

T300 和国产碳纤维本体的力学性能对比及其分析

郭 慧, 黄玉东, 刘 丽, 王 磊

(哈尔滨工业大学化工学院, 哈尔滨 150001)

摘 要: 由于 T300 与国产碳纤维的性能有很大差异, 其中包括纤维本体的差异和涂层的差异。主要研究了两种纤维本体强度的差异。通过对两种纤维本体单丝拉伸强度的测试和 Weibull 统计方法分析可知, 国产碳纤维要比 T300 的单丝拉伸强度大, 稳定性较好。X 射线衍射(XRD)分析表明 T300 纤维微晶尺寸较小并且石墨化程度比国产碳纤维差。元素分析显示, T300 中 N 元素含量超过国产碳纤维。结果表明, 微晶尺寸和纤维中 N 元素含量是影响碳纤维强度的重要因素。

关键词: 碳纤维; 拉伸强度; Weibull 统计方法; X 射线衍射; X 射线光电子能谱

中图分类号: TB301 **文献标识码:** A **文章编号:** 1000-1328(2009)05-2068-05

DOI: 10.3873/j.issn.1000-1328.2009.05.054

0 引言

碳纤维是最常用也是最重要的增强体, 它具有低密度、高比强度、高比模量、耐高温、抗蠕变、耐化学腐蚀、低电阻、高热导和低膨胀系数等特性, 利用碳纤维作为增强体的复合材料已广泛用于航空、航天、国防军工、建筑、机械、电子、文体、医疗和生物工程等众多领域^[1]。国外的碳纤维, 尤其是日本东丽公司生产的 T-300、T-700 等是一系列高性能的纤维, 成为世界公认标准宇航级的碳纤维^[2-3]。我国的碳纤维制备技术与国外纤维的水平有一定的差异, 我国军用武器和航天材料使用的碳纤维大多依赖进口。

本文主要讨论国产碳纤维和国外碳纤维的差别, 但是由于碳纤维出厂时都会在表面涂上一层涂层, 那么不同碳纤维之间的差别有可能是由于表面涂层引起的, 也有可能是由于纤维本体的差异引起的, 本文讨论纤维本体性能的差异并通过其他测试手段来分析其原因。

1 实验

1.1 实验原料

国产碳纤维; T300 碳纤维, 丙酮等。

1.2 性能测试

(1) 碳纤维表面涂层的去除: 采用丙酮对国产

碳纤维和 T300 分别进行抽提 48 h, 以去除碳纤维表面涂层。

(2) 单丝拉伸强度测试: 单丝拉伸强度的测试按 ASTM-D3379 标准《高模量单丝材料拉伸强度和杨氏模量测试方法》进行, 同时可以测得碳纤维的断裂延伸率。随机地在碳纤维束上截取一段, 然后抽出单丝, 施加一定的张力, 使单丝横向拉直紧绷在纸框上, 单丝两端用胶粘剂粘好, 干燥后把纸框垂直固定于电子万能试验机的上下卡具中, 调试好仪器, 剪断纸框, 以 10 mm/min 的速度施加载荷, 试验机自动记录载荷峰值。单丝拉伸强度示意图如图 1 所示, 纸框中间方孔的长度称为标距, 用来确定单丝的测定长度, 这里选择的标距是 2 cm。

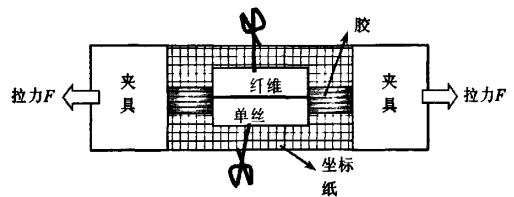


图 1 碳纤维单丝拉伸样品示意图

Fig. 1 Sketch of carbon fiber sample for testing filament strength

单丝拉伸强度按公式(1)计算:

$$\sigma_i = \frac{4F_b}{\pi d^2} \tag{1}$$

式中 σ_i ——单丝拉伸强度 (GPa);

F_b ——破坏载荷 (N);

d ——单丝直径 (m)。

碳纤维单丝直径可以通过扫描电子显微镜测量得到。

由于生产工艺、环境等因素的影响,碳纤维的表面和内部存在各种缺陷,其强度呈现分散性也是不可避免的。Coleman 基于最弱连接理论认为单根纤维的强度应服从 Weibull 分布,这一结论已得到实验证实,且已在工程实际中得到广泛应用。因此可假设碳纤维单丝也遵循最弱连接理论,其拉伸强度符合 Weibull 分布强度^[4],纤维强度服从二参数的 Weibull 分布:

$$F(\sigma_f) = 1 - \exp[-L(\sigma_f/\sigma_0)^\beta] \tag{2}$$

式中 $F(\sigma_f)$ ——应力 $\leq \sigma_f$ 下断裂的概率;

L ——关于某一参考长度的长度比;

σ_0 ——单位纤维长度比 (即 $L = 1$) 的尺度参数;

β ——形状参数,又被称作 Weibull 模数。

σ_0 和 β 均为材料的常数, β 的值越高,含缺陷越小,强度分散性越小,性能越好。

生存概率 P 与断裂破坏概率 $F(\sigma_f)$ 的关系则可用公式 (3) 来表达:

$$P = 1 - F(\sigma_f) = \exp[-L(\sigma_f/\sigma_0)^\beta] \tag{3}$$

生存概率的估计采用期望估计方法。对式 (3) 两边取自然对数,写成

$$\ln \ln [1/(1 - F(\sigma_f))] = \beta \ln \sigma_f + \ln L - \ln \sigma_0^\beta \tag{4}$$

破坏概率 $F(\sigma_f)$ 可由以下方法计算:

$$F(\sigma_f) = n/(N + 1) \tag{5}$$

式中 N ——所测单纤维的总根数;

n ——在拉伸应力 σ_n 下断裂的根数。

将测试的单丝断裂强度数据按照由小到大的顺序排列成一个递增序列: $\sigma_1 < \sigma_2 < \cdots \leq \sigma_i \leq \cdots \leq \sigma_n$, σ_i 为某阶段断裂应力, $i = 1, 2, \cdots, n$ 。通过 $\ln \ln [1/(1 - F(\sigma_f))]$ 对 $\ln \sigma_f$ 作图,根据所得直线的斜率和截距可求出 β 和 σ_0 。

(3) XPS 测试:采用 K-Alpha 型 X 光电子能谱仪,以 Al K α 作为激发源,X 射线源电压 12000V,电流 2.5mA。

(4) XRD 测试:采用日本理学电机株式会社

D/max- γ B 12kW 旋转阳极 X 射线衍射仪对处理前后的芳纶纤维进行测试。该仪器用 Cu 靶做阳极,石墨单色器,测试电压为 40kV、电流为 40mA,CuK α 波长为 0.15418nm,三个测试狭缝分别为 DS 为 1 $^\circ$ 、SS 为 1 $^\circ$ 和 RS 为 0.15mm,记数测量采用连续扫描的方式。

2 结果与讨论

2.1 纤维本体结构的确定

目前市场上得到的均为碳纤维原丝,为了研究碳纤维本体结构,必须把碳纤维表面涂层去掉。图 2(a)、(b) 分别是 T300 和国产碳纤维去涂层前后的 XPS 中碳元素的窄扫描谱图。

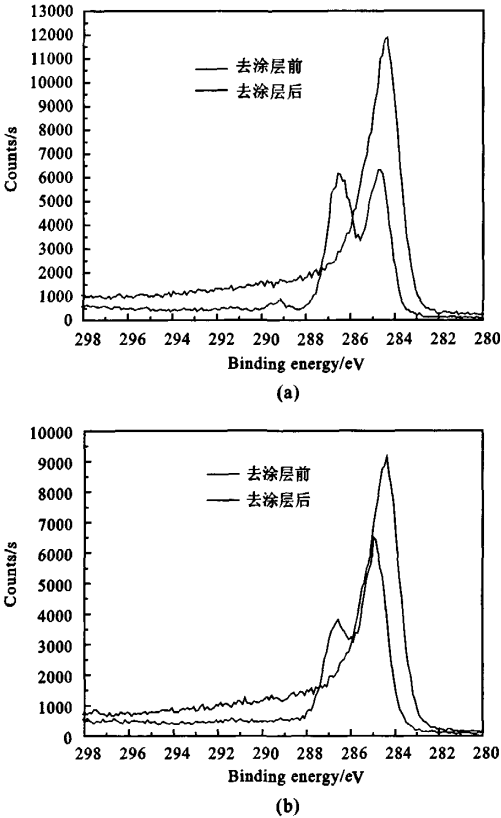


图2 T300 和国产碳纤维去涂层前后表面 XPS 谱图
Fig.2 XPS spectra of T300 and Chinese carbon fibers before and after removing coats

由于碳纤维表面涂层多为环氧等含有 C-O 结构的涂层。从图 2 中,可以看出,T300 和国产碳纤维在去涂层之前表面基团为 C-C,C-O,去涂层之后 C 元素基本以 C-C 的形式存在,说明涂层已经基本

去除干净,剩余的为碳纤维本体,本文就对 T300 和国产碳纤维本体强度和结构进行对比。

2.2 T300 和国产碳纤维单丝强度分析

分别选取 T300 和国产碳纤维一段,测其单丝拉伸强度,它们的单丝强度 Weibull 分布图 3 如下所示,(a)、(b)分别为 T300 和国产碳纤维:

表 1 T300 和国产碳纤维力学性能对比及其 Weibull 参数
Table 1 Weibull parameters for tensile strength of T300 and Chinese carbon fibers

样品	平均拉伸强度 (GPa)	β	σ_0	断裂延伸率 (%)
T300	3.76	3.54309	4.18608	1.55
国产碳纤维	3.88	4.71159	6.41782	1.60

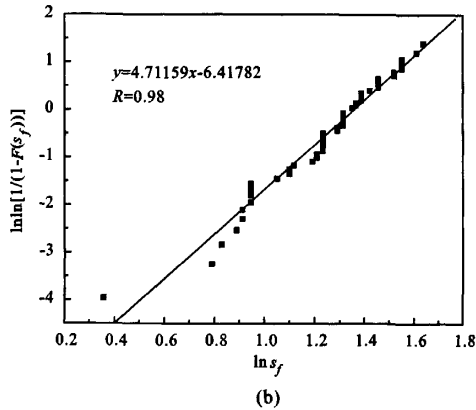
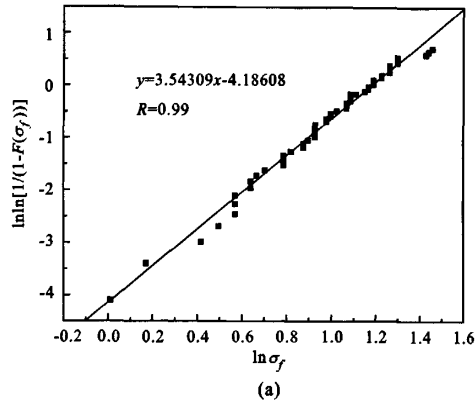


图 3 T300 和国产碳纤维单丝强度的 Weibull 分布图

Fig.3 Weibull plots of T300 and Chinese carbon fibers strength

Weibull 模数 β 反映了纤维强度离散性, β 值越大说明抗拉强度值的分散性就越小,稳定性和可靠性高。从表 1 中可以看出,国产碳纤维比 T300 本体

拉伸强度大, β 较大,说明国产碳纤维的分散性小,稳定性好。

2.3 碳纤维 XRD 分析

2.3.1 微观结构参数的计算

石墨微晶的层间距 d_{002} 和晶粒尺寸 L_c 分别由以下公式计算^[5]:

$$d_{002} = \frac{\lambda}{2\sin\theta} \tag{6}$$

$$L_c = \frac{K\lambda}{\beta\cos\theta} \tag{7}$$

其中 θ 为衍射角, λ 为 X 射线波长($\lambda \approx 0.15405\text{nm}$), K 为形状因子,计算 L_c 时取 $0.9^{[6]}$, β 为样品衍射峰的半高宽,用弧度表示。

2.3.2 T300 与国产碳纤维的比较

将纤维平铺在样品台上,测得 XRD 结果如图 4 所示。相应的结构参数如表 2 所示。

表 2 T300 与国产碳纤维的 XRD 结构参数

Table 2 Structural parameters of T300 and Chinese carbon fibers determined by XRD

样品	$2\theta(002)$	d_{002}/nm	L_c/nm	平均堆砌层数
T300	25.460	0.34955	1.14	3.28
国产碳纤维	25.620	0.34740	1.27	3.63

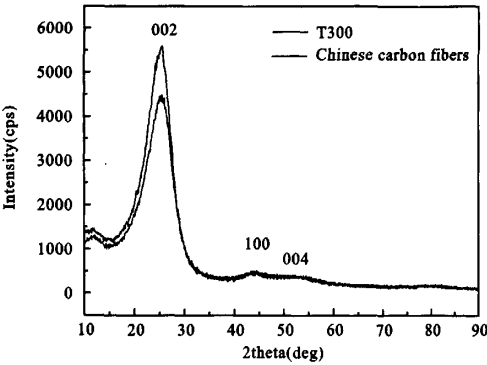


图 4 T300 和国产碳纤维的 XRD 谱图

Fig.4 XRD patterns of T300 and Chinese carbon fibers

T300 和国产碳纤维都在 $2\theta = 25^\circ$ 处出现一明显的衍射峰,这是对应石墨结构中(002)晶面。T300 中(002)峰较国产碳纤维的峰宽。衍射峰的宽化是由于晶粒尺寸较小或者微晶结构发育不完全造成的^[7]。说明与国产碳纤维相比,T300 本体中晶粒尺寸较小,且纤维中的石墨微晶堆砌层数较少,说明

与 T300 相比,国产碳纤维具有较高的石墨化程度和较大的微晶尺寸。

另外,在 $2\theta = 45^\circ$ 和 $2\theta = 55^\circ$ 处又出现了两个较弱的峰,这分别对应石墨结构中(100)和(004)晶面,表征了石墨微晶在 C 轴上的发育程度^[8],可以看出 T300 和国产碳纤维本体中石墨微晶在 C 轴上发育程度相当。

从 XRD 分析中可知,碳纤维中石墨晶体尤其是微晶尺寸和石墨化程度对于碳纤维的性能有着重要的影响。

2.4 XPS 分析

把得到的 T300 和国产碳纤维本体进行 XPS 分析,其对应的 XPS 谱图如图 5(a)、(b)所示:

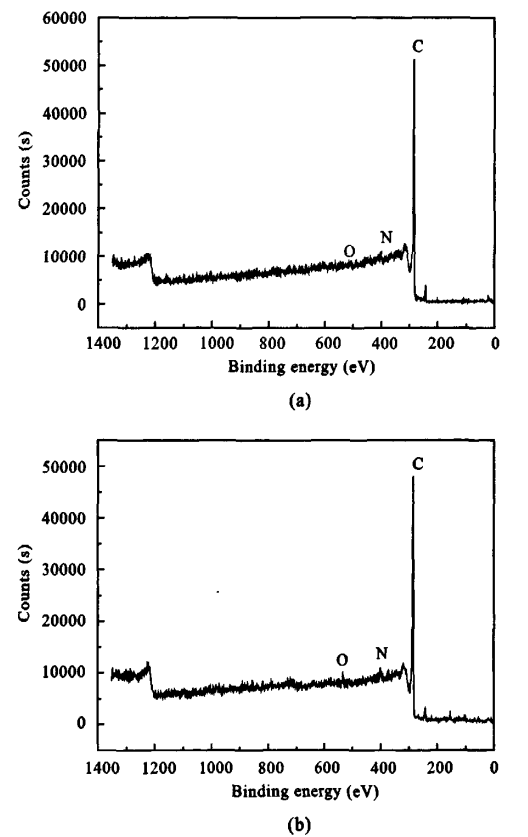


图 5 T300 和国产碳纤维纤维 XPS 全谱
Fig.5 XPS Survey spectrum for unsized T300 and Chinese carbon fibers

从图 5 中(a)和(b)可以看出,相对于国产碳纤维来说,T300 的 XPS 谱图中的 O、N 的峰很微弱,说明其含有的 O、N 元素要比国产碳纤维中的少,具体

的 C、O、N 元素的含量如表 3 所示:

表 3 T300 和国产碳纤维本体结构中元素含量
Table 3 XPS surface element composition analysis of T300 and Chinese carbon fibers

纤维名称	C 元素含量	O 元素含量	N 元素含量
T300	97.22	0.75	2.04
国产碳纤维	95.06	1.73	3.21

从表中可以看出,T300 纤维本体中 O、N 元素含量确实小于国产碳纤维,与图 5 相对应。由于非碳元素的含量大小更能决定纤维的强度。E Fitzer^[9]研究发现,生产过程中,在高温下 N 元素的挥发对拉伸强度有着显著的影响。上表中 T300 本体中 N 元素含量为 2.04% 比国产碳纤维中的 N 元素含量要小,所以相应的 T300 的拉伸强度要小于国产碳纤维的拉伸强度。

3 结论

- (1) 经 XPS 分析得知,经过原丝去涂层已经得到了纤维本体;
- (2) 经单丝强度测试结果得知,T300 本体强度比国产碳纤维差,其 Weibull 分布模数 β 较小,其本体强度分散性较大;
- (3) 由 XRD 得知,T300 的 002 晶面的微晶尺寸比国产碳纤维小,石墨化程度比国产碳纤维差,这也是影响碳纤维性能的因素之一;
- (4) 非碳元素,尤其是 N 元素的含量对拉伸强度的影响很大,经 XPS 测试可知,T300 比国产碳纤维中的 N 元素含量少,这也导致其拉伸强度小于国产碳纤维。

参考文献:

[1] Davies L W, Day R J, Bond D, et al. Effect of cure cycle heat transfer rate on the physical and mechanical properties of an epoxy matrix composite[J]. Composite Science and Technology, 2007, 67(9): 1892 – 1899.

[2] 黎小平, 张小平, 王红伟. 碳纤维的发展及其应用现状[J]. 高科技纤维与应用, 2005, 30(5): 24 – 30, 40. [Li Xiao-ping, ZHANG Xiao-ping, WANG Hong-wei. Progress in development and application of carbon fiber[J]. Hi-tech Fiber & Application, 2005, 30(5): 24 – 30, 40 (in Chinese).]

[3] 赵稼祥. 东丽公司碳纤维及其复合材料的进展[J]. 宇航材料工艺, 2000, 6: 53 – 56. ZHAO Jia-xiang. The progress in carbon fibers and composite materials in Toray, Japan[J]. Aerospace Materials & Technology, 2000, 6: 53 – 56 (in Chinese).

[4] Zhang Y P, Wang X G, Pan N, et al. Weibull analysis of the ten-

- sile behavior of fibers with geometrical irregularities[J]. *Journal of Materials Science*, 2002, 37(7): 1401–1406.
- [5] 韩曙鹏, 徐琛华, 曹维宇, 等. 成纤过程中 PAN 纤维聚集态结构的形成[J]. *新型炭材料*, 2006, 21(1): 54–58. [HAN Shu-peng, XU Liang-hua, CAO Wei-yu, et al. Aggregate states of PAN in the process of fiber formation[J]. *New Carbon Materials*, 2006, 21(1): 54–58 (in Chinese).]
- [6] Ogale A A, Lin C, Anderson D P, et al. Orientation and dimensional changes in mesophase pitch-based carbon fibers[J]. *Carbon*, 2002, 40(8): 1309–1319.
- [7] 马若涛, 葛金香. 沥青基碳纤维中晶粒大小和品格畸变的研究[J]. *航空工艺技术*, 1990(2): 18–19. [MA Ruo-tao, GE Kong-xiang. Study of grain size and lattice distortion of pitch-based carbon fiber[J]. *Aeronautical Manufacturing Technology*, 1990(2): 18–19 (in Chinese).]
- [8] Dobia's'ova' L, Stary' V, Glogar P, et al. Analysis of carbon fibers and carbon composites by asymmetric X-ray diffraction technique[J]. *Carbon*, 1999, 37(3): 421–425.
- [9] Fitzer E. Pan-based carbon fibers—present state and trend of the technology from the viewpoint of possibilities and limits to influence and to control the fiber properties by the process parameters[J]. *Carbon*, 1989, 27(5): 621–645.

作者简介: 郭慧(1982–), 女, 博士生, 研究方向为碳纤维性能及复合材料的研究。

通信地址: 哈尔滨工业大学一校区 410*(150001)

电话: (0451) 86413711

E-mail: polymerlive@yahoo.com.cn

Comparison of Mechanical Property of Unsized T300 and Chinese Carbon Fibers

GUO Hui, HUANG Yu-dong, LIU Li, WANG Lei

(School of Chemical Engineering and technology, Harbin Institute of Technology, Harbin 150001, China)

Abstract: In the paper, the differences of unsized T300 and Chinese carbon fibers were studied. The monofilament tensile strengths of the two types of carbon fibers were tested and analyzed by Weibull statistical method. The result showed that the tensile strength of Chinese carbon fibers was higher than that of T300 and the stability of Chinese carbon fibers was better. X-ray diffraction (XRD) patterns showed that the size of minicrystal of T300 was smaller. The degree of graphitization was lower than Chinese carbon fibers. It was also found that the content of N element was less than Chinese carbon fibers in the result of X-ray photoelectron spectroscopy (XPS). So it can be concluded that the size of minicrystal and content of N element can influence the tensile strength of carbon fiber directly.

Key words: Carbon fiber; Tensile strength; Weibull statistical method; X-ray diffraction; X-ray photoelectron spectroscopy

(上接第 2048 页)

Study of Intermittent Sampling Repeater Jamming to SAR

WU Xiao-fang, WANG Xue-song, LU Huan-zhang

(School of Electronic Science and Engineering, National University of Defense Technology, Changsha 410073, China)

Abstract: As a clever jamming mode, the intermittent sampling repeater jamming can produce multi fronted and lagged false targets, which forms the jamming effect of lifelike coherent false target series. Based on the mathematical principles of intermittent sampling repeater jamming, the output of SAR intermittent sampling repeater jamming is derived in details. Afterward, the influence of the sampling interval, duty ratio and repeater mode on the jamming performance is analyzed. The analyses are verified by simulation experiments. The research is very important for producing multi false targets in range direction to SAR.

Key words: SAR; Intermittent sampling; Repeater jamming; Sampling interval; Duty ratio; Repeater mode