

碳纤维表面微观结构的定量化表征方法

郑斌 陈聪慧 黄娜 胡胜泊 冯志海

(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)

文 摘 通过使用 Matlab 编程处理日本东丽 T300、国产 GCF-1 和 GCF-2 等 3 种碳纤维样品断面的扫描电镜照片,采用二值标签算法获得了碳纤维的直径及圆度等碳纤维物理特征定量数据。建立了采用直线方程切线法寻找并计算碳纤维表面沟槽的数量及尺度的方法,发现 3 种碳纤维样品的边缘沟槽的深度及宽度的分布均符合 Weibull 分布的特征。3 种碳纤维的表面物理特征随温度变化的规律相同,说明其在结构上存在着一致性。经过不同温度热处理后 3 种碳纤维样品的圆度值变化不大,平均直径随着热处理温度的升高逐渐减小,并且表面沟槽的数量及分布的变化规律相同,说明其结构存在着一致性。3 种碳纤维的圆度等表面物理特征存在一定差异,T300 的圆度小于国产 GCF-1 及 GCF-2 碳纤维。

关键词 碳纤维,扫描电镜,图像处理,沟槽,Weibull 分布

Quantitative Image Processing Method for SEM Micrographs of Carbon Fiber

Zheng Bin Chen Conghui Huang Na Hu Shengbo Feng Zhihai

(Science and Technology on Advanced Functional Composites Laboratory, Aerospace Research

Institute of Materials & Processing Technology, Beijing 100076)

Abstract A study of image processing and data analysis of SEM micrographs of T300, GCF-1 and GCF-2 carbon fiber samples was described in this paper. A Matlab program compiled in this study was employed to study the section patterns of carbon fibers. The diameter, roundness, quantity and scale of grooves on carbon fiber surface can be obtained by image processing and data analysis method established in this research. A Weibull distribution of the grooves on the surface of all three kinds of CF samples was discovered. The evolution of the surface properties during heat treatment up to 2 500°C showed the similarity of the CF's structure. The roundness of T300 carbon fiber is less than GCF-1 and GCF-2. By using this method, the physical properties of carbon fiber's surface can be quantitatively characterized.

Key words Carbon fiber, SEM, Image processing, Groove, Weibull distribution

0 引言

碳纤维的表面特性主要包括表面沟槽、孔隙、凸起、微结构等表面物理特征和非碳杂质、官能团等表面化学特征。在碳纤维复合材料中,碳纤维的表面物理特征对碳纤维与基体之间的物理结合力起着关键的作用,直接影响复合材料的力学及烧蚀性能^[1-5]。因此,研究碳纤维表面物理特性有着重要意义。

扫描电子显微镜(SEM)、原子力显微镜(AFM)、比表面积及孔隙分析仪、Raman 光谱、高分辨透射电子显微镜(HRTEM)等分析手段都可以用

来表征碳纤维表面的沟槽、孔隙、凸起、微结构等物理特征。其中,SEM 是比较常用的一种手段,可以获得包含碳纤维表面沟槽、凸起等物理特征的显微图像^[6-8]。但是,目前的研究往往都局限在定性的水平上,不能定量地表征碳纤维表面的物理特征,包括碳纤维的横断面接近于圆的程度,碳纤维表面沟槽的数量、尺度及分布等。

本文通过使用图形处理软件及自行编制的 Matlab 数据分析程序对 3 种典型碳纤维样品断面的 SEM 照片进行了图像分析及数据处理,获得了碳纤

收稿日期:2011-09-30

作者简介:郑斌,1970 年出生,博士,高级工程师,主要研究碳材料的微观表征。E-mail:zhengbin98@hotmail.com

维样品表面物理特征的定量结果。

1 实验

1.1 样品制备

实验采用 3 种碳纤维,分别是日本东丽公司的 T300 和国产 GCF-1、GCF-2。

碳纤维用导电银浆固定在铜箔上,采用液氮冷冻脆断法得到 3 种碳纤维的横断面样品,并在其表面进行喷金处理。

1.2 仪器设备

采用英国 CamScan 公司 Apollo 300 型场发射扫描电子显微镜对上述 3 种碳纤维横断面样品的微观结构进行分析表征,加速电压 15 kV,工作距离约 12 mm。实验中利用 SEM 样品台的旋转、倾斜等功能调整碳纤维的位置,使碳纤维处于垂直方向,以减少测试误差。

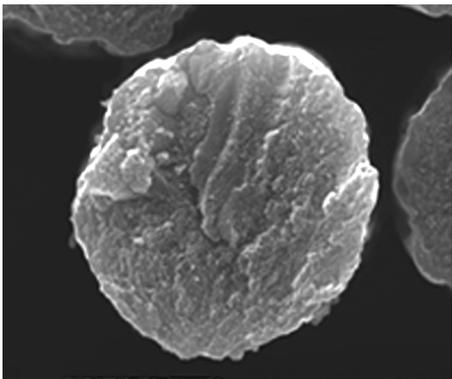
1.3 图像处理及数据分析软件

SEM 照片的图像处理利用的软件为 Photoshop CS3,图像数据量化分析处理采用的是自行编制的 Matlab 数据分析程序^[9-10]。

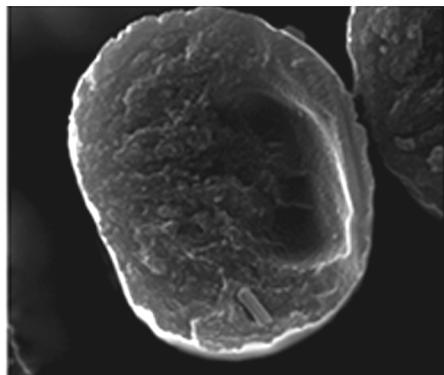
2 结果与分析

2.1 碳纤维样品 SEM 分析

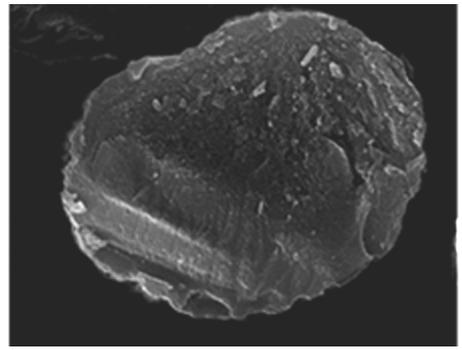
图 1 是 3 种碳纤维样品横断面的 SEM 照片。由图可见,碳纤维样品表面的沟槽清晰可见,不同样品的截面形状和纤维表面的沟槽的大小和数量存在一定差异。



(a) T300



(b) GCF-1



(c) GCF-2

图 1 3 种碳纤维样品横断面 SEM 照片
Fig. 1 SEM micrographs of section patterns of three representative carbon fibers 10 000×

2.2 图像数据的量化处理研究

碳纤维的断面一般都不是完整的圆形,由于碳纤维表面沟槽的存在,导致其边缘是一个近似于圆的不规则的封闭曲线。不同的碳纤维表面形貌是不一样的,表面沟槽及凸起的数量及尺度也存在差异。沟槽及凸起多,意味着它的断面接近于圆的程度就小;反之,沟槽及凸起少,它的断面就更加接近于圆。因此可以通过研究碳纤维的断面接近于圆的程度来反映碳纤维表面的物理特征。

图像分析及数据定量处理方法具体如图 2 所示。

首先对于采用液氮冷冻脆断法制备碳纤维的横断面样品进行 SEM 照片的拍摄,然后使用图像处理软件去除碳纤维外围无用信息。使用 Matlab 软件编程处理把灰度图形转变成二值图形,采用二值图像标签算法计算出碳纤维横断面的面积、周长和直径所包含的像素数量,并提取出碳纤维的边缘每一个点的坐标。利用 SEM 照片上的标尺所代表的长度及其所包含的像素数可以计算出每个像素的尺度,并计算得到碳纤维横断面的面积、周长和直径。

圆度 α 由下式定义:

$$\alpha = \frac{4\pi S}{C^2}$$

式中, S 为平面上一个内部无空洞封闭图形的面积, C 为周长。

对于国产 GCF-1、GCF-2 及进口的 T300、T700、T800 几种碳纤维的 SEM 照片进行了图像处理及计算,得到的碳纤维样品的直径及圆度值 α 等如表 1 所示。其中 T800 碳纤维的直径约 $5 \mu\text{m}$,其他碳纤维的直径均在 $7 \mu\text{m}$ 左右。国产 GCF-1 和 GCF-2 碳纤维的圆度值比较接近,分别是 0.883 和 0.862,与 T300 碳纤维的圆度值存在一定差异。

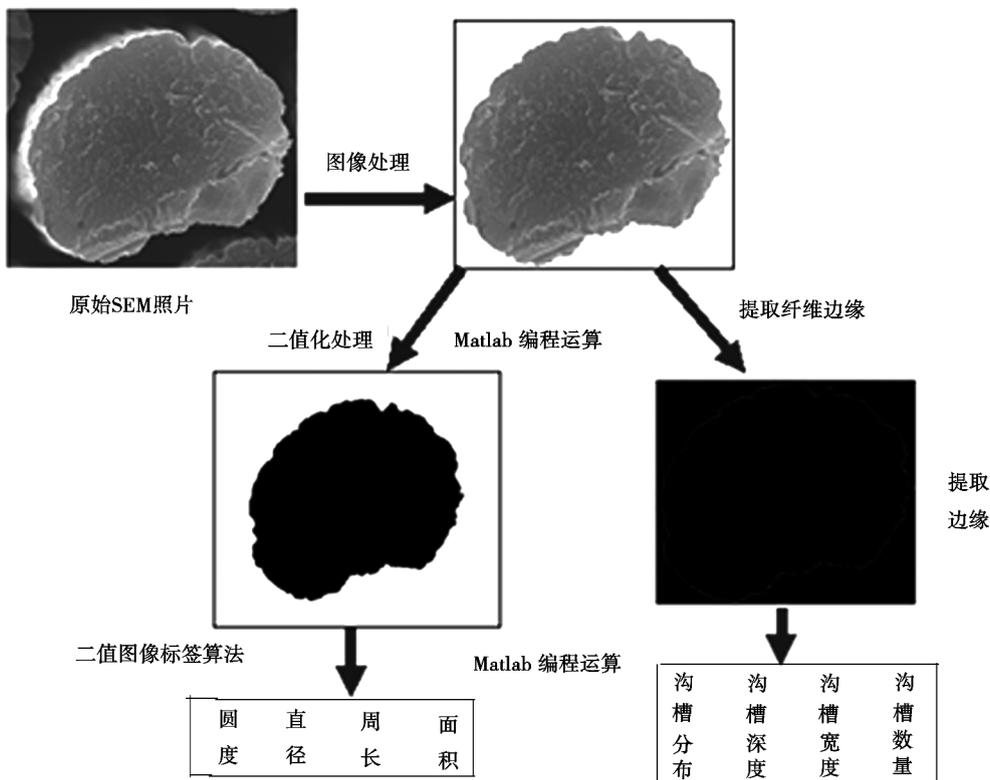


图2 碳纤维样品横断面 SEM 照片图像处理示意图

Fig. 2 Schematic diagram of image processing and data analysis for SEM micrograph of carbon fiber sample

表1 几种碳纤维样品图像数据定量处理结果对比

Tab. 1 Quantification results of a series of carbon fiber samples

样品	面积像素	周长像素	平均面积/ μm^2	平均周长/ μm	平均直径/ μm	圆度 α
T300-3K	480419	2720	38.54	24.75	7.30	0.802
T300-6K	464054	2723	40.53	25.45	7.17	0.777
T700SC	446090	2429	38.96	22.70	7.50	0.981
T800HB	230193	1909	20.11	17.84	5.23	0.861
GCF-1	444347	2495	38.81	23.32	7.04	0.883
GCF-2	445381	2529	38.90	23.63	7.04	0.862

2.3 碳纤维表面沟槽计算

采用直线方程切线法寻找并计算碳纤维表面的沟槽。碳纤维表面所有点的坐标均可由 Matlab 程序计算获得。从其中一点出发,与其他所有点分别以直线方程 $y=ax+b$ 进行直线连接。图像边缘上其余每一个点的坐标代入此直线方程,如果结果均大于零或均小于零,即其他所有点都在直线的一侧,则此直线为切线(如图3左图中 L_1 直线)。如果不满足此条件则继续寻找,直到将所有的点都计算完成,即可找到所有的切点。相邻两个切点之间的距离即为沟槽的宽度(图3右图中 A、B 两个切点之间的距离),两点之间的所有点与该切线的最大距离即为沟槽的深度(图3右图中 C、D 两点之间的距离)。

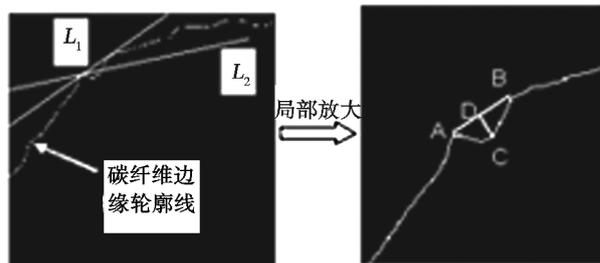


图3 切线法计算统计碳纤维样品表面沟槽示意图

Fig. 3 Schematic diagram of the definition of grooves on carbon fiber surface

图4为 T300 碳纤维一个典型样品的 SEM 照片及边缘沟槽统计计算处理结果。在此图中纤维边缘经过 Matlab 程序计算出的每一个沟槽均以白点标记出来,并标出了该沟槽的宽度与深度,单位是像素点。

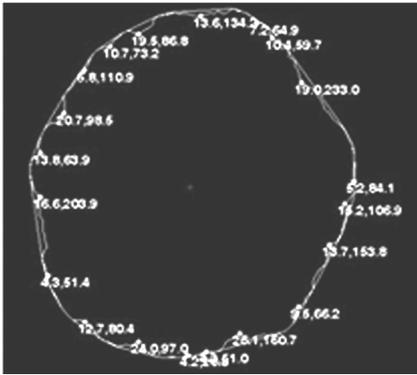
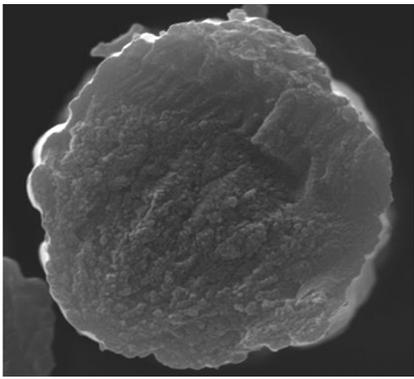
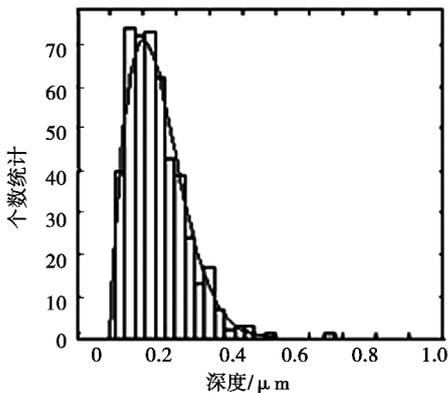


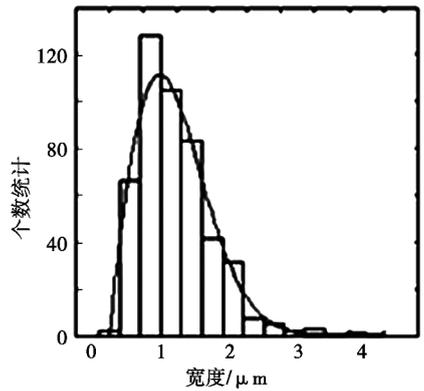
图4 典型 T300 碳纤维边缘沟槽处理结果图

Fig.4 Grooves founded on a T300 carbon fiber surface

研究了碳纤维样品表面沟槽的深度及宽度的分布特点,统计了约 30 根 T300 样品通过图像处理计算出来的所有边缘沟槽的深度及宽度。Weibull 概率分布函数的公式为: $f(x|a,b) = ba^{-b}x^{b-1}e^{-(x/a)^b}I_{0,\infty}(x)$,式中, a,b 为拟合参数; x 为测试数据,拟合曲线见图 5。



(a) 沟槽深度分布



(b) 沟槽宽度分布

图5 T300 碳纤维表面沟槽深度及宽度分布

Fig.5 Distribution of grooves on T300 carbon fiber surface

与统计结果比较接近,说明 T300 碳纤维样品的边缘沟槽的深度及宽度的分布符合 Weibull 分布的特征。

GCF-1 及 GCF-2 碳纤维边缘沟槽深度及宽度的计算结果及分布拟合曲线也符合 Weibull 分布特征,与 T300 碳纤维存在一致性。

2.4 碳纤维表面物理特征随温度的变化规律

在高温热处理炉对 T300、GCF-1 及 GCF-2 碳纤维进行热处理以研究碳纤维表面物理特征随温度的变化规律。热处理温度分别为 1 800、2 000、2 300 和 2 500℃。

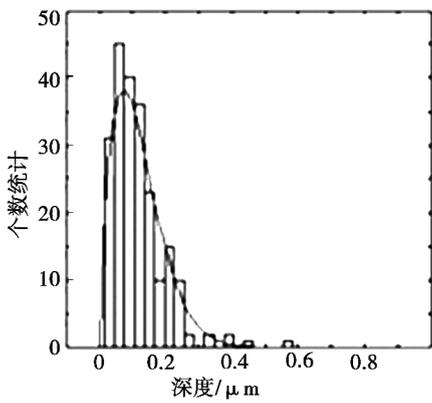
对这些热处理之后的碳纤维样品进行了 SEM 照片的拍摄,利用建立的图像数据定量处理方法对获得的 SEM 照片进行了图像数据定量处理,获得的 3 种碳纤维截面的平均直径及圆度等定量计算结果如表 2 所示。由表 2 可以看出,经过不同温度热处理后,3 种碳纤维的圆度值变化不大,而平均直径都随着热处理温度的升高逐渐减小。

对经过不同温度热处理的 3 种碳纤维样品表面沟槽的深度及宽度的进行了计算统计,其分布均符合 Weibull 分布的特征。图 6 为 1 800℃ 热处理后 T300 碳纤维表面沟槽深度和宽度的统计结果及 Weibull 分布拟合曲线。

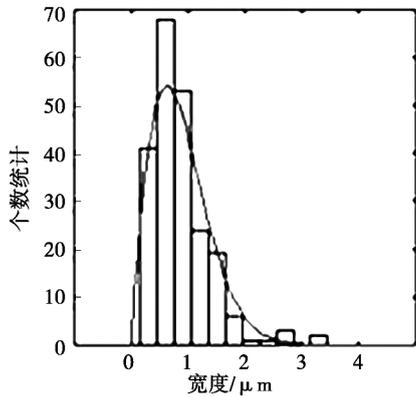
表 2 经不同温度热处理碳纤维样品的图像数据定量处理结果对比

Tab.2 Quantitative image processing results of carbon fiber surface treated at different temperature

热处理温度/℃	T300		GCF-1		GCF-2	
	平均直径/μm	圆度 α	平均直径/μm	圆度 α	平均直径/μm	圆度 α
未处理	7.17	0.777	7.04	0.883	7.04	0.862
1800	6.62	0.803	6.78	0.804	6.67	0.926
2000	6.60	0.796	6.74	0.826	6.55	0.835
2300	6.49	0.830	6.53	0.865	6.53	0.853
2500	6.45	0.824	6.42	0.888	6.38	0.845



(a) 沟槽深度分布

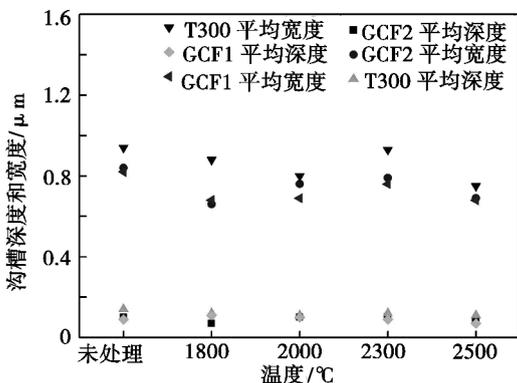


(b) 沟槽宽度分布

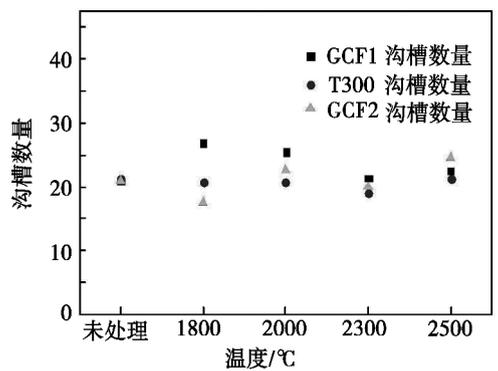
图6 1 800 °C 热处理 T300 碳纤维表面沟槽深度及宽度分布

Fig. 6 Distribution of grooves on T300 carbon fiber surface treated at 1 800 °C

图7是经过不同温度的热处理后的3种碳纤维样品表面沟槽的深度、宽度和沟槽数量的对比。由图可见,3种碳纤维样品的表面沟槽数量均在20~30个左右,平均深度都在0.1 μm左右。其中T300碳纤维样品表面的平均沟槽宽度比GCF-1及GCF-2碳纤维稍大。3种碳纤维样品经过1 800~2 500 °C不同温度热处理后,表面沟槽的深度及宽度和沟槽数量变化均不大。3种碳纤维的表面物理特征的变化规律相同,说明其在结构上存在着一致性。



(a) 沟槽深度及宽度对比



(b) 沟槽数量对比

图7 3种碳纤维表面沟槽深度、宽度及沟槽数量对比
Fig. 7 Distribution and quantity of grooves on three kinds of carbon fiber surfaces treated at different temperature

3 结论

(1) 日本东丽公司的 T300 碳纤维与国产 GCF-1 及 GCF-2 碳纤维样品的直径基本相同,边缘沟槽的深度和宽度分布均符合 Weibull 分布的特征。

(2) 经过不同温度热处理后 3 种碳纤维样品的圆度值变化不大,平均直径随着热处理温度的升高逐渐减小,并且表面沟槽的数量及分布的变化规律相同,说明其结构存在一致性。

(3) 3 种碳纤维的圆度等表面物理特征存在一定差异,T300 的圆度小于国产 GCF-1 及 GCF-2 碳纤维。

参考文献

- [1] 贺福,王茂章. 碳纤维及其复合材料[M]. 北京:科学出版社,1984
- [2] 木村真. 炭素纤维用プリカーサーおよび炭素纤维の制造方法[P]. 日本专利:特开平 11-323737,1999
- [3] 杉森辉彦. アクリル纤维プレカーサーの制造法[P]. 日本专利:特开昭 61-108716,1986
- [4] Sharp J V, Burnay S G. High-voltage electron microscopy of internal defects in carbon fibres[J]. Carbon Fibers/Their Composites and Applications, London, 1971(10):68
- [5] 笠井芳夫. 材料科学概论[M]. 北京:中国建筑工业出版社,1981
- [6] 贺福,杨永岗,王润娥. 用 SEM 研究 PAN 基碳纤维的表面缺陷[J]. 高科技纤维与应用,2002(6):25-29
- [7] 徐樑华. PAN 干湿法纺丝工艺中原丝的表面沟槽形态[J]. 高科技纤维与应用,2001(4):21-249
- [8] 郑斌,黄娜,陈聪慧,等. 碳纤维表面物理特征图像处理办法[J]. 宇航材料工艺,2010,40(2):102-105
- [9] 董霖. Matlab 使用详解[M]. 北京:电子工业出版社,2009
- [10] 张强,王正林. 精通 Matlab 图像处理[M]. 北京:电子工业出版社,2009

(编辑 吴坚)