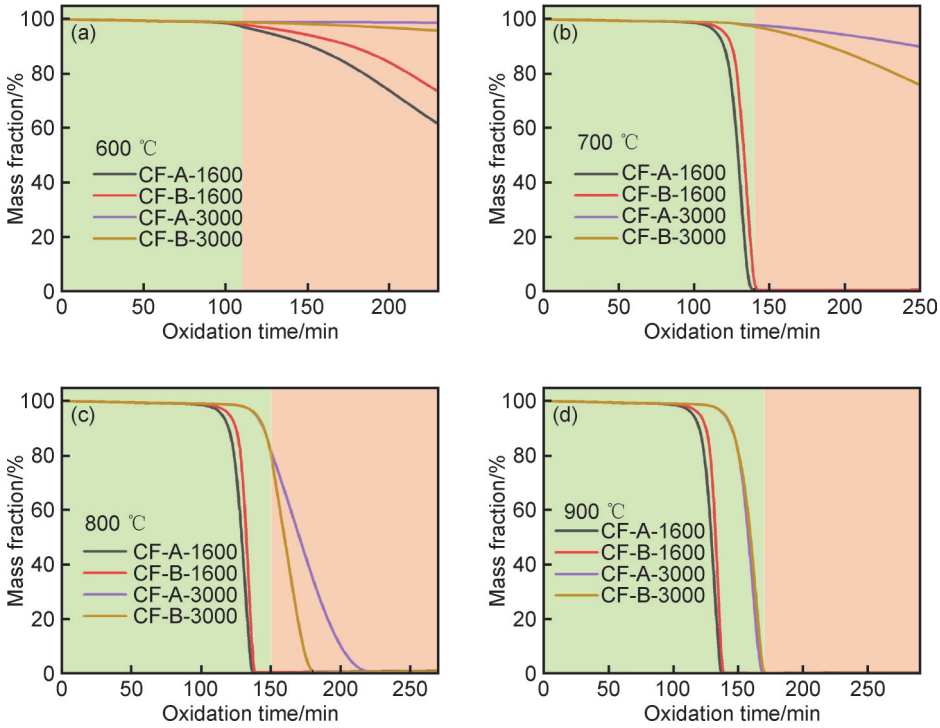


图3　MPCF恒温模式下的TG曲线

(a)600 ℃;(b)700 ℃;(c)800 ℃;(d)900 ℃

Fig.3　TG curves of MPCFs under isothermal oxidation conditions

(a)600 ℃;(b)700 ℃;(c)800 ℃;(d)900 ℃

是由于此时石墨化态的MPCF氧化反应以扩散控制为主。

为了更深入地分析几种碳纤维在氧化过程中的热力学与动力学行为,采用阿伦尼乌斯方程对纤维在不同温度下质量变化率随恒温时间的变化规律进行分析,以期获得纤维的氧化反应活化能和氧化速率常数。由于CF-A-1600和CF-B-1600在700 ℃恒温氧化时已完全反应,且900 ℃恒温氧化初期4种碳纤维均基本反应完全,无法获得质量变化率随恒温时间变化的完整动力学数据,因此仅选择600、700、800 ℃ 3个温度对CF-A-3000和CF-B-3000两种纤维进行分析,而未计算CF-A-1600和CF-B-1600的活化能和反应速率常数。相关研究表明在恒温氧化时质量变化率与氧化时间呈线性关系[24],基于阿伦尼乌斯方程,不同氧化阶段的动力学方程可以由公式(1)描述:

$$\Delta w = kt = A\exp\left(\frac{-E_a}{RT}\right)t \tag{1}$$

式中:Δw为质量变化率;k为氧化速率常数;t为恒温氧化保温时间;A为频率因子;E_a为氧化反应活化能;R为摩尔气体常数(R=8.314 J/(mol·K));T是热力学温度。

通常认为,反应活化能是与温度无关的常数,因此可得到公式(2):

$$\ln k = \frac{-E_a}{RT} + \ln A \tag{2}$$

根据图3中数据拟合得到纤维在600、700、800 ℃下的氧化速率常数,图4为碳纤维的氧化速率常数与热力学温度的关系,通过直线拟合可以看出R^2均在0.95以上,表明ln$k$与1/T具有较好的线性关系。

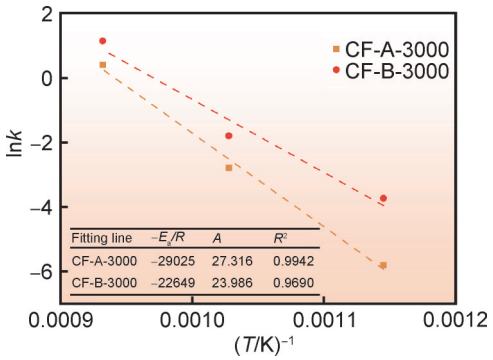


图4　碳纤维氧化速率常数与热力学温度关系图

Fig.4　Relationship between oxidation rate constant of carbon fibers and thermodynamic temperature

由拟合直线的斜率计算得到CF-A-3000和CF-B-3000的氧化反应活化能分别为241.31 kJ/mol和188.30 kJ/mol,远高于PAN基T300碳纤维(约95.0 kJ/mol)[14]。这主要是原材料的差异造成的,由于中

间相沥青是稠环芳烃混合物，高温热处理后易形成高度有序的石墨微晶结构，尤其是石墨化后纤维内部大量活性的sp^3杂化碳逐步向惰性更强的sp^2杂化碳转变，使得碳骨架中可参与氧化反应的活性位点大幅减少，进而显著提高了CF-A-3000和CF-B-3000的反应活化能。与CF-B-3000相比，CF-A-3000因具有更规整的石墨片层取向和发育更好的三维有序结构，其边缘缺陷和活性位点密度更低，从而表现出更高的氧化反应能垒，因此其氧化反应活化能更高。这一结果与XRD方位角扫描中CF-A-3000峰形更窄、取向度更高的结论相吻合。

2.3 恒温氧化前后的微观结构

为了揭示两种典型横截面结构碳纤维在氧化初期的微观演化规律，选择600 ℃这一氧化行为由轻度氧化向快速氧化转变的关键温度，对不同氧化时间下的纤维截面与表面形貌进行系统表征（图5）。可以看到，CF-A-1600恒温氧化30 min后，芯部区域出现明显的优先氧化，纤维直径显著减小，且芯部退化程度高于表层。这主要是因为CF-A-1600的劈裂结构提供了氧气直达芯部的物理通道，而芯部相对不完整的碳晶体结构进一步加速了局部氧化。此外，CF-A-1600截面的氧化路径主要沿着石墨片层之间进行，这是因为劈裂结构纤维的石墨片层沿轴向择优排列，片层间仅通过范德瓦耳斯力结合，能垒不超过0.5 eV[25]，而片层内的C═C共价键强度高达5.9 eV[26]，使得氧气更易侵入片层间隙发生氧化。另一方面，石墨片层基面活化能约370 kJ/mol，而端部存在大量悬键碳原子，其氧化活性比基面更高[27]，因此纤维的氧化更容易沿石墨片层进行。氧化后，CF-A-1600表面形貌发生显著变化，出现不规则的裂纹和颗粒状结构，这可能是由于氧化过程中表面层的分解和重构导致。氧化60 min后，CF-A-1600基本氧化完全。

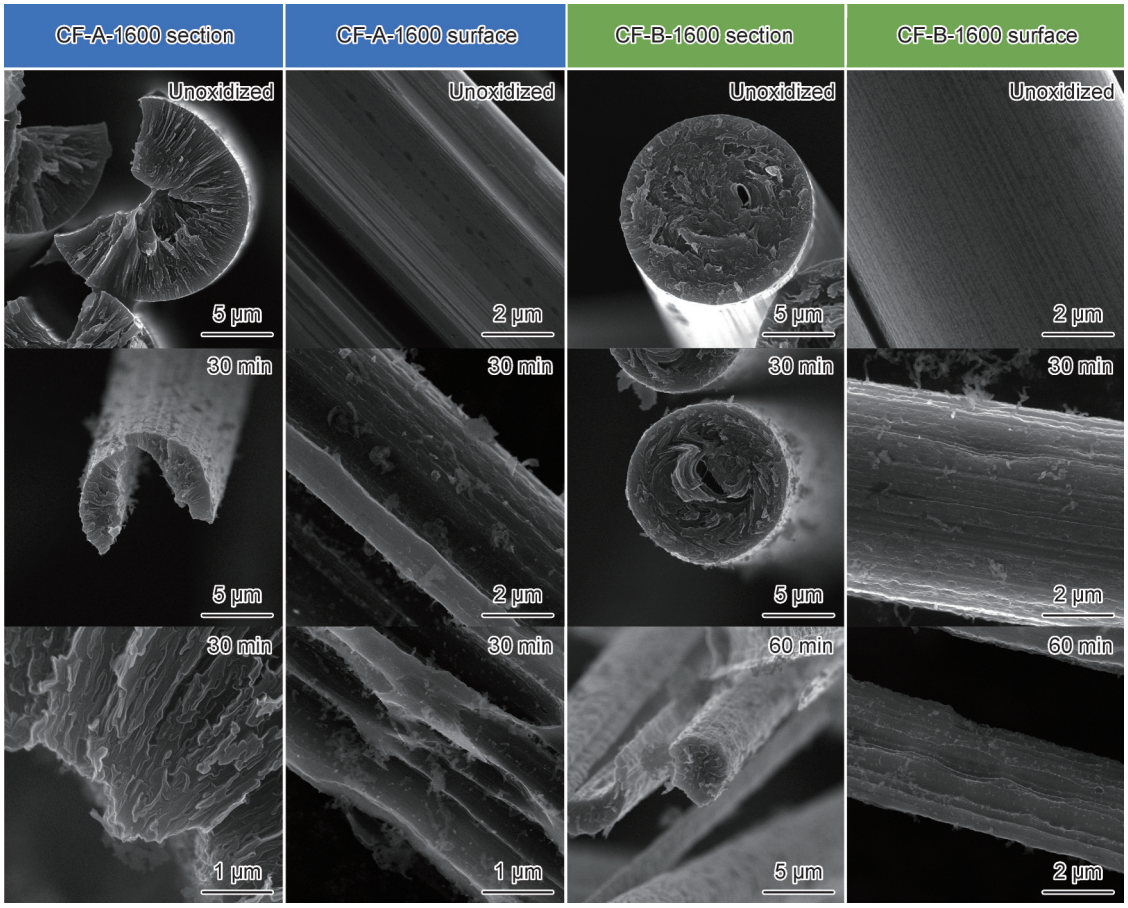


图5 碳化态MPCF在600 ℃下氧化不同时间后的微观形貌

Fig.5 Microstructures of carbonized MPCFs after oxidation at 600 ℃ for different durations

CF-B-1600恒温氧化30 min后，直径显著减小，而且在芯部的闭孔增大并产生微裂纹。氧化主要沿“洋葱皮”结构的石墨片层之间优先发生，因而具有更低的氧化活性和氧渗透率。当氧化延长至60 min，纤维外层完全氧化，氧气沿层间界面和芯部孔隙横向扩散，出现从一侧穿过芯部向另一侧发展的贯通式氧

化，90 min后纤维完全氧化。CF-A-1600和CF-B-1600呈现出不同的氧化特征：CF-A-1600的劈裂辐射状结构存在大量暴露的微晶边缘和层间缺陷，形成连续的氧扩散通道，这些高活性位点使纤维的氧化速率更快；而CF-B-1600“洋葱皮”结构的层状堆叠形成封闭的环形屏障，因而表现出更好的抗氧化性。因此，两者氧化行为的根本差异源于初始截面形态决定的氧气进入纤维内部的途径不同。

图6为CF-A-3000和CF-B-3000在600 ℃恒温氧化不同时间后的截面和表面形貌。其中，CF-A-3000展现出典型的高石墨化特征，其表面呈现沿轴向排列的连续且突出的石墨微晶边缘结构，反映了其高度有序的辐射状石墨微晶排列特点。氧化30 min后，纤维直径几乎无变化，表面出现离散的、沿微晶边缘形成的锯齿形侵蚀坑（200～500 nm），表明氧化首先发生在石墨微晶的边缘碳原子和层间缺陷位置；氧化60 min后，侵蚀沿石墨基面方向扩展；氧化90 min后，石墨片层结构仍然连续，仅片层边缘发生氧化，形成阶梯状层间侵蚀和孔洞结构。在600 ℃恒温氧化过程中，CF-A-3000的氧化始终以表层化学反应为主，表现出优异的抗氧化性能。

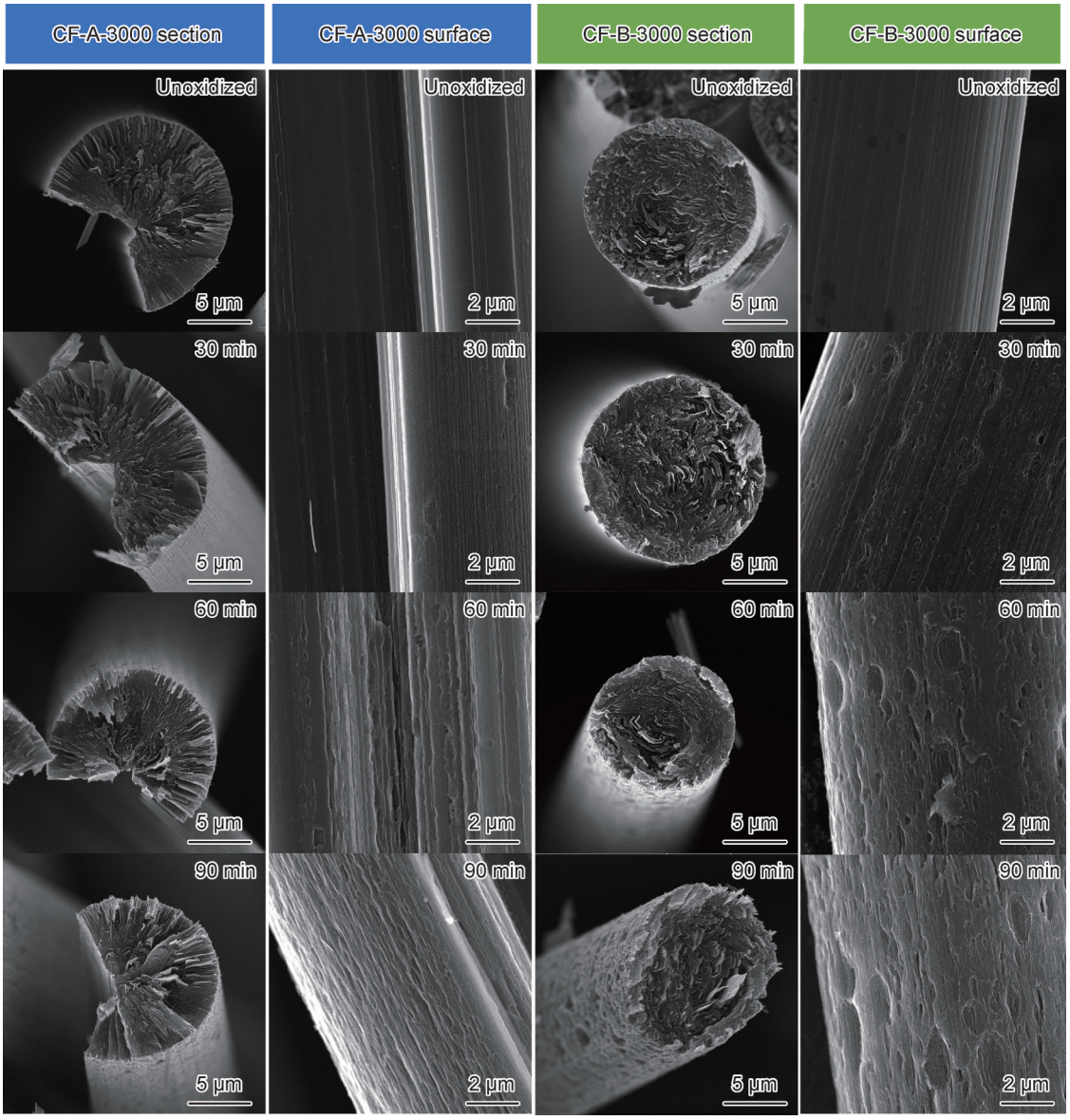


图6　石墨化态MPCF在600 ℃下氧化不同时间后的微观形貌

Fig.6　Microstructures of graphitized MPCFs after oxidation at 600 ℃ for different durations

CF-B-3000在600 ℃恒温氧化不同时间后的截面和表面形貌如图6所示。CF-B-3000沿轴向排列石墨微晶的发育程度整体上比CF-A-3000纤维低。氧化30 min后，CF-B-3000表面出现比CF-A-3000更多且更深的侵蚀坑，但芯部未出现碳化态时的横向贯通氧化；氧化60 min后，表面侵蚀坑合并形成微米级孔洞，

层间剥离开始出现；氧化 90 min 后，表面氧化程度明显重于 CF-A-3000，但整体结构仍保持完整。CF-A-3000 和 CF-B-3000 氧化行为的差异可归结为：石墨化后劈裂结构纤维辐射状微晶发生重构，其微晶尺寸快速增长、基面碳/边缘碳含量比显著增大、层间间距缩小，从而减少了 CF-A-3000 的氧化活性位点；而“洋葱皮”圆形结构的 CF-B-3000 在石墨化过程中阻力更大，微晶发育程度相对较低，氧化活性位点更多，因而其氧化侵蚀作用更加明显。这表明，石墨化态下劈裂结构纤维比圆形结构更抗氧化，与碳化态下的规律相反。

2.4 氧化前后的性能变化

为了评估氧化对不同截面形态碳纤维实际服役性能的影响，对比分析了 600 ℃氧化前后纤维的体积密度、线密度、单丝拉伸强度及热导率的变化规律。从图 7 可以看出，氧化 30 min 后，CF-A-1600 的体积密度下降最明显，线密度保留率仅约 45%，这与其氧化路径直接相关，在芯部形成大量孔洞缺陷，导致体积密度测量值显著降低。相比之下，CF-B-1600 由于内部结构相对完整，体积密度下降幅度较小，线密度保留率约为 64%，表现出更优的抗氧化性。氧化 60 min 后，CF-B-1600 线密度进一步下降，90 min 后完全氧化。而氧化 30 min 后，CF-A-3000 和 CF-B-3000 的线密度保留率均在 90% 以上，体积密度也仅有轻微下降，表明石墨化处理显著提升了两种纤维的抗氧化性能。随着氧化时间延长至 90 min，CF-A-3000 的线密度保留率为 85%，高于 CF-B-3000 的 81%。这一结果与 SEM 观察（图 6）高度一致，CF-A-3000 因微晶高度有序、活性位点极少，虽然保留了劈裂形态，但其线密度保持率反而优于 CF-B-3000。

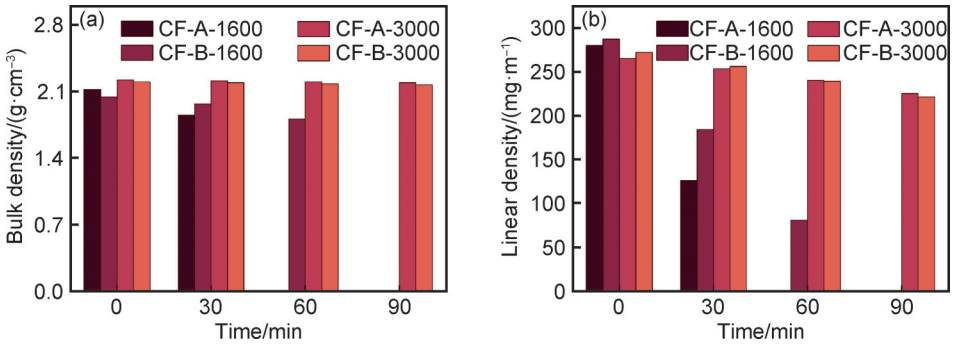


图 7 600 ℃下密度随氧化时间的变化图 (a)体积密度；(b)线密度

Fig.7 Variation of density with oxidation time at 600 ℃ (a)bulk density; (b)linear density

选择 600 ℃下氧化 30 min 后的样品进行单丝拉伸强度和热导率测试，结果如图 8 所示。从图 8(a)中可以看出，氧化 30 min 后，CF-A-1600 的拉伸强度保持率仅 34.93%，远低于 CF-B-1600 的 51.79%。这归因于 CF-A-1600 由芯部向表层的氧化路径对承载石墨微晶的连续性造成了更严重的破坏。石墨化后，两种不同结构纤维的抗氧化性均大幅提升，但 CF-A-3000 的强度保持率（79.64%）略高于 CF-B-3000（77.46%）。这表明，CF-A-3000 因石墨微晶尺寸更大、取向更一致，氧化活性相对 CF-B-3000 更低，因此其拉伸强度保持率更高。从图 8(b)可以发现，热导率对结构缺陷更为敏感。氧化 30 min 后，CF-A-1600 的热导率保持

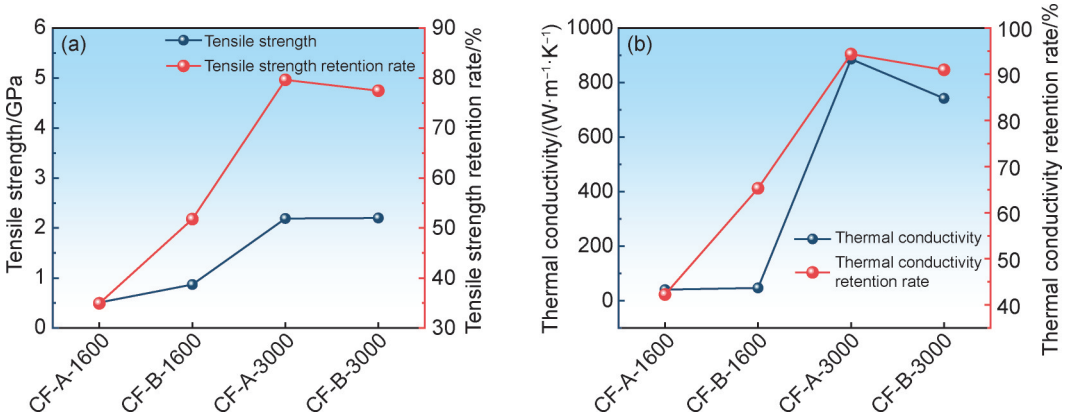


图 8 碳纤维在 600 ℃下氧化 30 min 后的拉伸强度(a)和热导率(b)

Fig.8 Tensile strength(a) and thermal conductivity(b) of carbon fibers after oxidation at 600 ℃ for 30 min

率仅为 42.27%，远低于 CF-B-1600 的 65.28%，说明劈裂结构的内部氧化严重阻碍了声子传输。而 CF-A-3000 展现出优异的热导率保持能力(94.36%)，略高于 CF-B-3000(90.93%)，这表明 CF-A-3000 高度有序的石墨微晶即使在氧化后仍能维持高效的声子输运通道。由此可见，在高温碳化后，劈裂结构 CF-A-1600 的抗氧化性低于圆形结构 CF-B-1600；在石墨化后，劈裂结构 CF-A-3000 因微晶有序度更高，其抗氧化优势反而得以显现。

2.5　氧化机制

综合上述微观结构表征、氧化动力学及力热性能演变规律，本节进一步阐明劈裂结构与圆形结构 MPCF 的氧化机理差异。为了探究碳化态和石墨化态 MPCF 氧化行为的差异，采用 TEM 分析了 CF-A-1600 和 CF-A-3000 两种纤维的微观结构信息，如图 9 所示。

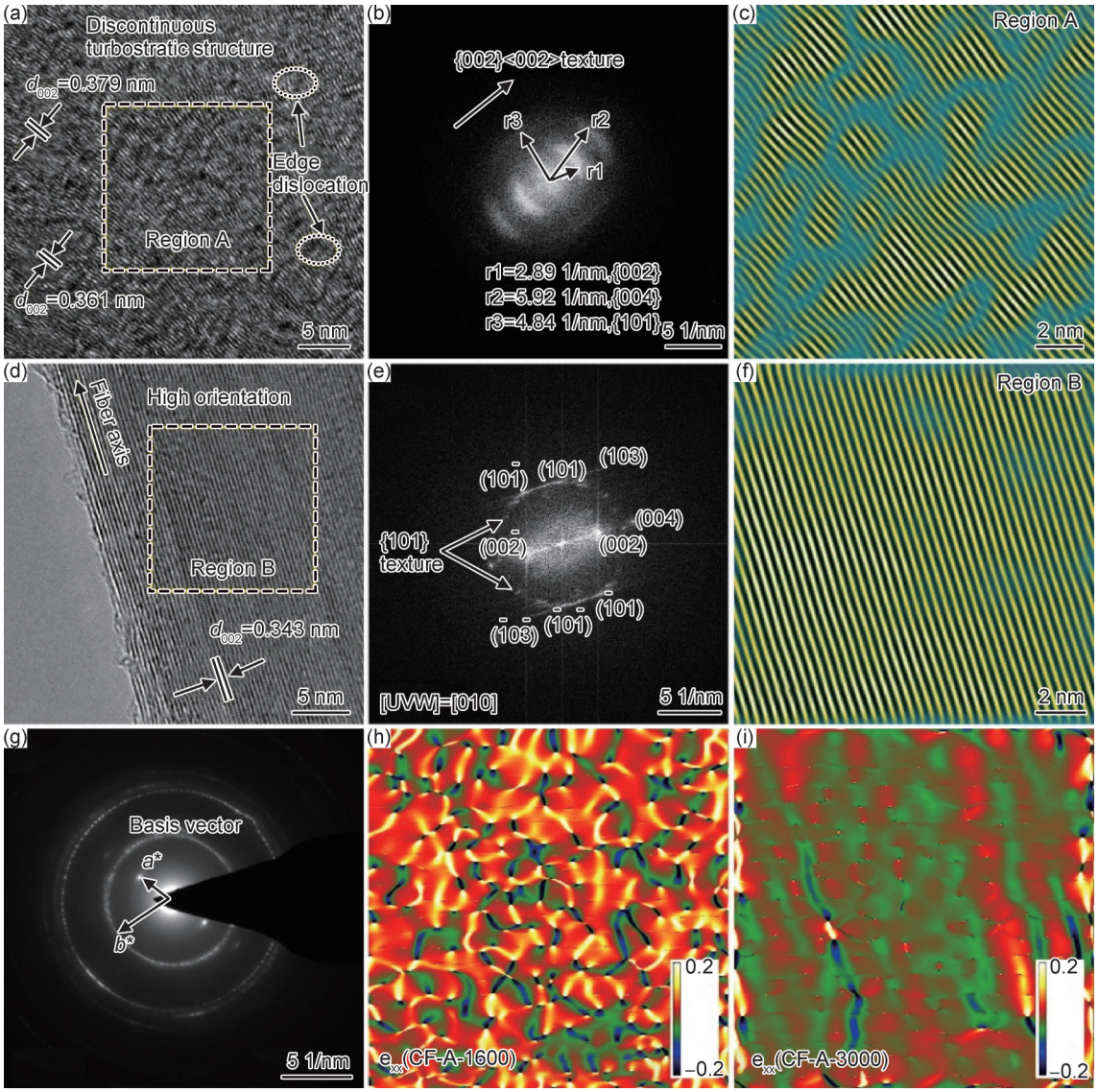


图 9　CF-A-1600 和 CF-A-3000 的 TEM 图

(a)～(c)CF-A-1600 的 TEM 图、SAED 和傅里叶过滤单向晶面结构；(d)～(f)CF-A-3000 的 TEM 图、SAED 和傅里叶过滤单向晶面结构；(g)～(i)CF-A-1600 和 CF-A-3000 的几何位相分析

Fig.9　TEM images of CF-A-1600 and CF-A-3000

(a)-(c)TEM images, SAED, and Fourier filtered unidirectional crystal plane structures of CF-A-1600; (d)-(f)TEM images, SAED, and Fourier filtered unidirectional crystal plane structures of CF-A-3000; (g)-(i)geometric phase analysis of CF-A-1600 and CF-A-3000

从图 9(a)可以看出，CF-A-1600 纤维内部石墨微晶排布具有短程有序特点，石墨微晶之间存在大量的非连续湍层与位错结构，d_{002} 晶面间距约为 0.36～0.38 nm。图 9(b)中的选区电子衍射(SAED)结果也表明，CF-A-1600 纤维内沿轴向分布着大量的(002)晶面，但呈现低织构状态和非晶碳结构，这主要是由于石墨微晶

发育尚不完整，且存在大量的非连续断晶。如图 9(c)所示，通过傅里叶单向衍射过滤后，发现 CF-A-1600 纤维内确实存在大量的非连续晶面结构，这应该是其抗氧化性差的原因，晶界和缺陷提供了大量的活性位点，使得其在较低温度就发生了明显的氧化。从图 9(d)可以看出，与 CF-A-1600 相比，经过 3000 ℃石墨化处理的 CF-A-3000 石墨微晶连续度明显提高，并且呈现出高度有序的(002)晶面轴向分布与高织构特征，d_{002}晶面间距减小至 0.34 nm 左右，这说明经过石墨化后纤维内部石墨微晶不断发育和有序取向、缺陷减少、层间距缩小。从图 9(e)中的 SAED 结果可以看出，CF-A-3000 纤维呈现高织构状态石墨微晶发育完整。如图 9(f)所示，通过傅里叶单向衍射过滤后，发现 CF-A-3000 纤维内存在大量的连续晶面结构，相较 CF-A-1600，晶界和缺陷大幅减少，使得其具有更好的抗氧化性。如图 9(g)～(i)通过几何位相分析可知，CF-A-1600 纤维存在着较大的晶格应变，而 CF-A-3000 纤维内部晶格应变显著降低，这也说明了石墨化过程中伴随着纤维内应力的释放，有利于缺陷的减少，进而提高其氧化反应活化能。

MPCF 的氧化行为不仅取决于微晶尺寸、取向度和缺陷密度等本征微晶结构，还受限于截面形态。如图 10 所示，在碳化态下，氧化反应以扩散反应控制为主。对于劈裂结构 CF-A-1600，纤维芯部直接暴露于 600 ℃有氧环境下，而芯部因石墨微晶取向度更低、非晶碳含量更高，活性位点密度远高于表层。因此，氧化反应优先在芯部发生。同时，石墨片层间仅由范德瓦耳斯力结合，氧气极易沿层间侵入，进一步加速内部氧化。相比之下，圆形结构 CF-B-1600 的类洋葱皮结构形成连续致密的外壳，氧气必须从外表面逐渐向内扩散，层间氧渗透率低，因此表现出更低的氧化速率。然而，当外层被完全氧化后，氧气沿“洋葱皮”界面和芯部原有闭孔横向扩散，出现从一侧穿透至另一侧的贯通式氧化。在石墨化态下，氧化反应以化学反应控制为主。对于劈裂结构 CF-A-3000，尽管劈裂沟槽依然存在，但由于微晶发育更好，基面碳的化学惰性极强，氧气难以在边缘以外引发快速氧化，氧化被限制在表层微晶边缘的轻微侵蚀。对于圆形结构 CF-

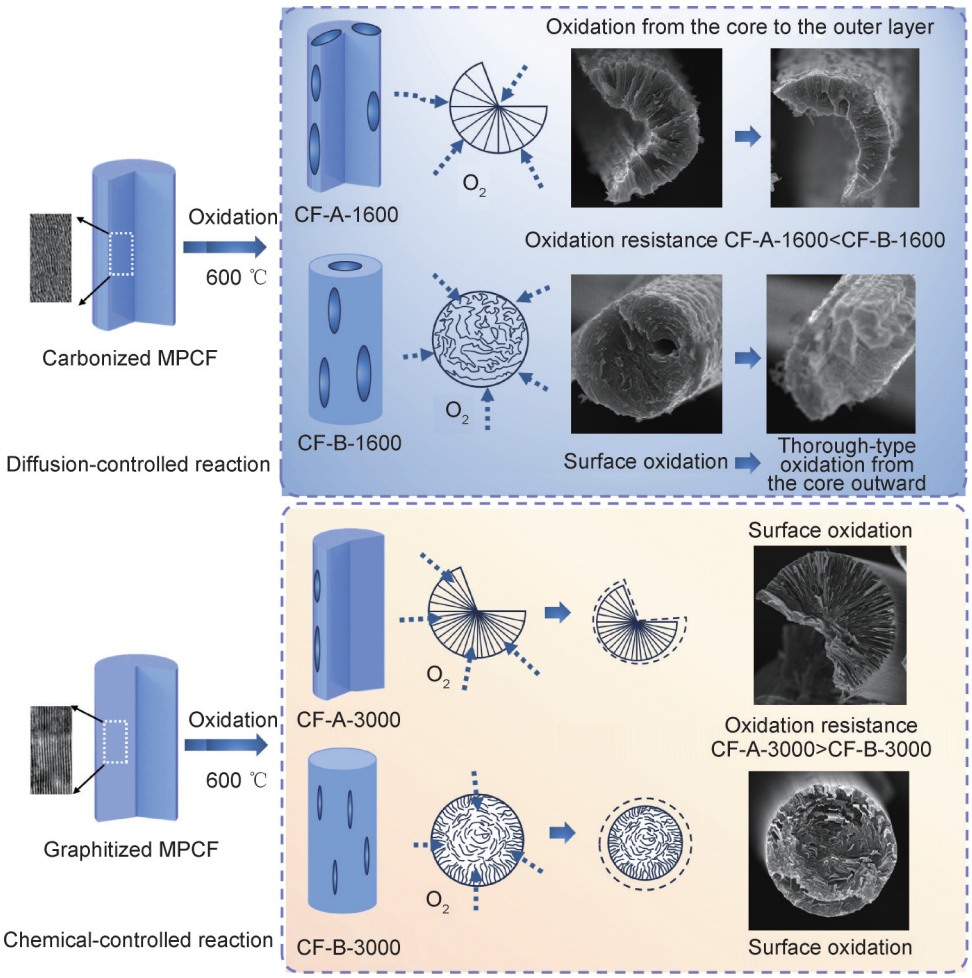


图 10 氧化机理图

Fig.10 Schematic diagram of the oxidation mechanism

B-3000，石墨化后“洋葱皮”结构发育更完善，但其微晶尺寸和取向度均低于CF-A-3000，说明其石墨化程度相对较低，仍保留较多无序结构和缺陷。因此，CF-B-3000的氧化活性位点密度高于CF-A-3000，氧化反应活化能更低，导致表面侵蚀坑更多且更深，抗氧化性能反而不及CF-A-3000。综上，MPCF的氧化行为受结构形态与本征微晶活性的耦合竞争调控。在碳化态下，结构形态占主导，圆形结构抗氧化性优于劈裂结构；在石墨化态下，本征活性占主导，劈裂结构因微晶发育更好，抗氧化性优于圆形结构。

3　结论

（1）对于碳化态MPCF，600 ℃氧化反应以扩散反应控制为主，截面结构占主导。CF-A-1600因劈裂结构使氧气直达芯部，芯部优先氧化，拉伸强度保持率仅34.93%；CF-B-1600因圆形结构的“洋葱皮”外壳，表皮优先氧化，强度保持率为51.79%。

（2）对于石墨化态MPCF，600 ℃氧化反应以化学反应控制为主，本征微晶活性占主导。CF-A-3000因微晶发育更好，化学反应活化能更高，拉伸强度保持率与热导率保持率（79.64%、94.36%）高于CF-B-3000（77.46%、90.93%）。

（3）揭示了结构形态与本征微晶活性的耦合竞争机制。对于碳化态MPCF，结构形态主导氧化行为，圆形结构抗氧化性占优；对于石墨化态MPCF，本征微晶活性主导氧化行为，劈裂结构因微晶发育更好而呈现更强的抗氧化性。

参考文献

[1] Huang D，Liu Q L，Zhang Y F，et al.Ablation behavior and thermal conduction mechanism of 3D ZrC-SiC-modified carbon/carbon composite having high thermal conductivity using mesophase-pitch-based carbon fibers and pyrocarbon as heat transfer channels[J]. Composites Part B：Engineering，2021，224：109201.

[2] Li B L，Guo J G，Xun B，et al.Preparation，microstructure and properties of three-dimensional carbon/carbon composites withhigh thermal conductivity[J]. New Carbon Materials，2020，35(5)：567-575.

[3] Cao L Y，Liu Y S，Zhang Y H，et al. Thermal conductivity and bending strength of SiC composites reinforced by pitch-based carbon fibers[J]. Journal of Advanced Ceramics，2022，11(2)：247-262.

[4] Li B L，Zhu C Y，Xu H T，et al. The microstructure and thermal conductive behavior of three-dimensional carbon/carbon composites with ultrahigh thermal conductivity[J]. Materials，2024，17(5)：983.

[5] Jing T T，Xin Y P，Zhang L，et al. Application of carbon fiber-reinforced ceramic composites in active thermal protection of advanced propulsion systems：a review[J]. The Chemical Record，2023，23(4)：e202300022.

[6] Wang X Z，Xu L J.Advanced manufacturing of carbon fiber material[M]//Materials in Advanced Manufacturing. Boca Raton：CRC Press，2022：167-228.

[7] Francesca S. Fabrication and characterization of polymer-derived Ultra-High Temperature Ceramic Matrix Composites（UHTC-MCs）for applications in severe environments[D]. Emilia-Romagna：University of Parma，2022.

[8] Liu X S，Fu Q G，Wang H，et al. Microstructure，thermophysical property and ablation behavior of high thermal conductivity carbon/carbon composites after heat-treatment[J]. Chinese Journal of Aeronautics，2020，33(5)：1541-1548.

[9] Liu Y，Shan Z D，Lv Z G，et al.Research on the thermal conductivity and ablation performance of gradient 3D woven carbon/carbon composite[J].Ceramics International，2023，49(11)：16809-16818.

[10] Wang G Y，Zhang R X，Yang M H，et al.The improvement on ablative properties of 1D high thermal conductivity carbon/carbon composites by constructing heterogeneous layered preforms[J]. Ceramics International，2025，51(27)：55651-55663.

[11] Zhang R X，Song Q，Li J T，et al. Study on the ablation performance of SiC-coated high thermal conductivity three-dimensional C/C composites[J]. Journal of the European Ceramic Society，2024，44(6)：3797-3808.

[12] Guo W M，Xiao H N，Zhang G J.Kinetics and mechanisms of non-isothermal oxidation of graphite in air[J]. Corrosion Science，2008，50(7)：2007-2011.

[13] Nakamura K，Tanabe Y，Fukushima M，et al. Analysis of surface oxidation behavior at 500℃ under dry air of glass-like carbon heat-treated from 1200 to 3000℃[J]. Materials Science and Engineering：B，2009，161(1/2/3)：40-45.

[14] Nomura S，Saito T，Imai H.Kinetic mechanism for air oxidation of PAN T-300 carbon fiber[J]. Tanso，1989，1989(140)：275-281.

[15] Lee J E，Choi J，Jang D，et al.Processing-controlled radial heterogeneous structure of carbon fibers and primary factors determining their mechanical properties[J].Carbon，2023，206：16-25.

[16] Serf P，Figueiredo J L.An investigation of vapor-grown carbon fiber behavior towards air oxidation[J]. Carbon，1997，35(5)：675-683.

[17] Merino C，Brandl W. Oxidation behaviour and microstructure of vapour grown carbon fibres[J].Solid State Sciences，2003，5(4)：663-668.

[18] 王小谦，李昭锐，王建彬，等.不同石墨结构碳纤维氧化特性研究[C]//第十届全国新型炭材料学术研讨会论文集. 2011：80-85.

[19] Pablo C，Tanja P，Hall D R，et al.Carbon fiber damage evolution under flame attack and the role of impurities[J]. Fire and Materials，2022，47(2)：226-240.

[20] Dhami T L，Bahl O P，Manocha L M. Influence of matrix precursor on the oxidation behavior of carbon-carbon composites[J]. Carbon，1993，31(5)：751-756.

[21] Wu H，Huang D，Ye C，et al. Engineering microstructure toward

split-free mesophase pitch-based carbon fibers[J].Journal of Materials Science,2022,57(4):2411-2423.

[22] Zhang N Y,Huang D,Quan H F,et al.Unveiling the microscopic compression failure behavior of mesophase-pitch-based carbon fibers for improving the compressive strength of their polymer composites[J]. Composites Part B: Engineering, 2024, 283: 111658.

[23] Zhang X,Fujiwara S,Fujii M.Measurements of thermal conductivity and electrical conductivity of a single carbon fiber[J].International Journal of Thermophysics,2000,21(4):965-980.

[24] Zhang W W,Hu C L,Li J,et al.Insight into the origin of oxidation behaviors of carbon fiber reinforced carbon aerogel composites with different porous skeletons[J].Carbon,2023,209:118008.

[25] Ma Y C.Simulation of interstitial diffusion in graphite[J].Physical Review B,2007,76(7):075419.

[26] Morant R A.The crystallite size of pyrolytic graphite[J].Journal of Physics D:Applied Physics,1970,3(9):1367-1373.

[27] Zhu Z H. Molecular simulations applied to adsorption on and reaction with carbon[M]//Serp P, Figueiredo J L. Carbon Materials for Catalysis.New York:John Wiley & Sons,2008: 93-129.

基金项目:国家自然科学基金联合基金项目(U24B2027)

收稿日期:2026-05-11;**录用日期**:2026-06-09

通讯作者:叶崇(1986—),男,研究员,博士,主要研究沥青基碳纤维,联系地址:湖南省长沙市岳麓区麓山门湖南大学先进炭材料研究中心(410082),E-mail:yec@hnu.edu.cn;冯志海(1965—),男,研究员,博士,主要研究碳纤维及复合材料,联系地址:北京市丰台区南大红门路1号(100076),E-mail:carbonfiber703@163.com

(本文责编:齐 新)