

三种不同碳纤维的纳米压痕行为

张东生^{*1}, 李新涛², 夏汇浩¹, 冯志海², 赵高文², 叶林凤¹

(1. 中国科学院上海应用物理研究所, 上海 201800; 2. 航天材料及工艺研究所, 先进功能复合材料技术重点实验室, 北京 100076)

摘要: 采用 Raman 光谱对三种不同碳纤维(K223HE、HTA40 和 T700SC)的微晶尺寸进行了表征, 利用纳米压痕技术对三种碳纤维的横向弹性模量和硬度进行了测试, 结合 Weibull 分布函数对碳纤维的横向弹性模量和硬度进行统计分析。结果表明, 中间相沥青基碳纤维 K223HE 的微晶长度最大, 为 $39.43 \text{ nm} \pm 2.63 \text{ nm}$, PAN 基碳纤维 HTA40 和 T700SC 的微晶尺寸基本相同, 分别为 $4.63 \text{ nm} \pm 0.09 \text{ nm}$ 和 $4.89 \text{ nm} \pm 0.06 \text{ nm}$ 。在纳米压痕载荷-深度曲线上, 碳纤维 K223HE 的残余变形大 ($75.34 \text{ nm} \pm 17.07 \text{ nm}$), 压入功恢复率低 (65.89%)。碳纤维 HTA40、K223HE 和 T700SC 的特征横向弹性模量为 19.52 GPa、11.99 GPa 和 17.92 GPa。三种碳纤维的横向弹性模量的 Weibull 分布模数分别为 25.26、6.85 和 8.07, 说明 HTA40 碳纤维的性能均匀性最好。碳纤维的纳米压痕行为的差异主要是由碳纤维中微晶的完整性、择优取向性的差异引起的。

关键词: 碳纤维; Raman 光谱; 纳米压痕; 横向弹性模量; Weibull 分布

中图分类号: TB382 **文献标志码:** A **文章编号:** 1000-3851(2017)06-1340-07

Nano indentation behavior of three different types of carbon fibers

ZHANG Dongsheng^{*1}, LI Xintao², XIA Huihao¹, FENG Zhihai², ZHAO Gaowen², YE Linfeng¹

(1. Shanghai Institute of Applied Physics, Chinese Academy of Sciences, Shanghai 201800, China; 2. Science and Technology on Advanced Functional Composites Laboratory, Aerospace Research Institute of Materials & Processing Technology, Beijing 100076, China)

Abstract: The crystallite size of the three different carbon fibers (K223HE, HTA40 and T700SC) was characterized by Raman spectroscopy. The transverse elastic modulus and hardness of the carbon fibers were measured by nano indentation technique, and the data scatter was analyzed by two-parameter Weibull function. The results show that the crystallite length of the mesophase pitch based carbon fiber K223HE is the longest, about $39.43 \text{ nm} \pm 2.63 \text{ nm}$, and that of HTA40 and T700SC PAN based carbon fiber is almost the same, about $4.63 \text{ nm} \pm 0.09 \text{ nm}$ and $4.89 \text{ nm} \pm 0.06 \text{ nm}$, respectively. In the nano indentation load-depth curve, the residual deformation of K223HE is the biggest ($75.34 \text{ nm} \pm 17.07 \text{ nm}$), indicating the lowest recovery ratio of indentation work (65.89%). The characteristic transverse elastic modulus of the three carbon fibers is 19.52 GPa, 11.99 GPa and 17.92 GPa. The Weibull modulus of the transverse elastic modulus of the three different carbon fibers (HTA40, K223HE and T700SC) is 25.26, 6.85 and 8.07, which displays the consistence in the properties of HTA40 is the best. The differences in the nano indentation behavior of the three carbon fibers are attributed to the differences in the integrity and preferred orientation of the crystallite of carbon fibers.

Keywords: carbon fiber; Raman spectroscopy; nano indentation; transverse elastic modulus; Weibull distribution

碳纤维增强碳基体复合材料(C/C 复合材料)具有高强度、高比模量、优异的抗烧蚀和耐摩擦性能及良好的热稳定性等, 是目前唯一可用于

2 500℃以上高温的复合材料, 已成功应用于航空、航天领域^[1-4]。实验中获得详尽的 C/C 复合材料的力学性能数据对部件的结构设计、可靠性评价及最

收稿日期: 2016-07-15; 录用日期: 2016-09-19; 网络出版时间: 2016-09-26 14:46

网络出版地址: www.cnki.net/kcms/detail/11.1801.TB.20160926.1446.008.html

基金项目: 中国科学院战略性先导科技专项(XDA02040400)

通讯作者: 张东生, 博士, 助理研究员, 研究方向为碳纤维及碳/碳复合材料的微结构与性能 E-mail: zhangdongsheng@sinap.ac.cn

引用格式: 张东生, 李新涛, 夏汇浩, 等. 三种不同碳纤维的纳米压痕行为[J]. 复合材料学报, 2017, 34(6): 1340-1346.

ZHAND Dongsheng, LI Xintao, XIA Huihao, et al. Nano indentation behavior of three different types of carbon fibers[J]. Acta Materiae Compositae Sinica, 2017, 34(6): 1340-1346 (in Chinese).

终应用至关重要。目前, 主要采用宏观力学方法测试表征 C/C 复合材料不同破坏模式下的力学行为, 而碳纤维种类是影响 C/C 复合材料力学行为的关键因素。对碳纤维力学性能的研究, 主要集中在其轴向拉伸性能的测试方面, 而对碳纤维横向力学性能的研究则较少, 主要是由于碳纤维直径较小(约 $7\ \mu\text{m}$), 实验较难开展。

纳米压痕技术作为一种优异的测试材料微小区域力学性能的方法, 已广泛用于玻璃炭、石墨、焦炭、金刚石和富勒烯膜的性能表征^[5-10]。国内外学者已采用纳米/微米压痕方法对 C/C 复合材料中的增强相碳纤维和碳基体的性能开展了相关研究^[9, 11-19]。

David Marx 等^[15]利用纳米压痕法测试了五种用于军用飞机刹车盘的 C/C 复合材料中碳纤维(PAN 基 T300、沥青基 P-25)的弹性模量和硬度。对于 PAN 基 T300 碳纤维, 其横向弹性模量分布在 $14.18\sim 16.11\ \text{GPa}$, 硬度分布在 $1.32\sim 1.56\ \text{GPa}$; 对于沥青基 P-25 碳纤维, 其横向弹性模量为 $15.80\ \text{GPa}$, 硬度为 $1.43\ \text{GPa}$ 。

Pascal Diss 等^[19]采用纳米压痕技术测试获得 C/C 复合材料中碳纤维垂直方向、平行方向和倾斜方向(相对于碳纤维轴向)的弹性模量, 分别为 $27.0\ \text{GPa}$ 、 $13.0\ \text{GPa}$ 和 $14.5\ \text{GPa}$ 。

Romain Maurin 等^[20]以 M40、M46、K63712 三种高模碳纤维作为增强体, 以 Structil 367-2 环氧树脂作为基体, 制成单向碳纤维增强复合材料, 采用纳米压痕技术分别测试了基体与碳纤维的横向弹性模量。三种碳纤维的横向弹性模量分别为 $15.0\ \text{GPa}$ 、 $14.0\ \text{GPa}$ 和 $10.7\ \text{GPa}$ 。

Mickey Huson 等^[21]采用显微激光共聚焦拉曼光谱技术、反气相色谱技术和纳米压痕技术表征了不同碳纤维的非均匀性。纳米压痕测试结果表明, 不同碳纤维之间及同根碳纤维不同测试位置的刚度均有差异。这种差异主要是由碳纤维及同根碳纤维不同位置处的微观结构(L_c 、 L_a 、 I_D/I_G)差异造成的。

虽然国内外学者利用纳米压痕技术获得了 C/C 复合材料中碳纤维的弹性模量和硬度等力学性能数据, 但是存在纳米压痕测试点少、结果分散性大、碳纤维弹性模量与微观结构关联性分析不足等问题。本文采用纳米压痕技术表征三种不同种类碳纤维(K223HE、HTA40 和 T700SC)的横向弹性模量和硬度, 采用两参数 Weibull 分布函数对碳纤维的横向弹性模量、硬度及性能的分散性进行定量分析, 同时结合碳纤维微观结构对纳米压痕测试结果进行了详细分析。

1 实验方法

1.1 试样准备

实验选用中间相沥青基碳纤维 K223HE、PAN 基碳纤维 HTA40 和 T700SC 三种碳纤维, 其性能数据如表 1 所示。测试时为防止碳纤维移动, 将单束碳纤维浸于环氧树脂中, 并在真空条件下、 $120\ ^\circ\text{C}$ 固化 4 小时。采用自动金相镶样机将固化后的试样制成尺寸为 $\Phi 30\ \text{mm} \times 35\ \text{mm}$ 的圆柱试样。将镶嵌后的试样置于自动抛磨机上, 用金相砂纸逐目研磨, 随后顺序用 $0.5\ \mu\text{m}$ 、 $0.25\ \mu\text{m}$ 和 $0.05\ \mu\text{m}$ 氧化铝粉进行抛光处理。

1.2 实验方法

Raman 光谱对碳材料的 sp^2 和 sp^3 电子结构非常敏感, 已广泛用于碳材料的结构表征。实验中所用 Raman 光谱仪为 Bruker G2。Ar 离子激光源波长为 $532\ \text{nm}$, 能量为 $12.5\ \text{mW}$, 激光斑点直径为 $2\ \mu\text{m}$, 物镜放大倍数为 100 倍。所选光谱范围为 $500\sim 4\ 000\ \text{cm}^{-1}$, 光谱分辨率 $3\ \text{cm}^{-1}$, 每次测试累积次数为 20, 曝光时间为 $15\ \text{s}$ 。测试时用胶带将单根碳纤维固定在载波片上, 每个试样在 7 个不同位置进行测试。

采用美国 Aglient 公司的 G200 型纳米压痕仪对碳纤维进行测试。选用 Berkovich 三棱锥压头, 载荷系统分辨率为 $50\ \text{nN}$, 位移分辨率为 $0.01\ \text{nm}$ 。测试时采用连续刚度测试方法(Continuous stiffness measurement, CSM), 在加载过程中连续计算试样的接触刚度, 利用 Oliver 和 Pharr 方法获得试

表 1 三种不同碳纤维的性能数据

Table 1 Property data of the three different types of carbon fibers

Type	Specification	Tensile strength/MPa	Elastic modulus/GPa	Elongation/%	Bulk density/($\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$)
HTA40	1K	3 800	238	1.6	1.78
K223HE	Chopped	3 800	900	—	2.10
T700SC	12K	4 900	230	2.1	1.80

样弹性模量随测试深度的变化^[22]。CSM 法测试时应变速率为 0.5/s, 谐波位移和频率分别为 2 nm 和 45 Hz, 碳纤维的泊松比假设为 0.30。通过纳米压痕测试获得 $P-h$ 曲线、最大载荷 P_{max} 下的压痕深度 h_{max} 、卸载后由于弹性回复而残留的压痕深度 h_{max} , 借助 Oliver-Pharr 模型计算得到材料的弹性模量、硬度。测试时将金相试样固定在样品台上, 通过光学显微镜观察试样表面情况并进行定位, 压痕深度设定为 600 nm。对同一试样、不同纤维之间的性能分散性进行研究, 在试样上随机选取 35 个测试点; 对同一试样、同根纤维, 不同位置处的性能分散性进行研究, 每根纤维选取 50 个测试点, 每个测试点之间间隔为压痕深度的 20 倍, 以消除测试点之间的相互影响。图 1 为同根纤维不同位置处纳米压痕测试点的选取示意图。

采用两参数 Weibull 分布函数对纳米压痕测试结果进行统计分析。两参数 Weibull 分布函数可用下式表示:

$$p = 1 - \left[1 - \left(\frac{x}{x_0} \right)^m \right]^m \quad (1)$$

式中: p 为失效概率; x 为试样实测性能; x_0 为尺度参数; m 为 Weibull 分布的模数, 其值越高, 含缺陷越少, 强度分散性越小, 性能越稳定。

将测试结果按升序排列, 试样在 x_i 时发生失效的概率为

$$p = (i - 0.5) / N \quad (2)$$

则得到 N 个 (p_i, x_i) 数对, 将式(1)取两次对数变换为

$$\ln \left[\ln \left(\frac{1}{1-p} \right) \right] = m (\ln x - \ln x_0) \quad (3)$$

用最小二乘法对 N 个 (p_i, x_i) 数对按式(3)进行拟合处理, 可获得 Weibull 分布模数 m 值。

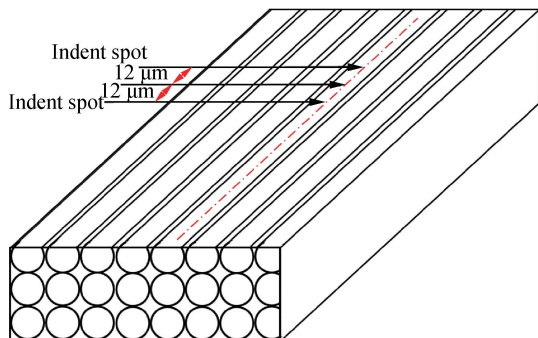


图 1 同根纤维上不同位置处的压痕测试点示意图

Fig. 1 Schematic diagram showing indentations on the same carbon fiber

2 结果与讨论

2.1 碳纤维的 Raman 光谱

图 2 是三种不同碳纤维的 Raman 光谱, 其显著特征是 G 峰和 D 峰的出现。G 峰的出现归因于石墨结构中网平面内相邻碳原子在相反方向的振动。G 峰强度可表征石墨结构中 sp^2 杂化键结构的完整程度。D 峰是由石墨微晶取向度低、结构缺陷多、边缘不饱和碳原子数多而引起的。常用 D 峰和 G 峰相对强度比值 (I_D/I_G) 计算石墨微晶长度 (L_a), 表征石墨化程度和石墨结构的完整程度。

HTA40 和 T700SC 为 PAN 基碳纤维, 属难石墨化碳, 其 D 峰和 G 峰明显宽化和交叠, D 峰强度较高, 说明两种 PAN 基碳纤维中石墨微晶排列紊乱, 有序度低, 石墨化程度相对较低; K223HE 为中间沥青光基碳纤维, 属易石墨化碳, 其 D 峰强度较低, G 峰强度高且锐化。在 2700 cm^{-1} 附近出现了 G' 峰 (G 峰的二阶 Raman 光谱), 这一特征峰的出现表明 K223HE 碳纤维的石墨微晶缺陷少、完整度较好、石墨化程度高^[23]。HTA40、K223HE 和 T700SC 三种碳纤维的相对强度比值 I_D/I_G 分别为 0.95 ± 0.02 、 0.12 ± 0.01 和 0.90 ± 0.01 , 对应的石墨微晶长度 L_a 为 $4.63\text{ nm} \pm 0.09\text{ nm}$ 、 $39.43\text{ nm} \pm 2.63\text{ nm}$ 和 $4.89\text{ nm} \pm 0.06\text{ nm}$ 。

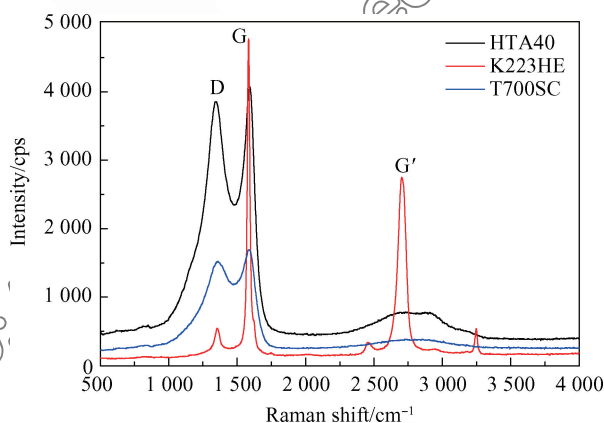


图 2 碳纤维的 Raman 光谱

Fig. 2 Raman spectrum of carbon fibers

2.2 碳纤维的载荷-深度曲线

图 3 为三种不同碳纤维的纳米压痕载荷-深度曲线。碳纤维作为一种典型的脆性材料, 在加载过程中, 试样表面发生弹塑性变形, 随着载荷的增加, 位移逐渐增大。卸载过程主要是弹性变形的回复过程。

对三种不同碳纤维, 其载荷-深度曲线存在如

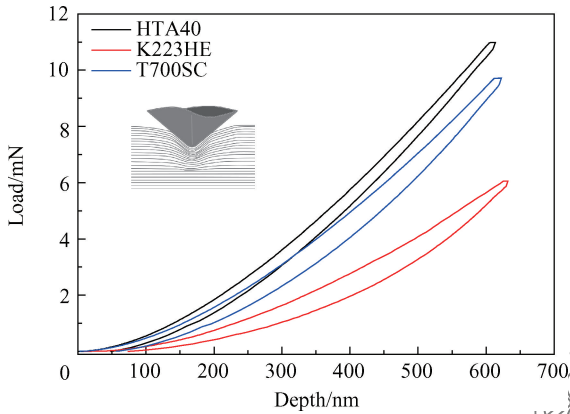


图3 碳纤维纳米压痕的载荷-深度曲线

Fig. 3 Load-depth curves of carbon fibers in nanoindentation test

下差异:(1)最大压痕深度 h_{max} 对应的最大载荷 P_{max} 不同,在最大压痕深度下, $P_{HTA40} > P_{T700SC} > P_{K223HE}$,表明三种碳纤维对载荷有不同的响应机制;(2)卸载段曲线的斜率不同: $S_{HTA40} > S_{T700SC} > S_{K223HE}$,具体表现为三者的横向弹性模量不同: $E_{HTA40} > E_{T700SC} > E_{K223HE}$; (3)卸载后的残余变形不同, PAN 基碳纤维的残余变形小于沥青基碳纤维。对 35 个测试点的残余变形进行平均,则 HTA40 碳纤维的残余变形为 $47.33 \text{ nm} \pm 3.04 \text{ nm}$; K223HE 碳纤维的残余变形为 $75.34 \text{ nm} \pm 17.07 \text{ nm}$; T700SC 碳纤维的残余变形为 $53.21 \text{ nm} \pm 15.10 \text{ nm}$; (4)压入功恢复率不同, η_{HTA40} 为 91.85%, η_{K223HE} 为 65.89%, η_{T700SC} 为 80.54%, 其值越低,表明由于残余压痕的存在,材料中剩余的无法释放的能量越高。

HTA40 和 T700SC 为 PAN 基碳纤维,其微观结构趋于各向同性,主要由小于 5 nm 的石墨微晶组成,如文中 2.1 所示。PAN 基碳纤维中石墨微晶的无序结构与有序结构相间排列并相互缠绕。微晶相互连接沿纵向形成带状结构,并沿纤维轴向择优取向。与 PAN 碳纤维不同,中间相沥青基碳纤维中石墨烯片层和微晶的取向性更好,各向异性特征更明显。随着石墨微晶择优取向性增加,碳纤维轴向模量增加,横向弹性模量降低,对 Berkovich 纳米压头压缩载荷的抵抗能力降低。在图 3 中,纳米压痕载荷-深度曲线上表现为中间相沥青基碳纤维最大载荷对应的最大压痕深度增加、载荷-深度曲线上卸载段的斜率减小。

碳纤维在受径向压缩载荷作用时,将产生两种模式的变形^[17]:石墨微晶中石墨烯片层的剪切和折

裂。折裂主要发生在微晶内部及石墨微晶的边界处。在折裂过程中,石墨烯片层内的共价键仍然保持完整,形成连续的应变分布。若无共价键的断裂,则由石墨烯片层的折裂造成的变形是完全弹性的。而石墨烯片层的剪切与石墨烯片层间 van der Waals 键的断裂有关。由于键的断裂是不可逆的,由剪切造成的变形在本质上是塑性的。

由于碳纤维中石墨微晶的非完整性(微晶晶界、缺陷、取向差异等),受 Berkovich 压头的压缩载荷作用时,石墨烯片层内将存在剪切载荷分量^[18, 24-25]。中间相沥青基碳纤维的石墨微晶尺寸更大,石墨烯片层之间的 van der Waals 键的结合力较弱,在剪切载荷作用下更易发生滑移且滑移距离较长,残余塑性变形更大。在图 3 中,纳米压痕载荷-深度曲线上表现为 K223HE 的残余变形大 ($75.34 \text{ nm} \pm 17.07 \text{ nm}$),压入功恢复率低(65.89%)。

2.3 碳纤维的模量-深度和硬度-深度曲线

图 4 为碳纤维的模量-深度曲线和硬度-深度曲线。在压入深度为 50 nm 之前,实验获得的横向弹

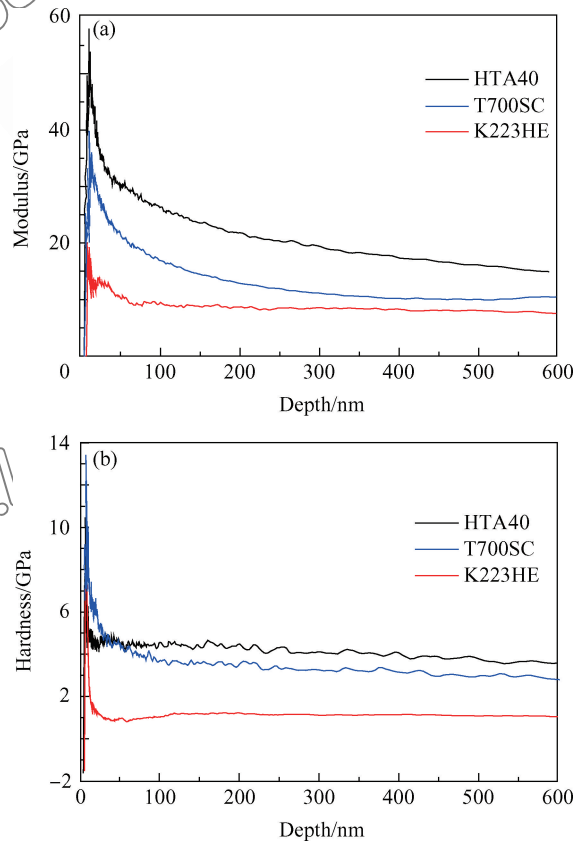


图4 碳纤维纳米压痕的模量-深度曲线(a)和硬度-深度曲线(b)

Fig. 4 Modulus-depth (a) and hardness-depth (b) curves of carbon fibers in nanoindentation test

性模量和硬度波动较大,这主要是由两方面原因造成的:(1)碳纤维试样表面为物理表面,存在一定的粗糙度;(2)三种碳纤维试样均采用机械抛光,存在一定厚度的表面硬化层,其厚度约 50 nm。压入深度超过 100 nm 后,实验获得的数据比较稳定,对于三种不同的碳纤维,其横向弹性模量和硬度随深度增加而趋于平缓。因此,取 100~600 nm 之间数据的平均值作为每次测试的弹性模量和硬

度,并计算横向弹性模量和硬度的标准偏差和变异系数,其结果列于表 2 中。对于两种 PAN 基碳纤维(HTA40 和 T700SC),标称弹性模量基本相同(分别为 238 GPa 和 230 GPa),但是其横向弹性模量却有明显差别。对于 K223HE 沥青基碳纤维,弹性模量高于 PAN 基碳纤维(HTA40 和 T700SC)约 3.9 倍,但是其横向弹性模量仅为 PAN 基碳纤维的 60%左右,即纤维轴向刚度增加,横向弹性模

表 2 三种不同碳纤维横向弹性模量和硬度测试结果分析

Table 2 Results analyses of the transverse elastic modulus and hardness of the different carbon fibers

		Transverse elastic modulus/GPa			Hardness/GPa		
		Mean	Standard deviation	Coefficient variation/%	Mean	Standard deviation	Coefficient variation/%
HTA40	Different fiber	19.11	0.92	4.80	4.00	0.31	7.83
	Same fiber	19.45	0.34	1.74	4.02	0.12	2.93
K223HE	Different fiber	11.20	1.86	16.63	1.05	0.23	22.52
	Same fiber	9.23	0.73	7.89	0.95	0.14	14.37
T700SC	Different fiber	16.90	2.46	14.60	3.27	0.43	13.27
	Same fiber	17.94	1.25	7.01	3.50	0.26	7.57

量降低。这主要是由纤维内部结构的差异引起的:纤维中石墨微晶长度增加,且沿纤维轴向择优取向,则轴向刚度增加;纤维中石墨非晶结构减少,降低了碳纤维横向结构的整体性,导致横向弹性模量降低^[20]。有关碳纤维横向弹性模量的文献值变化较大^[14, 19],对于 PAN 碳纤维横向弹性模量主要分布在 10~30 GPa,对于沥青基碳纤维横向弹性模量主要分布在 6~20 GPa。表 2 为不同碳纤维的横向弹性模量数据。可知,本文中三种碳纤维的横向弹性模量值与文献报道一致。

图 5 为同根碳纤维横向弹性模量和硬度随测试位置的变化,同根碳纤维不同位置横向弹性模量和硬度测试结果的统计分析如表 2 所示。T700SC 和 K223HE 碳纤维的横向弹性模量和硬度随测试位置的变化而明显波动,而 HTA40 碳纤维横向弹性模量和硬度的变化较小,性能一致性较好。三种碳纤维横向弹性模量和硬度的离散性直观地体现在与测试位置的关系上。横向弹性模量和硬度测试结果的变异系数定量地表现了三种碳纤维性能的离散性,不论是不同纤维的测试结果还是同根纤维不同位置的测试结果,HTA40 碳纤维的性能均匀性总是较好的。另外,从图 5 还可以看出,碳纤维的横向弹性模量与其轴向弹性模量(如表 1 所示)的高低并无依赖关系,而仅与碳纤维微观结构的一致性有关,这与文献^[21]的报道并不相同。

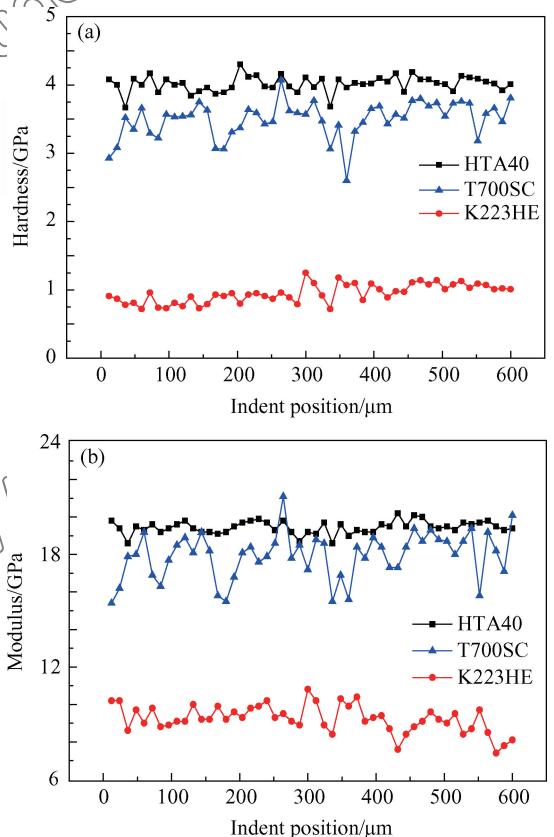


图 5 同根碳纤维横向弹性模量-位置的变化(a)和硬度-位置的变化(b)

Fig. 5 Transverse elastic modulus-position (a) and hardness-position (b) curves along the length of the same carbon fiber

2.4 纳米压痕测试数据的统计分析

采用两参数 Weibull 分布函数对纳米压痕测试数据进行统计分析, 可定量表征碳纤维性能的分散性, 获得复合材料结构设计所需的碳纤维性能特征值。

图 6 为碳纤维横向弹性模量和硬度的 Weibull 分布曲线。由最小二乘法获得横向弹性模量的 Weibull 模数分别为 25.26、6.85、8.07, 说明 HTA40 碳纤维的性能均匀性最好, T700SC 次之, 而 K223HE 的较差, 这与表 2 中三种碳纤维同根纤维上获得的性能离散性结果一致。表 3 中给出了由 Weibull 分布函数获得的三种碳纤维的横向弹性模量的特征值。HTA40、K223HE 和 T700SC 碳纤

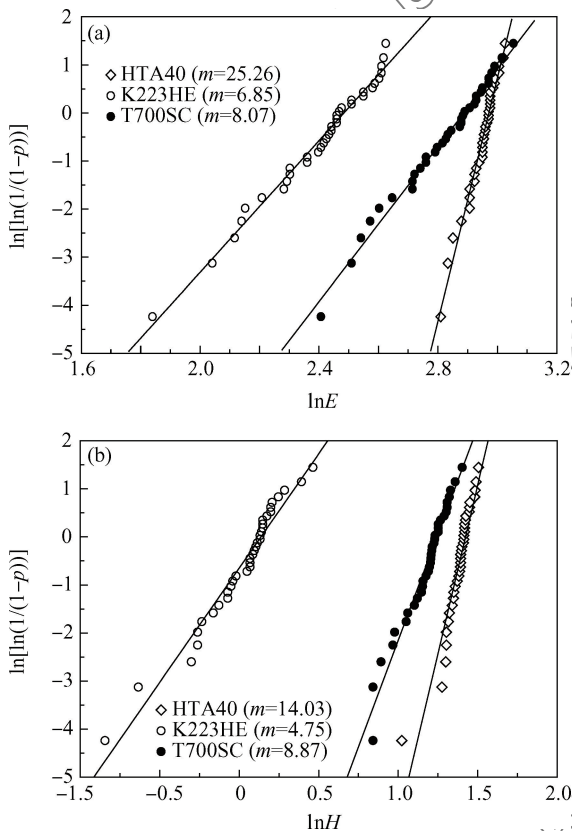


图 6 碳纤维横向弹性模量 E (a) 和硬度 H (b) 的 Weibull 分布曲线

Fig. 6 Weibull plots for calculating transverse elastic modulus E (a) and hardness H (b) of carbon fibers

表 3 碳纤维的横向弹性模量 (E_{ch}) 和硬度 (H_{ch}) 特征值

Table 3 Characteristic values of transverse elastic modulus (E_{ch}) and hardness (H_{ch}) of carbon fibers

	E_{ch}/GPa	m	H_{ch}/GPa	m
HTA40	19.52	25.26	4.15	14.03
K223HE	11.99	6.85	1.14	4.75
T700SC	17.92	8.07	3.46	8.87

维的特征模量分别为 19.52 GPa、11.99 GPa 和 17.92 GPa, 与表 2 中碳纤维横向弹性模量的平均值非常接近。三种碳纤维硬度的特征值与硬度的平均值同样非常接近, 硬度的 Weibull 模数分别为 14.03、4.85、8.87。

从三种碳纤维的横向弹性模量和硬度的 Weibull 模数上, 可以统计性地认为在测试的三种碳纤维中, HTA40 碳纤维的性能均匀性最好, 这与 2.3 中采用横向弹性模量和硬度的变异系数的分析结果一致, 说明可用 Weibull 模数和变异系数描述碳纤维的性能的离散程度, 但是在预测碳纤维的失效概率方面, Weibull 模数的作用更加突出。

3 结论

(1) 中间相沥青基碳纤维 K223HE 的石墨微晶长度最大, 为 $39.43 \text{ nm} \pm 2.63 \text{ nm}$, PAN 基碳纤维 HTA40 和 T700SC 纤维的石墨微晶长度接近, 分别为 $4.63 \text{ nm} \pm 0.09 \text{ nm}$ 和 $4.89 \text{ nm} \pm 0.06 \text{ nm}$ 。

(2) 纳米压痕测试后, K223HE 碳纤维的残余变形大 ($75.34 \text{ nm} \pm 17.07 \text{ nm}$), 压入功恢复率低 (65.89%)。

(3) HTA40、K223HE 和 T700SC 碳纤维的横向弹性模量平均值分别为 $19.11 \text{ GPa} \pm 0.92 \text{ GPa}$ 、 $11.20 \text{ GPa} \pm 1.86 \text{ GPa}$ 和 $16.90 \text{ GPa} \pm 2.46 \text{ GPa}$; 硬度的平均值分别为 $4.00 \text{ GPa} \pm 0.31 \text{ GPa}$ 、 $1.05 \text{ GPa} \pm 0.23 \text{ GPa}$ 和 $3.27 \text{ GPa} \pm 0.43 \text{ GPa}$ 。

(4) HTA40、K223HE 和 T700SC 碳纤维的横向弹性模量的 Weibull 分布模数分别为 25.26、6.85 和 8.07, 横向弹性模量的特征值分别为 19.52 GPa、11.99 GPa 和 17.92 GPa, 定量表明 HTA40 碳纤维的性能均匀性更好、横向弹性模量更高。

(5) 碳纤维的纳米压痕行为的差异主要是由碳纤维中石墨微晶的完整性、择优取向性的差异引起的。碳纤维受 Berkovich 压头的压缩载荷作用时, 石墨烯片层内的剪切载荷分量将促使片层之间滑移, 石墨微晶的完整性越好、择优取向越大, 且滑移距离较长, 残余塑性变形更大。

参考文献:

- [1] 周海浩, 李克智, 李贺军, 等. 循环加载周期对二维 C/C 复合材料弯曲强度的影响[J]. 复合材料学报, 2011, 28(2): 100-104.
ZHOU Haihao, LI Kezhi, LI Hejun, et al. Effect of cycles on flexural fatigue strength for 2D C/C composites[J]. Acta

- Materiae Compositae Sinica, 2011, 28(2): 100-104 (in Chinese).
- [2] 唐玉玲, 泮世东, 周振功, 等. 含孔和切口 C/C 编织复合材料静态拉伸下的力学性能[J]. 复合材料学报, 2013, 30(3): 87-93.
TANG Yuling, PAN Shidong, ZHOU Zhengong, et al. Mechanical properties analysis of 3D C/C braided composite opening structures under static tension[J]. Acta Materiae Compositae Sinica, 2013, 30(3): 87-93 (in Chinese).
- [3] 梁军, 卢琦, 阚晋, 等. C/C 复合材料液相浸渍制备工艺及其力学性能模拟[J]. 复合材料学报, 2011, 28(3): 159-167.
LIANG Jun, LU Qi, KAN Jin, et al. Simulations of manufacturing process and mechanical properties of C/C composites during liquid-phase impregnation manufacturing process[J]. Acta Materiae Compositae Sinica, 2011, 28(3): 159-167 (in Chinese).
- [4] 高波, 唐敏, 杨月城, 等. 4D 轴编 C/C 复合材料力学性能实验研究[J]. 复合材料学报, 2011, 28(6): 245-252.
GAO Bo, TANG Min, YANG Yuecheng, et al. Mechanical experiment of 4D twill C/C composite[J]. Acta Materiae Compositae Sinica, 2011, 28(6): 245-252 (in Chinese).
- [5] LI X, KHUSHAN B. Micro/nano mechanical and tribological characterization of ultrathin amorphous carbon coatings[J]. Journal of Materials Research, 1999, 14(6): 2328-2337.
- [6] UMEMURA S, ANDOH Y, HIRONO S, et al. Nanoindentation and nanowear tests on amorphous carbon films[J]. Philosophical Magazine A, 1996, 74(5): 1143-1157.
- [7] LEMOINE P, ZHAO J F, QUINN J P, et al. Nanoindentation and scratch resistance testing on magnetic tape heads coated with ultra-thin amorphous carbon layers[J]. Wear, 2000, 244(1-2): 79-84.
- [8] FIELD S, SWAIN M V. The indentation characterization of the mechanical properties of various carbon materials: Glassy carbon, coke and pyrolytic carbon[J]. Carbon, 1996, 34(11): 1357-1366.
- [9] KANARI M, TANAKA K, BABA S, et al. Nanoindentation behavior of a two-dimensional carbon-carbon composite for nuclear applications [J]. Carbon, 1997, 35: 1429-1437.
- [10] Richter A, Ries R, Smith R, et al. Nanoindentation of diamond, graphite and fullerene films[J]. Diamond and Related Materials, 2000, 9(2): 170-184.
- [11] 杨敏, 孙晋良, 任慕苏, 等. 热解碳的纳米硬度及弹性模量[J]. 上海大学学报(自然科学版), 2008, 14(5): 541-546.
YANG Min, SUN Jinliang, REN Musu, et al. Nanohardness and elastic modulus of pyrocarbon[J]. Journal of Shanghai University (Natural Science), 2008, 14(5): 541-546 (in Chinese).
- [12] 廖英强, 刘勇琼. 应用纳米压痕技术测试沥青炭的力学性能[J]. 材料导报: 研究篇, 2012, 26(3): 86-88.
LIAO Yingqiang, LIU Yongqiong. Testing on mechanical property of pitch-based carbon based on nanoindentation technique[J]. Materials Review: Research, 2012, 26(3): 86-88 (in Chinese).
- [13] HAO M Y, LUO R Y, XIANG Q, et al. Effects of fiber type on the microstructure and mechanical properties of carbon/carbon composites[J]. New Carbon Material, 2014, 29(6): 444-453.
- [14] SARKAR S, DEY A, DAS P K, et al. Evaluation of micro-mechanical properties of carbon/carbon and carbon/carbon-silicon carbide composites at ultralow load[J]. International Journal of Applied Ceramic Technology, 2011, 8(2): 282-297.
- [15] MARX D T, RIESTER L. Mechanical properties of carbon-carbon composite components determined using nanoindentation[J]. Carbon, 1999, 37(11): 1679-1684.
- [16] WEI L M, ZHANG Y, XU C H, et al. Mechanical properties of 3D carbon/carbon composites by nanoindentation technique[J]. Journal of Central South University, 2012, 19(1): 36-40.
- [17] ÖZCAN S, TEZCAN J, FILIP P. Microstructure and elastic properties of individual components of C/C composites[J]. Carbon, 2009, 47(15): 3403-3414.
- [18] GROSS T S, TIMOSHCHUK N, TSUKROV I, et al. On the ability of nanoindentation to measure anisotropic elastic constants of pyrolytic carbon[J]. Journal of Applied Mathematics and Mechanics, 2013, 93(6): 301-312.
- [19] DISS P, LAMON J, CARPENTIER L, et al. Sharp indentation behavior of carbon/carbon composites and varieties of carbon[J]. Carbon, 2002, 40(14): 2567-2579.
- [20] MAURIN R, DAVIES P, BARAL N, et al. Transverse properties of carbon fibers by nanoindentation and micro-mechanics[J]. Applied Composite Materials, 2008, 15(2): 61-73.
- [21] HUSON M G, CHURCH J S, KAFI A A, et al. Heterogeneity of carbon fibre[J]. Carbon, 2014, 52(68): 240-249.
- [22] OLIVER W C, PHARR G M. An improved technique for determining hardness and elastic modulus using load and displacement sensing indentation experiments[J]. Journal of Materials Research, 1992, 7(6): 564-1583.
- [23] TUINSTR A F, KOENING J L. Raman spectrum of graphite[J]. Journal of Chemical Physics, 1970, 53(3): 1126-1130.
- [24] BARSOUM M W, MURUGAIAH A, KALIDINDI S R, et al. Kink bands, nonlinear elasticity and nanoindentations in graphite[J]. Carbon, 2004, 42(8-9): 1435-1445.
- [25] GROSS T S, TIMOSHCHUK N, TSUKROV I, et al. Unique nanoindentation damage for highly textured pyrolytic carbon[J]. Carbon, 2013, 51(60): 273-279.