

# 高强中模碳纤维的高模化研究

郝伟哲<sup>1</sup> 王壮志<sup>2</sup> 张学军<sup>1\*</sup> 田艳红<sup>1</sup>

(1.北京化工大学碳纤维及功能高分子教育部重点实验室,北京 100029;

2.威海拓展纤维有限公司,威海 264200)

**摘要** 以国产高强中模碳纤维为原料,经不同的高温热处理过程制备出力学性能不同的高模量碳纤维,利用 INSTRON 万能材料试验机、扫描电子显微镜、拉曼光谱和 X 射线衍射仪对所制碳纤维的力学性能、表面形貌、结构组成进行了分析和表征,重点研究了碳纤维杨氏模量提高过程中微观结构的变化,并将两者进行了关联。结果表明,高强中模碳纤维的高模化历程强烈依赖于高温热处理过程。碳纤维杨氏模量与表面结构密切相关,且随着表面石墨化程度的提高而增加。在碳纤维高模化转变过程中,表面微晶尺寸变大、结晶度变高、取向度变高。杨氏模量与微晶尺寸、结晶度存在线性关系,但其增加幅度随着取向度的提高而趋缓。

**关键词** 碳纤维,石墨化,结构,杨氏模量

## Transforming of high-strength-medium-modulus into high-modulus carbon fiber

Hao Weizhe<sup>1</sup> Wang Zhuangzhi<sup>2</sup> Zhang Xuejun<sup>1</sup> Tian Yanhong<sup>1</sup>

(1.Key Laboratory of Carbon Fiber and Functional Polymers of Ministry of Education,

Beijing University of Chemical Technology, Beijing 100029;

2.Weihai Tuozhan Fiber Co., Ltd., Weihai 264200)

**Abstract** High-modulus carbon fiber (HMCF) with different mechanical performance were produced from domestic high-strength-high-modulus carbon fiber (HSMCF) through high temperature heat-treatment process with different process parameters. Mechanical performance, surface morphology and microstructure on the surface of resulting high modulus carbon fibers were studied using INSTRON universal testing machine, scanning electronic microscope (SEM), Raman spectra and X-ray diffraction analysis (XRD). The change of microstructure during the increase of Young's modulus of carbon fiber, and respectively correlated modulus with various of parameters of microstructure were mainly discussed. The results showed that the transforming of HSMCF into HMCF highly was depend on high temperature heat-treatment process. Young's modulus was strongly correlate to the surface structure of carbon fiber, as it increasing with the rise of degree of graphitization on the surface and had linear relationship with  $R'$  value. Also Young's modulus increased with the increase of crystallite size, crystallinity and the rise of degree of orientation, while there's linear relationship between Young's modulus and crystallite size as well as crystallinity. But the upward tendency was slowed with the increase of degree of orientation.

**Key words** carbon fiber, graphitization, structure, Young's modulus

碳纤维具有质量轻、力学性能优异、化学稳定性好等特点,被广泛应用于现代工业化生产中<sup>[1-2]</sup>。经过多年发展,我国碳纤维领域目前已经形成了新的工业体系,特别是已经具备了生产与日本东丽 T800 型碳纤维性能相当的高强中模碳纤维的能力<sup>[3-5]</sup>。碳纤维中存在着众多石墨微晶的褶皱和相互的交联。在对碳纤维进行高温热处理时,在高温作用下,

石墨微晶重新取向,按照纤维拉伸的方向进行重新排列,纤维的杨氏模量( $E$ )因此得以提高<sup>[2]</sup>。对纤维进行定向牵伸,则纤维中的石墨微晶沿应力方向伸长,石墨层间距离也因此而变小,排列更加有序,接近石墨的三维空间结构,因此  $E$  相应地增加<sup>[6-7]</sup>。石墨化阶段热处理温度和热处理时间对碳纤维结构有直接的影响<sup>[8-10]</sup>,而结构决定着碳纤维的力学性

基金项目:国家高科技研究发展计划(863 计划)(2015AA03A202)资助

作者简介:郝伟哲(1994-),男,硕士研究生,研究方向为高模量碳纤维及其复合材料。

联系人:张学军(1971-),男,副研究员,研究方向为高模量碳纤维及其复合材料。

能,故探究其影响效果对提高产品性能有重要意义。本研究以国产高强中模碳纤维为原料,通过高温热处理获得高模量碳纤维,探究了高强中模碳纤维高模化历程中产物结构与性能的相关性,为高强高模碳纤维的研制与生产提供指导。

## 1 实验部分

### 1.1 实验样品

以国产高强中模碳纤维为原料,通过不同热处理温度 and 不同走丝速率制成 4 种性质不同的高模碳纤维,编号分别为 1<sup>#</sup>、2<sup>#</sup>、3<sup>#</sup>、4<sup>#</sup>。4 种碳纤维样品的热处理条件如表 1 所示。

表 1 碳纤维样品热处理条件

| 样品编号      | 1 <sup>#</sup> | 2 <sup>#</sup> | 3 <sup>#</sup> | 4 <sup>#</sup> |
|-----------|----------------|----------------|----------------|----------------|
| 热处理温度/℃   | 2100           | 2300           | 2500           | 2500           |
| 热处理时间/min | 3              | 3              | 3              | 1              |

### 1.2 测试与表征

采用万能材料试验机(INSTRON5567 型,美国英斯特朗公司)测试试样的拉伸强度和  $E$ ;采用扫描电子显微镜(SEM,S-4700 型,日本日立公司)对试样表面形貌进行分析;采用拉曼光谱仪(LabRAM HR Evolution 型,法国 HORIBA 公司)对纤维表面结构进行分析(激发波长 532nm,扫描范围 1000~1800 $\text{cm}^{-1}$ );采用 X 射线衍射仪(XRD,EMPYRE-AN 型,荷兰帕纳科公司)对试样分别进行赤道扫描、子午扫描和方位角扫描(X 射线波长统一采用 0.15406nm,赤道扫描和子午扫描步长 0.013°,扫描范围 10~60°;方位角扫描步长 0.5°)。

## 2 结果与讨论

### 2.1 力学性能分析

对每组碳纤维试样进行拉伸强度和  $E$  测试,测试结果如表 2 所示。从表 2 可以明显地看出,1<sup>#</sup>、2<sup>#</sup>、3<sup>#</sup> 样品的拉伸强度呈现依次下降的趋势,而  $E$  呈现依次升高的趋势。4<sup>#</sup> 样品拉伸强度与 3<sup>#</sup> 样品相差不大,但是 4<sup>#</sup> 样品的  $E$  明显低于 3<sup>#</sup> 样品。

表 2 碳纤维样品的力学性能

| 样品编号     | 1 <sup>#</sup> | 2 <sup>#</sup> | 3 <sup>#</sup> | 4 <sup>#</sup> |
|----------|----------------|----------------|----------------|----------------|
| 拉伸强度/MPa | 4160           | 3953           | 3882           | 3894           |
| $E$ /GPa | 370            | 408            | 448            | 436            |

Hao 等<sup>[11]</sup>的研究证明,碳纤维石墨层结构的层间共价交联与碳纤维的拉伸强度具有相关性。共价

交联的存在可以防止石墨层因应力产生滑移,从而提高了碳纤维的拉伸强度。在高温作用下层间交联被破坏,温度的升高会加剧交联断裂,进而使得碳纤维的拉伸强度降低;同时,高温使得碳纤维中的微晶沿纤维轴向重新取向,微观结构从石墨乱层结构逐渐向近石墨结构过渡,结构的优化可以导致  $E$  的提高。本次实验中样品拉伸强度随温度升高而降低、 $E$  随温度上升而升高的现象符合这一观点。而从热处理时间对样品拉伸强度影响较小,而  $E$  却随着时间延长而升高的现象中可以推断,层间的共价交联对高温十分敏感,而石墨结构的优化重组较为缓慢,在高温下需要一定时间才可以完成。因此,在对碳纤维的热处理过程中,大规模的共价交联断裂会在较短的时间内便结束,而碳纤维石墨结构的优化重组会随着热处理过程的进行而不断发生,于是出现了样品拉伸强度基本不随热处理时间变化,而  $E$  随着热处理过程的进行而不断提高的现象。

### 2.2 纤维断面形貌分析

用 SEM 对纤维的断面形貌进行分析,根据分析结果可以推测纤维的断裂机理,进一步探究纤维结构的变化情况。国产高强中模碳纤维及 4 个样品的断面 SEM 图见图 1。

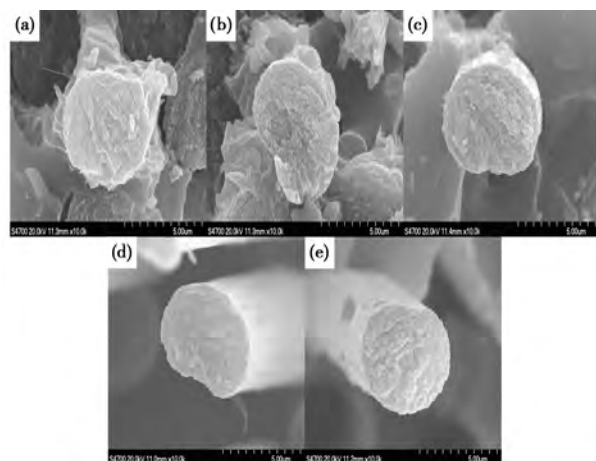


图 1 样品的断面 SEM 图

[(a) 国产高强中模碳纤维样品;(b) 1<sup>#</sup> 样品;(c) 2<sup>#</sup> 样品;  
(d) 3<sup>#</sup> 样品;(e) 4<sup>#</sup> 样品]

从图 1(a)可知:国产高强中模碳纤维表面的石墨化程度低,结构相对较差;样品断面形貌表现出明显的辐射发散状,其应力集中点位于纤维的表面位置,如图中箭头所示位置。其断裂机理为:裂纹在纤维的表面引发,随后向内部延伸,最终导致纤维断裂。这一现象可以说明,高强中模碳纤维的表面结构并不完善,缺陷较多,在拉伸时缺陷位置极易成为

应力集中区域。从图 1(b)—图 1(e)可以明显看出样品的断裂机理不同,原先的应力集中点不再存在于纤维表面。由此可以判断,经过高温热处理后,碳纤维表面的结构有明显的优化。

通过对比 1<sup>#</sup>、2<sup>#</sup>、3<sup>#</sup> 样品与 3<sup>#</sup>、4<sup>#</sup> 样品的断面形貌,发现热处理温度和热处理时间均对碳纤维结构产生影响。可以看出,随着热处理温度的升高,碳纤维断面变得愈加平整;而在温度不变的情况下缩短热处理时间,碳纤维断面较之前变得粗糙。同种纤维的断面越平整,说明其脆性越强,拉伸强度越低,  $E$  越高。因此,1<sup>#</sup>、2<sup>#</sup>、3<sup>#</sup> 样品的拉伸强度应有依次减小的趋势;3<sup>#</sup> 样品的拉伸强度应小于 4<sup>#</sup> 样品,而  $E$  应大于 4<sup>#</sup> 样品。从样品力学性能测试数据(见表 2)可以看出,除拉伸强度随热处理时间的变化并不十分明显之外,其余变化基本符合上述结论。

另外,对国产高强中模碳纤维及 4 个样品还进行了表面形貌的扫描分析,结果如图 2 所示。

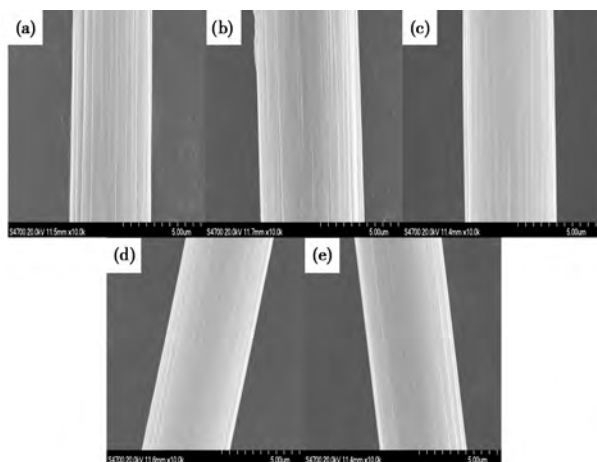


图 2 样品的表面形貌图

[(a) 国产高强中模碳纤维样品; (b) 1<sup>#</sup> 样品; (c) 2<sup>#</sup> 样品;  
(d) 3<sup>#</sup> 样品; (e) 4<sup>#</sup> 样品]

由图 2(a)可见,高强中模碳纤维的表面粗糙,沿纤维轴向排布的沟槽相当明显,深度大且数量多。继续观察图 2(b)—图 2(e),发现 1<sup>#</sup>、2<sup>#</sup>、3<sup>#</sup>、4<sup>#</sup> 样品的表面与高强中模碳纤维相比更加光滑,沟槽的深度变浅。这一现象说明,高温热处理过程对碳纤维表面结构有明显的影响。从图 2(b)—图 2(d)可以粗略地看出,1<sup>#</sup>、2<sup>#</sup>、3<sup>#</sup> 样品表面的沟槽依次变浅,而 3<sup>#</sup> 样品的表面比 4<sup>#</sup> 样品更加光滑。这一现象表明热处理温度和热处理时间均会对碳纤维表面的结构产生影响。样品表面变光滑以及沟槽变浅的现象可以理解为表面石墨化程度提高,故可以认为提高热处理温度或延长热处理时间均可使表

面石墨化程度提高。此与力学性能测试所得结果相对应,因此可以认为力学性能与表面层结构变化有很大关系。

### 2.3 拉曼光谱分析

碳纤维样品的一阶拉曼光谱中存在 2 个特征峰,分别为位于  $1360\text{cm}^{-1}$  附近的 D 峰和位于  $1580\text{cm}^{-1}$  附近的 G 峰<sup>[12-15]</sup>,如图 3 所示。

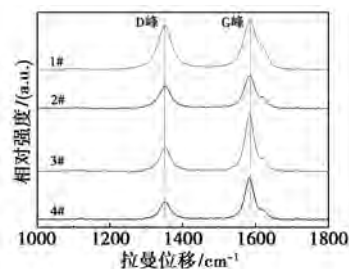


图 3 样品的拉曼光谱图

D 峰与 G 峰的积分强度比( $R$ )用于衡量碳纤维石墨化程度的高低。 $R$  值越小,石墨化程度越高。将所得数据导入 LabSpec6 软件进行分峰拟合,分别计算两峰的积分强度,并对  $R$  值进行计算,结果如表 3 所示。

表 3 碳纤维拉曼光谱分析结果

| 样品编号           | D 峰峰位/ $\text{cm}^{-1}$ | G 峰峰位/ $\text{cm}^{-1}$ | $R$   |
|----------------|-------------------------|-------------------------|-------|
| 1 <sup>#</sup> | 1350.46                 | 1586.62                 | 0.829 |
| 2 <sup>#</sup> | 1351.21                 | 1584.58                 | 0.658 |
| 3 <sup>#</sup> | 1351.92                 | 1583.67                 | 0.470 |
| 4 <sup>#</sup> | 1351.60                 | 1583.45                 | 0.482 |

由表 3 可清晰地看出碳纤维高模化过程中,碳纤维表面层石墨化程度的变化。随着热处理温度升高, $R$  值逐渐降低,说明石墨化程度随着热处理温度的升高而提高。另外,从 3<sup>#</sup> 和 4<sup>#</sup> 样品的分析结果可以看出,延长热处理时间导致  $R$  值小幅下降,即在一定程度上提高了碳纤维表面石墨化程度。这与之前分析得出的结论相符。

为了考察碳纤维表面层石墨化程度与  $E$  的关系,做反映二者关系的  $E$ - $R$  散点图,如图 4 所示。

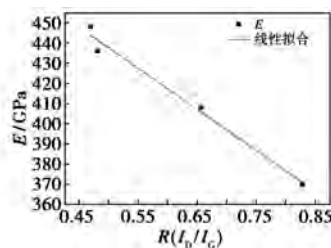


图 4  $E$  与  $R$  的关系曲线图

注:  $I_D$  为 D 峰的积分强度;  $I_G$  为 G 峰的积分强度。

从图 4 可知二者具有近似的线性关系,  $E$  随着  $R$  值的升高而降低。这一现象说明碳纤维表面石墨化程度的提高会导致  $E$  增加。对数据进行线性拟合, 拟合结果见式(1):

$$E = -202.88R + 539.21 \quad (1)$$

由式(1)可知, 热处理温度在 2100~2500℃ 范围时, 碳纤维的  $E$  与表面石墨化程度存在线性关系, 且可推断出在此温度范围内, 碳纤维的  $E$  最大可达 540GPa, 与日本东丽公司 M55J 碳纤维模量相当。

#### 2.4 XRD 表征

利用 XRD 对碳纤维表面晶体结构进行表征。对碳纤维试样分别进行赤道扫描、子午扫描和方位角扫描, 根据扫描得出的峰位和半高宽可计算出晶面间距( $d_{002}$ )、晶粒尺寸( $L_a$ )、叠层厚度( $L_c$ )、取向度( $Z$ )和表观结晶率( $C$ )<sup>[7]</sup>。

$d_{002}$  可通过布拉格方程计算, 计算公式见式(2):

$$2d\sin\theta = n\lambda \quad (2)$$

式中,  $\theta$  为衍射角, (°);  $n$  为衍射级数, 一般取 1;  $\lambda$  为 X 射线波长, 取 0.15406nm。

$L_a$  和  $L_c$  均可利用谢乐公式计算, 计算公式见式(3):

$$L = \frac{K\lambda}{\beta\cos\theta} \quad (3)$$

式中,  $L$  为  $L_a$  或  $L_c$ , nm;  $K$  为形状因子, 计算  $L_a$  时  $K$  取 1.84, 计算  $L_c$  时  $K$  取 0.9;  $\beta$  为衍射峰的半高宽, rad。

$Z$  的计算公式见式(4):

$$Z = \frac{180^\circ - \beta}{180^\circ} \times 100\% \quad (4)$$

式中,  $\beta$  为方位角扫描衍射峰的半高宽, (°)。

$C$  可通过赤道扫描(002)峰处的晶区衍射积分强度和总衍射积分强度的比值计算, 计算公式见式(5):

$$C = \frac{S_c}{S_T} \times 100\% \quad (5)$$

式中,  $S_c$  为晶区衍射积分强度;  $S_T$  为总衍射积分强度。

碳纤维样品赤道扫描图和分析结果分别如图 5 和表 4 所示。由图 5 和表 4 可知随着热处理温度的提高,  $d_{002}$  明显下降,  $L_c$  明显增加, 堆叠层数以及  $C$  明显提高。另外, 延长热处理时间对  $d_{002}$  的影响并不明显, 但可以增加  $L_c$ 、堆叠层数以及提高  $C$ 。

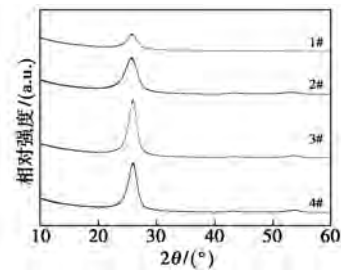


图 5 样品的赤道扫描图

表 4 样品赤道扫描分析结果

| 样品<br>编号 | $2\theta/$<br>(°) | $d_{002}/$<br>nm | 半高宽/<br>rad | $L_c/$<br>nm | 堆叠<br>层数 | $C/$<br>% |
|----------|-------------------|------------------|-------------|--------------|----------|-----------|
| 1#       | 25.830            | 0.3446           | 0.0463      | 3.072        | 9        | 56.09     |
| 2#       | 25.926            | 0.3434           | 0.0384      | 3.700        | 11       | 59.05     |
| 3#       | 25.985            | 0.3426           | 0.0306      | 4.643        | 14       | 63.10     |
| 4#       | 26.012            | 0.3423           | 0.0326      | 4.367        | 13       | 60.71     |

图 6 和表 5 分别为样品的子午扫描图和分析结果。可见随着热处理温度的提高,  $L_a$  明显增加; 延长热处理时间也可使  $L_a$  增加。这与赤道扫描结果相对应。

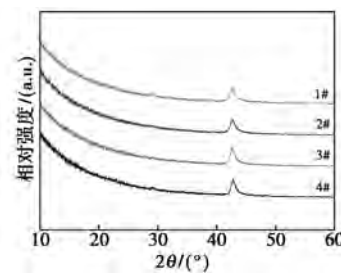


图 6 样品的子午扫描图

表 5 样品的子午扫描分析结果

| 样品编号      | 1#     | 2#     | 3#     | 4#     |
|-----------|--------|--------|--------|--------|
| 半高宽/rad   | 0.0232 | 0.0194 | 0.0162 | 0.0179 |
| $L_a$ /nm | 13.079 | 15.673 | 18.822 | 16.981 |

通过赤道扫描与子午扫描, 可知热处理温度对石墨微晶生长的影响情况, 如图 7 所示。随着热处

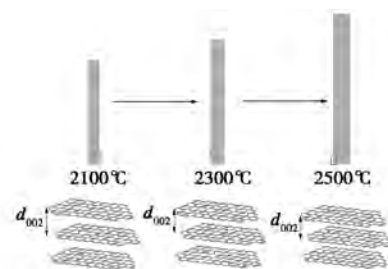


图 7 热处理温度对石墨微晶生长的影响

理温度的升高,  $d_{002}$  有减小的趋势;  $L_c$ 、堆叠层数以及  $C$  呈现增加的趋势;  $d_{002}$  不随热处理时间的变化而变化, 但是随着热处理时间的延长, 样品的  $L_c$  和  $C$  提高。

可将碳纤维的热处理过程看作吸热反应过程, 反应物需要吸收合适的能量才能够转化成能量较高的生成物。只有温度达到能够引发反应进行的要求时, 反应才会发生, 而加热时间对引发反应进行没有任何帮助。在此可将碳纤维在不同热处理条件下的热行为看作终产物不同的吸热反应过程, 将  $d_{002}$  不同的碳纤维看作不同的终产物,  $d_{002}$  较小的碳纤维能量较高。欲生成能量较高的产物, 则必须提高热处理温度, 而延长热处理时间是无法引发向高能产物转化的反应的。这可以解释实验中  $d_{002}$  的变化趋势。

其次, 在吸热反应中, 只有持续提供温度支持, 反应才能持续下去。另外, 可自发进行的吸热反应中, 提高反应温度可以加快反应速率, 进而增加终产物的生成量。在此可将  $L_a$  和  $L_c$  看作终产物的生成量。当热处理温度提高或热处理时间延长时, 产物的生成量应有一定程度提高。这与实验中  $L_a$  和  $L_c$  的变化规律相符。

图 8 和表 6 为样品的方位角扫描图和分析结果。由图 8 和表 6 可知随着热处理温度的提高,  $Z$  明显增加; 随着热处理时间的延长,  $Z$  相应地也增加。这一变化规律与  $L_a$  和  $L_c$  相同。

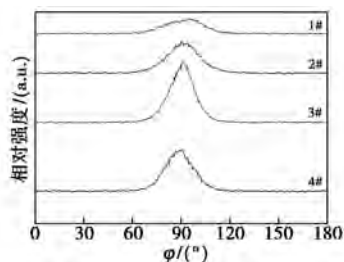


图 8 样品的方位角扫描图

注:  $\varphi$  为方位角扫描时样品台旋转的角度。

表 6 样品的方位角扫描分析结果

| 样品编号    | 1#     | 2#     | 3#     | 4#     |
|---------|--------|--------|--------|--------|
| 半高宽/(°) | 23.059 | 21.378 | 18.494 | 20.335 |
| $Z/\%$  | 87.19  | 88.12  | 89.73  | 88.70  |

$Z$  的提高涉及到石墨微晶结构沿纤维轴向的优化重组, 这一过程中存在石墨结构的移动, 需要外界持续提供能量才能继续, 因此, 热处理温度和热处理时间势必会影响产物  $Z$  的大小。热处理温度的升高会导致单位时间内传递到碳纤维的能量增加, 因

此在热处理时间固定的条件下, 热处理温度越高, 产物的  $Z$  越大; 延长热处理时间可以使传递到碳纤维的能量总量增加, 因此当热处理温度一定时, 热处理时间越长,  $Z$  越大。

分别作样品的  $E-L_c$ 、 $E-C$ 、 $E-L_a$  和  $E-Z$  散点图, 并进行线性拟合, 结果如图 9 所示。

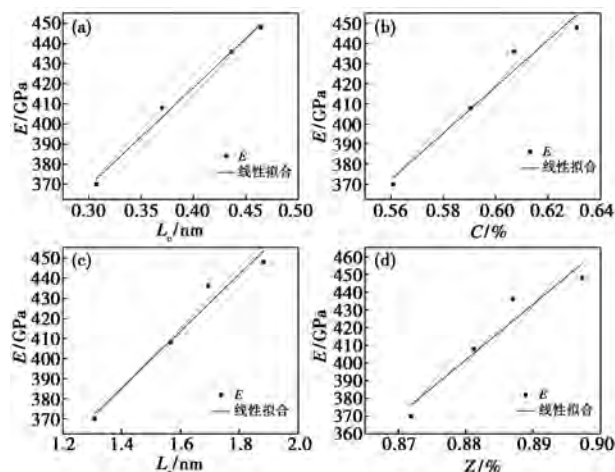


图 9 样品  $E$  与赤道扫描结果的关系曲线

[(a)  $E-L_c$ ; (b)  $E-C$ ; (c)  $E-L_a$ ; (d)  $E-Z$ ]

从图 9 可知,  $E$  与  $L_c$ 、 $C$  和  $L_a$  分别存在近似线性关系。分别对数据进行线性拟合, 结果如下:

$$E = 49.01L_c + 224.14 \quad (6)$$

$$E = 1153.80C - 273.75 \quad (7)$$

$$E = 14.14L_a + 187.41 \quad (8)$$

$E$  与  $Z$  的关系虽然不能用简单的函数曲线拟合出来, 但是可以明显看出  $E$  随着  $Z$  的提高而增加。不过随着  $Z$  的提高,  $E$  增大的幅度减小。

### 3 结论

本研究以国产高强中模碳纤维为原料, 通过不同的高温石墨化过程生产出力学性能不同的高模碳纤维, 并主要对  $E$  与微观结构之间的关系进行了研究。

(1) SEM 分析结果表明, 高温石墨化过程使得高强中模碳纤维向高模化转变, 同时  $E$  与碳纤维表面结构密切相关。

(2) 通过拉曼光谱分析可知, 碳纤维的  $E$  随着其表面石墨化程度的提高而增加, 且与  $R$  值存在线性关系,  $R$  值越低,  $E$  越高。

(3) XRD 表征表明,  $E$  随着表面  $L_a$ 、 $L_c$  变大、 $C$  变高、 $Z$  变高而增加, 且与  $L_a$ 、 $L_c$ 、 $C$  存在线性关系, 而与  $Z$  存在类似对数函数关系。

(下转第 78 页)