

# 碳纤维强度的统计特性及对复合材料线芯力学性能的影响\*

杜刚,肖加余,江大志,徐洋

(国防科技大学 航天科学与工程学院,湖南 长沙 410073)

**摘要:**测试了国产 T300 级碳纤维的单丝和复丝拉伸强度,并用 Weibull 分布来描述碳纤维单丝平均拉伸强度。采用拉挤工艺制备出国产碳纤维复合线芯,测试了国产碳纤维复合线芯的弯曲强度和短梁剪切强度性能。结果表明:国产 T300 级碳纤维单丝拉伸强度性能达到东丽 T300 碳纤维水平,且分散性更小;复丝强度略低。国产 T300 级碳纤维集束性较差,在拉挤抽纱过程中,容易夹纱和起毛。在纤维体积含量基本相同情况下,国产 T300 级碳纤维复合线芯力学性能与东丽 T700 碳纤维复合线芯力学性能相差不大。

**关键词:**国产碳纤维;纤维拉伸强度;复合材料;力学性能

**中图分类号:**V258 **文献标志码:**A **文章编号:**1001-2486(2014)01-052-05

## Study of statistical characteristics of carbon fiber and effects on mechanical properties of carbon fiber composite cores

DU Gang, XIAO Jiayu, JIANG Dazhi, XU Yang

(College of Aerospace Science and Engineering, National University of Defense Technology, Changsha 410073, China)

**Abstract:** Single fiber and fiber bundle tensile strengths of Chinese-made carbon fiber were tested and its average single fiber tensile strength was described by the Weibull statistical method. The carbon fiber reinforced composite core was made by pultrusion process with the Chinese-made carbon fiber. The bending and shearing properties of the composite core were studied. Results show that, compared with the Toray T300 carbon fiber from Japan, domestic carbon fiber has almost the same average single fiber tensile strength, lower discrete property and a little lower average fiber bundle tensile strength. The aggregation property of the domestic carbon fiber is not good enough. Carbon fiber yarns were nipped and fluffed when being drawn out. No significant difference can be found from the mechanical properties of the composite cores made with the domestic carbon fiber and the Toray T700 carbon fiber from Japan.

**Key words:** Chinese-made carbon fiber; fiber tensile strength; composites; mechanical property

国产碳纤维经过几十年的技术攻关,现已能制造出性能稳定的,相当于日本的 T300 级碳纤维<sup>[1-2]</sup>,其应用领域不断扩大。因为纤维增强复合材料的力学性能主要取决于增强纤维的力学性能,所以在使用过程中,人们对纤维的强度分布和复合材料性能比较关注。本文测试了国产 T300 级碳纤维的单丝和复丝拉伸强度,并与东丽 T300 碳纤维进行了比较。采用拉挤工艺制备出国产碳纤维复合线芯,从碳纤维表面形貌、复合线芯中纤维的排布情况、复合线芯的力学性能和破坏后断面显微形貌等方面与目前商用的东丽 T700 碳纤维复合线芯进行了比较。分析了国产碳纤维应用于碳纤维复合线芯的可行性,期望能扩大国产碳纤维应用领域,促进其产业化发展。

## 1 实验部分

### 1.1 主要原材料及仪器设备

增强材料:T300 级碳纤维,6k,线密度0.43g/m,国产;T300B 碳纤维,3k,线密度 0.2g/m,日本东丽公司;T700SC 碳纤维,12k,线密度0.8g/m,日本东丽公司;无碱玻璃纤维,无捻粗纱,1200tex,泰山玻璃纤维股份有限公司。基体材料:MHR-070 海因环氧树脂,无锡美华化工有限公司;固化剂:甲基四氢苯酐 (MeTHPA),无锡三友化工有限公司;促进剂:DMP-30,上海三爱思试剂有限公司;粘结剂:增韧型 AB 胶,湖北回天胶业股份有限公司;光学显微镜:4X410840,上海光学仪器厂;扫描电子显微镜:KYKY-2800,

\* 收稿日期:2013-04-18

基金项目:国家 863 计划重点项目(2012AA03A205);湖南省科技重大专项资助项目(2011FJ1001)

作者简介:杜刚(1972—),男,内蒙古赤峰人,副教授,博士,E-mail:meadows2002@tom.com

中国科学院北京科学仪器研制中心;单纤维电子强力仪:YG001 - A,太仓纺织仪器厂;材料万能试验机:WDW - 500,长春试验机研究所;往复式拉挤机:HB - 2060,哈尔滨复合材料设备开发公司。

1.2 碳纤维单丝和复丝拉伸强度测试

单丝拉伸强度性能测试参照 ASTM D3379 - 1975 进行。选择表面无起毛和磨损情况的碳纤维丝束,从中抽出单丝,表面不进行任何处理,用光学显微镜测量出其直径。然后将单丝绷直,用增稠型 AB 胶将其固定在纸框上。直至 AB 胶完全固化后,在单纤维电子强力仪上测试其拉伸破坏最大载荷  $P_{max}$ 。夹头下降的平均速率为 2.4mm/min,试样标距长度为 25mm,试样数量为 50 份。

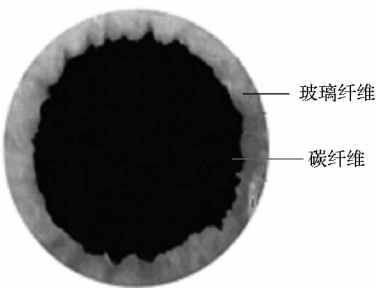
复丝拉伸强度性能测试参照 GB3362 - 82 进行。将碳纤维丝束在 MHR - 070/MeTHPA 树脂胶液中充分浸渍后固化。固化程序为 80℃,1h/120℃,4h/170℃,2h,用 AB 胶将复丝固定在加强纸片上。在材料万能试验机上测试其拉伸破坏最大载荷  $P_{max}$ ,试样数量为 10 份。

1.3 碳纤维复合线芯力学性能测试

将海因环氧树脂、固化剂、促进剂和内脱模剂按配比进行混合,并充分搅拌均匀后,倒入树脂胶槽。碳纤维和玻璃纤维同步连续浸渍于树脂胶液后经牵引机牵引进入碳纤维复合线芯成型模具中连续固化成型。碳纤维位于芯材中心,玻璃纤维包覆于碳纤维表面,见图 1。



(a)碳纤维复合线芯



(b)碳纤维复合线芯横截面形貌示意图

图 1 拉挤工艺成型碳纤维复合线芯

Fig. 1 Carbon fiber composite cores made by pultrusion process

复合线芯弯曲强度性能和短梁剪切强度性能测试分别参照 GB/T13096.2 - 91 和 GB/T13096.4 - 91 进行。每组试样数量为 7 份,在 180℃ 后处理 2h。弯曲强度性能试样尺寸(直径 × 长度)为 Φ6.5mm × 130mm,加载速率为 3mm/min;剪切强度性能试样尺寸(直径 × 长度)为 Φ6.5mm × 30mm,加载速率为 0.7mm/min。

1.4 SEM 观察

采用 KYKY - 2800 型扫描电子显微镜观察碳纤维表面和复合线芯弯曲破坏试样与短梁剪切破坏试样断面形貌。

2 结果分析与讨论

2.1 国产碳纤维拉伸强度性能

2.1.1 国产碳纤维单丝拉伸强度性能

图 2 是国产碳纤维单丝拉伸强度测试结果直方图。从图中可以看出,碳纤维的单丝拉伸强度离散性很高,这种离散性与碳纤维表面和内部随机分布的各种缺陷有关<sup>[3-5]</sup>。若将其算术平均值作为碳纤维的强度指标,则不能客观地反映出该种碳纤维强度测试数据的可靠性与分散程度,将对复合材料的设计、制备及其服役性能产生不良影响,故采用 Weibull 分布来描述碳纤维单丝平均拉伸强度<sup>[6-10]</sup>。

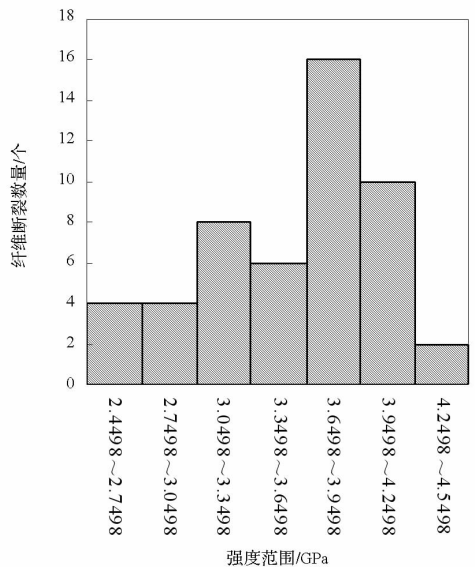


图 2 国产 T300 级碳纤维单丝拉伸强度直方图  
Fig. 2 Histogram of tensile strength of Chinese-made carbon fiber

在试样测量标距相同条件下,描述碳纤维单丝拉伸强度 Weibull 分布函数一般形式<sup>[11]</sup>为:

$$F_w(\sigma) = 1 - \exp\left[-\left(\frac{\sigma}{\sigma_0}\right)^m\right] \quad (1)$$

式中,  $F_w(\sigma)$  代表碳纤维单丝拉伸强度不大于  $\sigma$  时的累积概率分布函数;  $\sigma$  为碳纤维单丝的拉伸强度 (GPa);  $\sigma_0$  为尺度参数;  $m$  为形状参数, 用来表征碳纤维单丝拉伸强度的分散程度。对于具有一定缺陷分布的脆性材料,  $\sigma_0$  和  $m$  是与材料本身有关的常数。

碳纤维单丝平均拉伸强度  $\bar{\sigma}_{fW}$  为:

$$\bar{\sigma}_{fW} = \int_0^{\infty} \sigma f_w(\sigma) d\sigma = \sigma_0 \Gamma\left(1 + \frac{1}{m}\right) \quad (2)$$

式中,  $f_w(\sigma)$  是碳纤维单丝拉伸强度概率密度分布函数, 其表达式见公式(3);  $\Gamma$  代表伽马函数。

$$f_w(\sigma) = \frac{dF_w(\sigma)}{d\sigma} = \frac{m}{\sigma_0} \left(\frac{\sigma}{\sigma_0}\right)^{m-1} \exp\left[-\left(\frac{\sigma}{\sigma_0}\right)^m\right] \quad (3)$$

参数  $\sigma_0$  和  $m$  由式(4) 求得。

$$\ln\ln\left(\frac{1}{1 - F_w(\sigma)}\right) = m \ln\sigma - m \ln\sigma_0 \quad (4)$$

通过  $\ln\ln\left(\frac{1}{1 - F_w(\sigma)}\right)$  对  $\ln\sigma$  作图, 其拟合直线的斜率即为  $m$ , 再根据直线截距求出  $\sigma_0$ 。

为了对比, 同时测试了东丽 T300 碳纤维的单丝拉伸强度。对测得的碳纤维单丝拉伸强度实验数据处理后的结果见表 1, 其  $\ln\ln\left(\frac{1}{1 - F_w(\sigma)}\right) \sim \ln\sigma$  曲线拟合图见图 3。

从表 1 中可以看出, 国产 T300 级碳纤维的平均拉伸强度统计估算值与东丽 T300 碳纤维基本相同, 且形状参数  $m$  更大, 这表明国产碳纤维的单丝强度性能已经达到与东丽碳纤维相同的水平, 且分散性更小, 材料质量更均匀。

表 1 碳纤维单丝强度 Weibull 分布参数估算值

Tab. 1 Weibull statistical parameter value of carbon single fiber

	$m$	$\sigma_0/\text{GPa}$	$\bar{\sigma}_{fW}/\text{GPa}$
国产 T300 级碳纤维	7.686	3.788	3.560
东丽 T300B 碳纤维	4.710	3.924	3.593

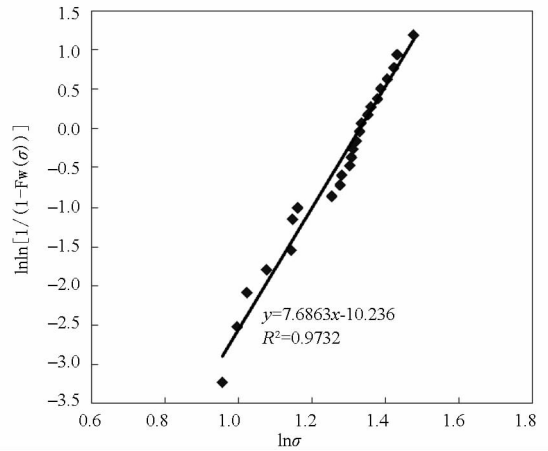
2.1.2 国产碳纤维复丝拉伸强度性能

国产 T300 级碳纤维复丝拉伸性能测试结果和东丽 T300B 碳纤维厂家数据见表 2。

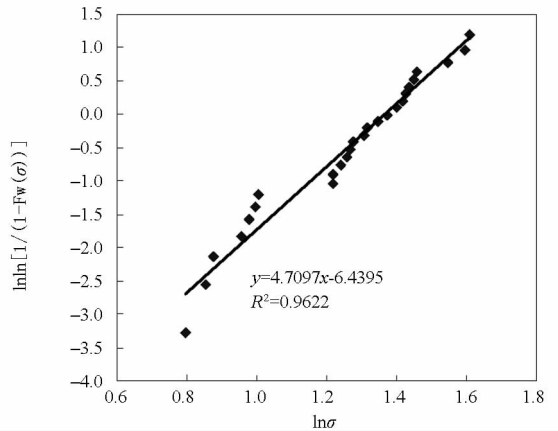
表 2 碳纤维复丝拉伸强度测试结果

Tab. 2 Testing result of tensile strength of carbon fiber bundle

碳纤维种类	测试平均值/MPa	厂家数据/MPa
国产	3327	-
东丽	-	3530



(a) 国产 T300 级碳纤维单丝



(b) 东丽 T300B 碳纤维单丝

图 3 两种碳纤维单丝强度 Weibull 分布拟合图

Fig. 3 Fitting of Weibull statistical distribution of the carbon single fibers

由表 2 可知, 国产碳纤维复丝拉伸强度比东丽碳纤维低一些。结合表 1, 虽然国产碳纤维的单丝强度统计结果能够达到东丽 T300 碳纤维强度的水平, 但细微结构与东丽碳纤维有一定的差距<sup>[2]</sup>, 且还存在毛丝较多、纤维脆性较大等问题, 影响了国产碳纤维复丝的力学性能。

2.2 国产碳纤维复合线芯力学性能

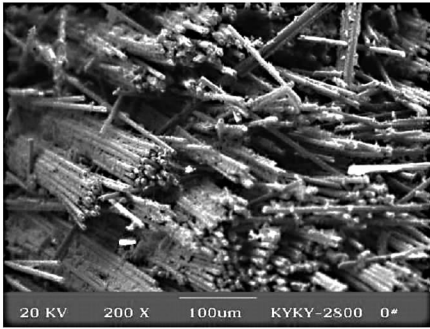
目前国内生产碳纤维复合线芯主要采用日本东丽公司的 12k T700 碳纤维<sup>[12-13]</sup>, 综合性能优良, 而采用国产碳纤维制造商品化碳纤维复合线芯鲜有报道。因我国 T700 级碳纤维仍处于中试阶段<sup>[2]</sup>, 故本文采用拉挤工艺制备出国产 T300 级碳纤维复合线芯, 并与东丽 T700 碳纤维复合线芯进行力学性能对比。

表 3 是国产碳纤维复合线芯力学性能测试结果。图 4 是国产碳纤维复合线芯在载荷作用下破坏后断面纤维形貌 SEM 照片。

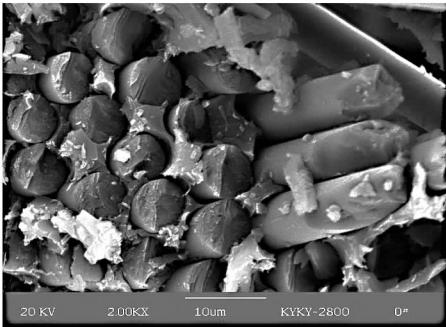
表 3 拉挤成型碳纤维复合线芯力学性能测试结果

Tab.3 Results of mechanical property of carbon fiber composite cores made by pultrusion process

	国产碳纤维 复合线芯	东丽碳纤维 复合线芯
弯曲强度/MPa	1507.4	1500.3
弯曲模量/GPa	78.1	74.7
剪切强度/MPa	88.4	100.1
纤维体积含量/%	71.2	70.8



(a) 弯曲破坏



(b) 短梁剪切破坏

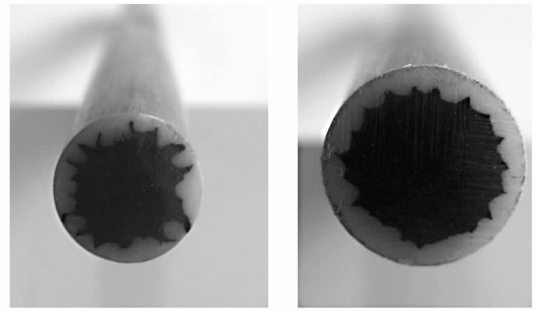
图 4 国产碳纤维复合线芯断裂破坏断面纤维形貌 SEM 照片

Fig.4 SEM fractograph of Chinese-made carbon fiber composite cores destroyed under loads

由表 3 可知,在纤维体积含量基本相同情况下,国产 T300 级碳纤维复合线芯的弯曲强度、模量与东丽 T700 碳纤维复合线芯的性能接近,剪切强度略低,但相差并不十分大。

从图 4 中可看出,碳纤维复合线芯断裂后,断面纤维呈不规则排布,除少量纤维被拔出外,大部分呈截然齐断状(簇状),且纤维表面均附着少量树脂,这表明国产纤维与海因环氧树脂间具有良好的粘结性能,界面强度较高。由此可知界面粘结效果不是影响国产碳纤维复合线芯剪切强度略低的主要原因,而可能与混杂纤维的排布规整度和纤维的表面形貌等因素有关,见图 5 ~ 图 7。

从图 5 可以观察到,国产碳纤维复合线芯中碳纤维与玻璃纤维之间的界面形状不是很规则,



(a) 国产复合线芯

(b) 东丽复合线芯

图 5 国产碳纤维复合线芯与东丽碳纤维复合线芯横截面形貌

Fig.5 Shape of cross section of composite cores made by both Chinese-made carbon fiber and Toray carbon fiber



(a) 国产 T300 级碳纤维复丝束

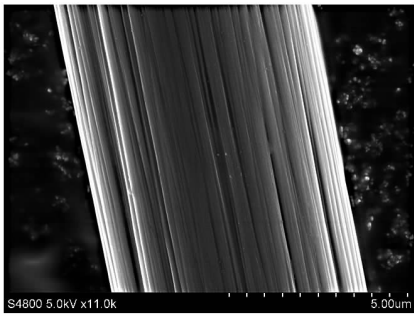


(b) 东丽 T700 碳纤维复丝束

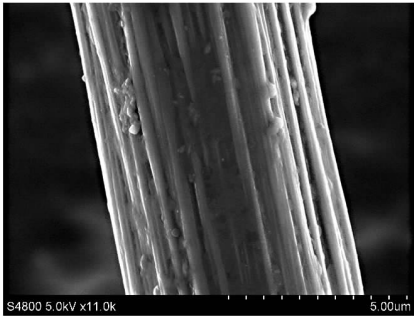
图 6 碳纤维复丝束抽纱后形貌

Fig.6 Shape of carbon fiber bundle drawn out

部分碳纤维延伸到了玻璃纤维中(图 5(a)),表明碳纤维与玻璃纤维的排布存在交叉和错位现象。这是由于国产碳纤维的集束性较差,在拉挤抽纱过程中,夹纱和起毛的情况比较明显(图 6(a)),容易和玻璃纤维发生绞纱,使碳纤维不能很好地聚拢在中心,造成两种纤维的界面较为杂乱。使得复合线芯内部的缺陷存活几率增加,裂纹源数目增多。在受力的过程中,复合线芯易在有缺陷的位置破坏。东丽碳纤维在抽纱过程中,很少出现此类问题(图 6(b)),故复合线芯中碳纤维与玻璃纤维的界面比较集中规整(图 5(b)),能够充分发挥纤维同轴混杂协同受力的优点。



(a) 国产 T300 级碳纤维



(b) 东丽 T700 碳纤维

图 7 碳纤维单丝表面形貌

Fig. 7 Surface shape of carbon single fiber

图 7 是国产 T300 级碳纤维与东丽 T700 碳纤维表面 SEM 照片。从图中可以看出,两种碳纤维表面都含有深浅不一的沟痕,但国产碳纤维表面的沟痕较东丽碳纤维的要浅一些,相对光滑一些。碳纤维表面的沟痕不仅增大了纤维的比表面积,而且有利于固化后的树脂锚固于纤维的表面,形成较强的机械啮合作用,提高纤维与树脂间的界面粘结强度。东丽 T700 碳纤维表面沟痕较深,意味着纤维的比表面积更大,锚固效果更强,因此具有最佳的抗剪能力。

### 3 结论

国产 T300 级碳纤维单丝拉伸强度性能达到东丽 T300 碳纤维水平,且分散性更小;复丝强度略低,主要原因是国产碳纤维毛丝较多、纤维脆性较大。国产 T300 级碳纤维集束性较差,在拉挤抽纱过程中,容易夹纱和起毛,纤维排列不规整,影响制品质量和性能稳定。国产 T300 级碳纤维与海因环氧树脂粘结较好,在纤维体积含量基本相同情况下,拉挤成型的碳纤维复合线芯弯曲强度和模量与东丽 T700 碳纤维复合线芯接近,剪切强度略低。

### 参考文献 (References)

[1] 李崇俊, 刘建军. 高性能聚丙烯腈基碳纤维工程化研制及应

- 用进展[J]. 高科技纤维与应用, 2011, 36(5): 7-14.
- LI Chongjun, LIU Jianjun. An engineering manufacturing and application of PAN-based carbon fibers[J]. Hi-Tech Fiber & Application, 2011, 36(5): 7-14. (in Chinese)
- [2] 徐樛华. 国产碳纤维质量状况分析及对策建议[J]. 新材料产业, 2010(9): 6-8.
- XU Lianghua. Analysis and propose of quality status of Chinese-made carbon fiber[J]. New Material Industry, 2010(9): 6-8. (in Chinese)
- [3] 武玉芬, 张博明. 碳纤维拉伸强度的离散性分析[J]. 玻璃钢/复合材料, 2010(3): 29-31.
- WU Yufen, ZHANG Bomng. The discrete analysis on the tensile strength of carbon fiber[J]. FRP/Coposites, 2010(3): 29-31. (in Chinese)
- [4] 杨玉蓉, 杨永生. T300 与国产 PAN 基碳纤维的结构和性能研究[J]. 玻璃钢/复合材料, 2009(5): 36-40.
- YANG Yurong, YANG Yongsheng. Structure and properties of T300 and domestic PAN-based carbon fiber [J]. FRP/Coposites, 2009(5): 36-40. (in Chinese)
- [5] 郭慧, 黄玉东. T300 和国产碳纤维本体的力学性能对比及其分析[J]. 宇航学报, 2009, 30(5): 2068-2072.
- GUO Hui, HUANG Yudong. Comparison of mechanical property of unsized T300 and Chinese carbon fibers [J]. Journal of Astronautics, 2009, 30(5): 2068-2072. (in Chinese)
- [6] 吴琪琳, 潘鼎. 碳纤维强度的 Weibull 分析理论[J]. 高科技纤维与应用, 1999, 24(6): 41-44.
- WU Qilin, PAN Ding. Weibull analysis of carbon fibers strength[J]. Hi-Tech Fiber & Application, 1999, 24(6): 41-44. (in Chinese)
- [7] 贺福, 王淑芳. 用韦氏理论评价碳纤维抗拉强度的分散性[J]. 高科技纤维与应用, 2001, 26(3): 29-31.
- HE Fu, WANG Shufang. Evaluation of the dispersity of carbon fiber tensile strength by weibull theory[J]. Hi-Tech Fiber & Application, 2001, 26(3): 29-31. (in Chinese)
- [8] 袁辉, 温卫东. 纤维单丝及纤维束强度统计学分析[J]. 纺织学报, 2008, 29(1): 29-33.
- YUAN Hui, WEN Weidong. Statistical analysis of the strength of single fibers and fiber bundles [J]. Journal of Textile Research, 2008, 29(1): 29-33. (in Chinese)
- [9] Phani K K. Evaluation of single-fiber strength distribution fiber bundle strength[J]. Materials Science, 1988, 23: 941-945.
- [10] 吴琪琳, 潘鼎. 国产粘胶基碳纤维强度的两种统计分布[J]. 材料导报, 2010, 14(11): 55-56.
- WU Qilin, PAN Ding. Two statistical distribution of rayon based carbon fibers [J]. Journal of materials, 2010, 14(11): 55-56. (in Chinese)
- [11] Coleman B D. On the strength of classical fibers and fiber bundles[J]. J Mech Phys Solids, 1958(7): 60-70.
- [12] 张世平, 李雪娇. 碳纤维复合线芯导线中芯棒成型工艺的探讨[J]. 高科技纤维与应用, 2012, 37(1): 38-42.
- ZHANG Shiping, LI Xuejiao. Discussion on the mandrel molding process of the aluminum conductor composite core [J]. Hi-Tech Fiber & Application, 2012, 37(1): 38-42. (in Chinese)
- [13] 梁旭明, 余军. 新型复合材料合成芯导线技术综述[J]. 电网技术, 2006, 30(19): 1-6.
- LIANG Xuming, YU Jun. A survey of aluminium conductor with reinforced core of composite material[J]. Power System Technology, 2006, 30(19): 1-6. (in Chinese)