

碳纤维高温处理过程中石墨片层堆叠的温度效应

肖瑛阁 徐樑华 焦娜 王梦梵 曹维宇

(北京化工大学,有机无机复合材料国家重点实验室,碳纤维及功能高分子教育部重点实验室,北京 100029)

文 摘 采用二维广角 X-射线衍射法(WAXD)研究了国产聚丙烯腈基碳纤维在高温处理过程中石墨片层结构的堆叠过程,分析了温度因素对于堆叠结构的影响。实验结果表明,随着热处理温度的升高,碳纤维中的类石墨片层堆叠层数不断增加,结构趋于规整致密,并且在 1 900℃后堆叠速率加快。同时,通过元素分析和 Raman 光谱的研究,解释了堆叠速率提高的原因,随着非碳元素的脱除和碳化学结构向 SP^2 杂化转变,结构缺陷不断减少,有利于石墨片层的堆叠。

关键词 碳纤维,石墨微晶,热处理

Effect of Temperature on The Stacking of Graphite Layer During The Heat Treatment Process for Carbon Fiber

Xiao Yingge Xu Lianghua Jiao Na Wang Mengfan Cao Weiyu

(State Key Laboratory of Organic-Inorganic Composites, The Key Laboratory of Education Ministry on Carbon Fiber and Functional Polymer, Beijing University of Chemical Technology, Beijing 100029)

Abstract In this paper, the temperature dependence of stacking of graphite layer during the heat treatment process for carbon fiber was investigated by the method of 2-dimensional wide angle X-ray diffraction (WAXD). The results indicated that with the increase of the treatment temperature, the number of the stacked graphite layer was increased. When the temperature was higher than 1900℃, the increasing of the stacked layer number was accelerated due to the improving of defect resulted from the removing of non-carbon elements and the transition to sp^2 hybridization, which was supported by the evidence of Raman spectroscopy and elemental analysis experiments data.

Key words Carbon fiber, Pseudo-graphite crystallite, Heat treatment

0 引言

碳纤维在石墨化过程中,其凝聚态结构由乱层石墨结构逐步演变为排列较规整的类石墨结构。在这一过程中,随着热处理温度的不断升高,发生了非碳元素的脱除、碳原子结合价键由 SP^3 杂化向 SP^2 杂化转化、石墨微晶的重排、石墨片层的堆叠、结构缺陷的消除等复杂变化^[1]。这些变化之间相互关联和影响,在很大程度上决定了碳纤维石墨化后的结构与性

能。其中,石墨片层在垂直于纤维轴向的堆叠影响着碳纤维结构的规整性以及微晶尺寸,因此成为控制碳纤维模量的重要结构参数。

本文采用广角 X-射线衍射(WAXD)的方法,研究了碳纤维在石墨化高温处理过程中,石墨微晶在纤维径向的片层堆叠结构随温度的变化规律,并探讨了这一结构转变与 N 元素脱除以及石墨化程度之间的

收稿日期: 2013-05-18

作者简介:肖瑛阁,1988 年出生,硕士研究生,主要从事 PAN 基碳纤维及原丝的结构研究工作。E-mail:xiaoyg117@163.com

通讯作者:曹维宇,E-mail:caowu@mail.buct.edu.com

相关性。

1 实验

1.1 碳纤维石墨化样品的制备

采用国产 3K 碳纤维,经空气氧化除胶后,以一定的走丝速率连续通过高温石墨化炉,在高纯氮气气氛保护下,分别在一定的张力以及设定温度下进行热处理一定时间后获得样品。

1.2 广角 X-射线衍射(WAXD)

采用日本理学 Rigaku R-axis VII X-射线衍射装置测定。实验条件:Cu K α ($\lambda=0.154\ 178\ \text{nm}$),50 kV,200 mA。二维衍射图通过平板照相(Imaging Plate)技术获得,曝光时间 1 h。

1.3 元素分析

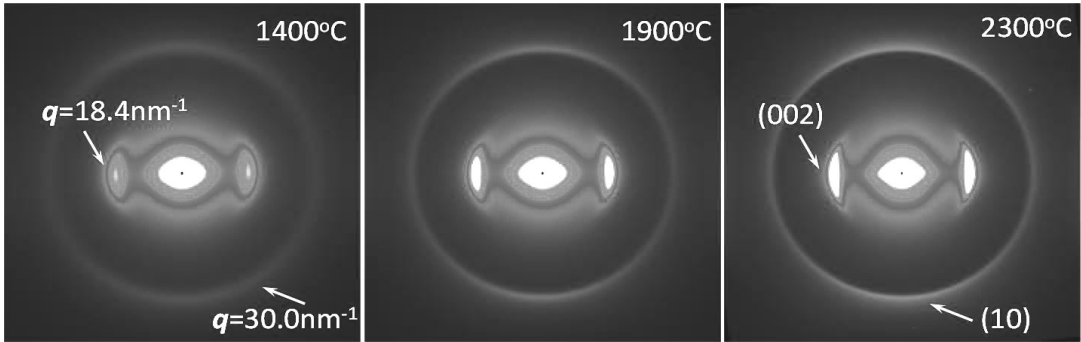


图 1 典型热处理温度下的碳纤维 2D-WAXD 衍射图像

Fig. 1 Typical 2D-WAXD patterns of carbon fibers at different heat treatment temperatures

可以看出,当热处理温度较低时,在 $q = 18.4\ \text{nm}^{-1}$ 处(q 为衍射矢量, $q = 4\pi\sin\theta/\lambda$)有一个较强的衍射弧,而在 $q = 30.0\ \text{nm}^{-1}$ 处有较弱的衍射弧,且随着温度升高,这些衍射弧愈加清晰并具有方向性,位于 $q = 18.4\ \text{nm}^{-1}$ 处的衍射弧对应于纤维中类石墨结构的(002)晶面;而 $q = 30.0\ \text{nm}^{-1}$ 处的较弱衍射,一般归结于是由低有序碳的乱层结构(10)面所引起的^[2]。这些衍射峰的逐渐锐化,反映了纤维结构有序化的演变过程。

将得到的二维衍射图用 fit-2D 软件沿赤道方向对其衍射强度进行线积分,获得了积分强度 I 与 q 的关系图,如图 2 所示。可以看出,随着处理温度的提高,(002)晶面的衍射峰逐渐增强,并且位置向高衍射矢量的方向偏移,表明其晶面间距逐渐变小,石墨片层的堆叠愈加紧密。

根据图 2 中(002)晶面衍射峰的位置,可利用 Bragg 公式^[3],计算晶面间距 $d_{002} = 2\pi/q$ 。同时,采用 Sherrer 公式: $L_c = K\lambda/\beta\cos\theta$ ^[4],可计算出纤维在径向的片层堆叠厚度 L_c 。 d_{002} 和 L_c 随温度的变化规律如图 3 所示。

碳纤维在石墨化过程中 C、N、H 的元素含量变化采用德国 Elementar 公司的 Elementar vario EL II 型元素分析仪进行表征。测试采用 C、H、N 模式。

1.4 Raman 光谱分析

采用英国 RM2000 型显微共焦拉曼光谱仪进行表征。激光器波长为 514.5 nm (Ar^+),拉曼位移范围为 1 000 ~ 2 000 cm^{-1} ,显微尺寸范围 $\geq 1\ \mu\text{m}$,光谱分辨率为 1 cm^{-1} ,物镜为 20 倍,光斑直径为 5 μm 。

2 结果与讨论

2.1 碳纤维高温处理过程中的石墨片层堆叠结构

图 1 为碳纤维在高温处理过程中不同温度下样品的二维 WAXD 衍射图。

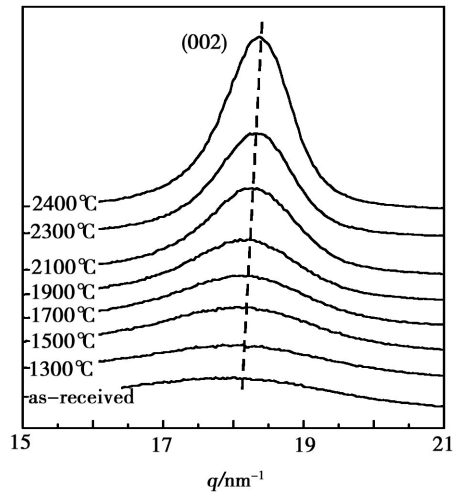


图 2 碳纤维在不同热处理温度下的赤道线衍射强度

Fig. 2 WAXD profiles along equatorial direction for the carbon fibers at different heat treatment temperatures

从图 3(a)中可以看出,石墨片层间距 d_{002} 随热处理温度的升高而呈现减小的趋势,而在 1 900°C 温度附近,下降趋势明显;而 L_c 的变化规律表明,随着宇航材料工艺 <http://www.yhclgy.com> 2013 年 第 4 期

热处理温度的升高,石墨微晶堆叠厚度 L_c 不断增大,且增长速率越来越快,1 900℃ 以前基本呈线性增长,增长速率相对缓慢,1 900℃ 后, L_c 增长速率加快,这表明,在 1 900℃ 以上,微晶增长存在一个加速过程。

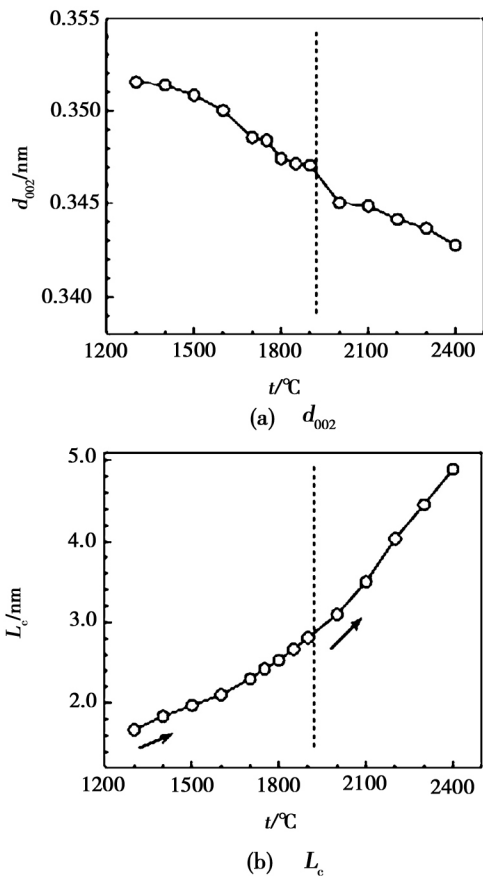


图3 碳纤维高温处理过程 d_{002} 和 L_c 随温度的变化

Fig. 3 Temperature dependence of d_{002} and L_c during the high temperature heat treatment process

石墨片层的堆叠层数表明了石墨微晶的生长程度,对于碳纤维模量的提高具有重要的影响,根据 WAXD 分析的结果,石墨片层的堆叠层数和热处理温度之间的关系如图 4 所示。

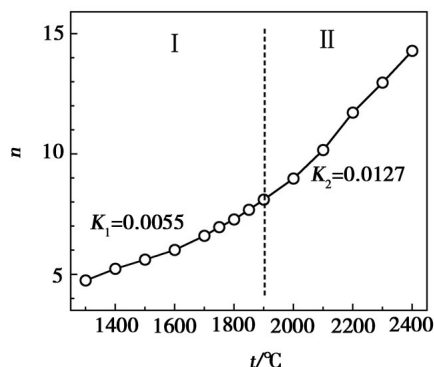


图4 石墨片层堆叠层数随温度的增加

Fig. 4 Temperature dependence of the number of stacking graphite layers

图4 可以看出,随着温度的升高,石墨片层的堆叠层数不断增加,从 1 300℃ 时的约 5 层,提高到 2 宇航材料工艺 <http://www.yhclgy.com> 2013 年 第 4 期

400℃ 时的约 15 层。分析其变化规律,可以将石墨片层的堆叠分为两个阶段,第 I 阶段为 1 900℃ 以前,经过线性拟合,其片层堆叠层数 n 的变化斜率为 $K_I = 0.0055$,堆叠速率相对较慢;而在 1 900℃ 以后,即第 II 阶段, K_{II} 显著增加,达到 0.0127,这表明,在 1 900℃ 之后,碳纤维的类石墨结构的堆叠明显加快。

2.2 石墨片层堆叠的化学变化相关性

从 WAXD 的数据分析可以得出结论,在 1 900℃ 以上,碳纤维类石墨片层的堆叠明显加快。对于碳纤维来说,其元素组成和化学结构的变化对于凝聚态结构重排的影响体现在非碳元素形成的结构缺陷和 SP^3 杂化造成的碳网平面局部无序性等方面。图 5 是高温处理过程中纤维碳含量随温度的变化趋势。可以看出,1 900℃ 之后,非碳元素如 N、H 等基本脱离,碳含量基本保持不变并达到 99.8% 以上,因此由 N 元素等造成的碳六元环结构缺陷(图 6)对石墨片层的规整堆叠的影响消失,从而使得堆叠速率加快。

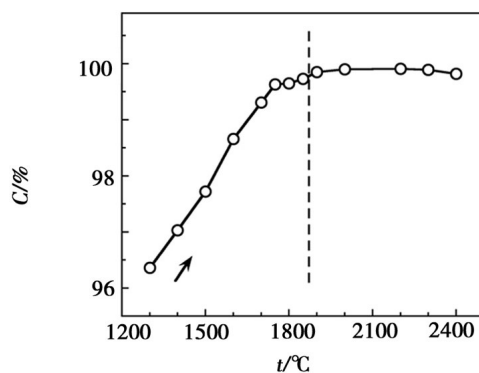


图5 碳含量随高温处理温度的变化

Fig. 5 Temperature dependence of the carbon content

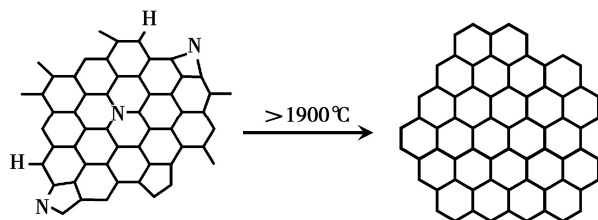


图6 非碳元素的脱离对碳网平面结构缺陷的影响

Fig. 6 Effects of the escaping of non-carbon elements on the defect of the graphite layer

碳纤维在不同温度热处理后的拉曼谱图变化如图 7 所示。可以看出,随着处理温度的升高,代表 SP^2 杂化的 G 峰的强度不断增加,表明纤维结构中碳的 SP^3 杂化态逐渐向 SP^2 杂化态转化^[5-8]。图 8 是石墨化度 $R = I_D/I_G$ 随处理温度提高的变化趋势,其中 R 值越小,代表石墨化程度越高。

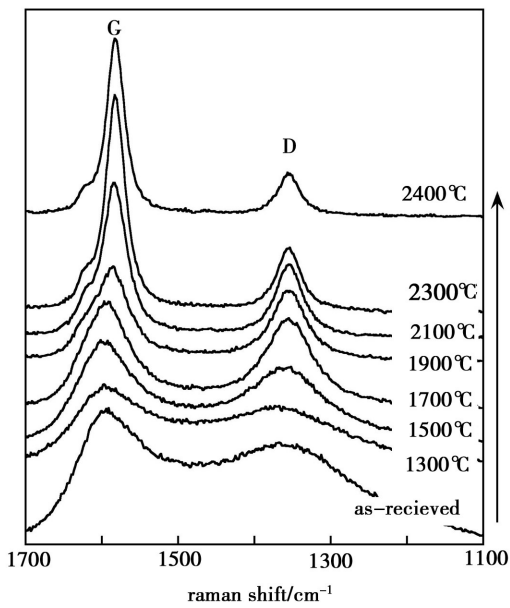


图7 碳纤维高温处理 Raman 谱图变化
Fig.7 Raman spectroscopy of the carbon fibers at different heat treatment temperatures

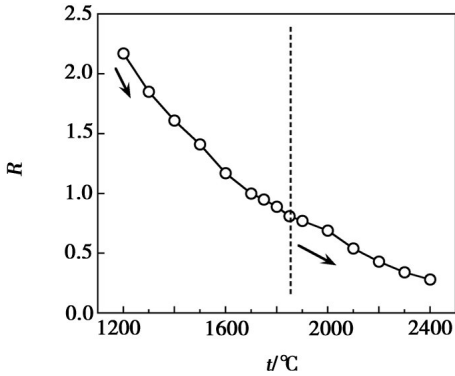


图8 石墨化度 R 的温度依赖性
Fig.8 Temperature dependence of R value

结果表明,随着处理温度的提高,纤维结构中的 SP^3 杂化碳结构迅速减少,当处理温度达到 $1900^\circ C$

后,减小趋势趋于缓和, SP^3 杂化碳含量已经很少,而由 SP^3 杂化形成的碳网平面扭曲和变形的减小使得石墨片层的缺陷更少,石墨片层的单层结构更加规整,促使堆叠速率在 $1900^\circ C$ 温度以上迅速增加。

3 结论

(1)随着热处理温度的升高,碳纤维中类石墨片层的堆叠层数不断增加,结构趋于规整致密,并且在 $1900^\circ C$ 后堆叠速率加快。

(2)高温处理过程中石墨片层的堆叠受到非碳元素的脱除和碳化学结构的 SP^2 杂化转变的影响。在 $1900^\circ C$ 后,由于结构缺陷的减少,有利于石墨片层的堆叠。

参考文献

- [1] 贺福. 碳纤维及其应用技术[M]. 北京:化学工业出版社,2004
- [2] Endo M. Structure of mesophase pitch-based carbon fibers[J]. J. Mater. Sci., 1988,23(2): 598-605
- [3] Warren B E. X-ray diffraction in random layer lattices[J]. Phys. Rev., 1941, 59(9): 693-698
- [4] Jenkins G M, Kwamura K. Polymeric carbon-carbon fiber, glass and char [M]. Cambridge: Cambridge University Press, 1976:140-145
- [5] Tuinstra F, Koenig J L. Raman Spectrum of Graphite [J]. J. Chem. Phys., 1970,53(3): 1126-1130
- [6] Lee Y J. The second order Raman spectroscopy in carbon crystallinity[J]. J. Nucl. Mater., 2004, 325:174-179
- [7] Reich S, Thomsen C. Raman spectroscopy of graphite [J]. Phil Trans R. Soc. Lond A, 2004,362: 2271-2288
- [8] 曹维宇,高爱君,徐樑华. 聚丙烯腈基碳纤维高温处理过程中石墨微晶的增长[J]. 宇航材料工艺, 2011, 41(1): 61-65

(编辑 任涛)