

碳纤维热导率与其微观结构参数的关系

何端鹏¹ 张磊¹ 高鸿¹ 李岩¹ 王茹²

(1 中国空间技术研究院, 北京 100094)

(2 战略支援部队航天系统部装备部军代局北京一室, 北京 100074)

文 摘 碳纤维具有多晶多相特性,为了研究微晶结构特性对热导率的影响,本文通过XRD对碳纤维的微观特征结构参数的表征,对导热性能与微观特征结构的关联性进行了研究。研究表明,碳纤维热导率随着石墨微晶的基面宽度(L_a)、堆砌厚度(L_c)和平均堆垛层数(N)的增大而增大,随着孔隙率(V_p)的增大而降低。基于Raman图谱的分峰拟合信息,对碳纤维的石墨化度进行分析。结果显示,碳纤维的石墨化度越大,热导率越高。

关键词 碳纤维,热导率,微观特征结构,微晶尺寸,孔隙率,石墨化度

中图分类号:TB33

DOI:10.12044/j.issn.1007-2330.2023.02.018

Relationship Between Thermal Conductivities and Its Microstructural Parameters of Carbon Fibers

HE Duanpeng¹ ZHANG Lei¹ GAO Hong¹ LI Yan¹ WANG Ru²

(1 China Academy of Space Technology, Beijing 100094)

(2 Beijing Office 1, Military Representative Bureau, Equipment Department, Space System Department of Strategic Support Force, Beijing 100074)

Abstract Carbon fibers were multiphase polycrystalline materials. To study the influence of microcrystalline structure characteristics on thermal conductivity, the characteristics of the microstructure of carbon fiber, the relationship between thermal conductivity and microstructure was studied by XDR. The results highlight that the thermal conductivities increases with the increase of lateral size (L_a), stacking thickness (L_c), average stacking layers (N) of graphitic microcrystals and decreases with the increase of porosity (V_p). Based on the peak fitting information of Raman spectra, the graphitization degree of carbon fibers was analyzed. The results reveal that the higher the graphitization degree of carbon fiber, the higher the thermal conductivity.

Key words Carbon fiber, Thermal conductivity, Microstructure feature, Microcrystallite size, Porosity, Graphitization degree

0 引言

碳纤维^[1-2]具有高比强度、高比模量、热膨胀系数小、尺寸稳定等优点,成为重点研究的航天器结构承载材料^[3-5]。近年来,碳纤维复合材料也逐渐向结构功能一体化方向发展,其导热特性获得极大关注,碳纤维热导率成为与力学参数一样重要的性能指标^[6-8]。当前,虽然国内碳纤维生产技术取得了突破,但是结构-性能关系的讨论不多^[9],而有关碳纤维导热性能与微观特征结构的关联性更是缺乏系统研究。碳纤维的热导率取决于其微观特征结构,微晶、取向、微孔含量、石墨化度是影响纤维导热性能的关键因素。

因此,本文主要通过XRD和Raman对碳纤维微观特征结构及石墨化结构特性开展研究,分析导热性能与微晶尺寸、微孔含量、石墨化度的关联性,以为碳纤维研制开发及生产优化提供参考,也为碳纤维的质量控制和应用验证提供微观特征结构的检测分析途径。

1 试验

1.1 材料

国产某等级高强碳纤维(本研究中标注为:QCF-1),某等级高强高模碳纤维(两种,分别来自两个厂家,分别标注为:QMCF-1、QMCF-2)、另一等级

收稿日期:2023-02-07

第一作者简介:何端鹏,1990年出生,工程师,主要从事航天器材料选用及质量保证技术研究工作。E-mail:hedp09@163.com

高强高模碳纤维(两种,分别来自两个厂家,分别标注为:QMCF-3、QMCF-4)的聚丙烯腈基碳纤维,材料特征见表1。作为对比,实验研究材料还包括M46J、M50J碳纤维,本研究中标注为:M46J、M50J。

表1 材料特征¹⁾
Tab. 1 The features for materials¹⁾

C_f	σ /MPa	E /GPa
QCF-1	5 740	293
QMCF-1	5 000	392
QMCF-2	5 473	384
QMCF-3	4 630	566
QMCF-4	4 180	570

注:1)材料力学性能为实测数据。

1.2 分析及表征方法

采用密度梯度柱法测定计算获得密度(ρ),用差示扫描量热仪测试比热容(c_p),对于碳纤维材料,采用捆绑成束形成小圆片试样,将碳纤维丝束平行排布于圆形固定器中,确保纤维无打捻、紧密排列,减少纤维间的间隙透光,夹紧后切除固定器外的纤维,磨抛试样,尺寸控制为 $\Phi 12.7 \text{ mm} \times (2\sim 4) \text{ mm}$,如图1所示,并采用激光闪射仪(LFA 467)测试热扩散系数(α),通过如下公式计算得到热导率(λ)。

$$\lambda = \rho \times c_p \times \alpha \quad (1)$$

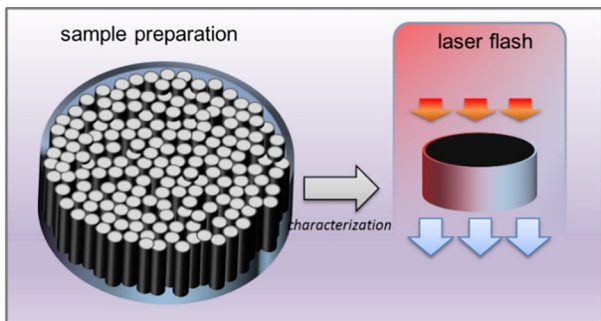


图1 碳纤维热扩散系数测试示意图

Fig. 1 Schematic illustration of thermal diffusivity coefficient of carbon fibers

采用X射线衍射仪对材料进行相结构和微晶特性分析,采用Cu靶辐射(Cu K_α 辐射, $\lambda = 0.154 \text{ 06 nm}$), 2θ 范围为 $15^\circ \sim 80^\circ$ 。采用拉曼光谱仪进行微结构及缺陷表征分析,拉曼位移范围: $500 \sim 3 \text{ 500 cm}^{-1}$, 激光器波长: 514.5 nm 。峰的积分强度使用Origin软件进行分峰计算。

2 结果与讨论

2.1 材料表征

采用X射线衍射仪对碳纤维的微晶结构进行分析,QCF-1、QMCF-1、QMCF-2、QMCF-3、QMCF-4碳纤维的XRD图谱见图2。由图可看出,在 $2\theta = 25^\circ$ 附

近出现代表(002)晶面的强衍射峰;在 $2\theta = 43^\circ$ 附近有一弱峰,归属(100)和(110)两个晶面的衍射。由于(100)和(110)两个衍射峰的位置十分接近,而碳纤维中微晶结构的不完善又造成两个峰的宽化,最终导致两者相互重叠为一个宽化的弱峰,习惯上称为(10)峰,可认为(10)峰由(100)和(110)峰叠加而成^[10]。 $2\theta = 56^\circ$ 附近为(004)晶面的衍射峰,代表石墨微晶在C轴的发育程度,图谱显示,高强高模QMCF-3、QMCF-4碳纤维微晶在C轴方向的发育程度更高。

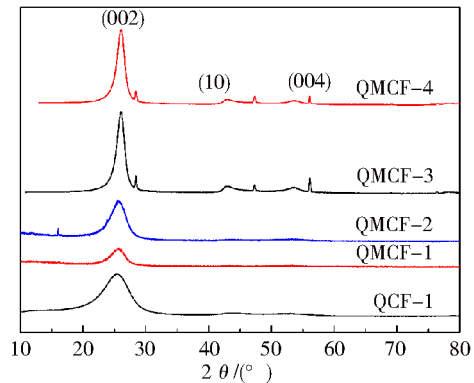


图2 XRD图谱

Fig. 2 XRD patterns

进一步通过XRD图谱分析获取碳纤维的微晶层间距 $d(002)$ 、微晶叠层厚度 L_c 、平均堆垛层数、孔隙率等微观晶体结构信息。晶面间距 $d(002)$ 值和(002)峰的半峰宽 β 的大小能反映碳纤维石墨化程度的高低。 $d(002)$ 值越小, β 半峰宽越小,说明结晶性越好,石墨化程度越高。碳纤维的微晶参数由谢乐公式(Scherrer equation)计算。利用(002)衍射峰计算石墨微晶的层间距 $d(002)$ 和石墨微晶堆砌厚度(L_c),利用(110)衍射峰计算石墨微晶的基面宽度(L_a)^[11-12],见公式(2)和(3)。

$$d_{(002)} = \frac{\lambda}{2\sin\theta_{(002)}} \quad (2)$$

$$L_{c,a} = \frac{K\lambda}{\beta\cos\theta} \quad (3)$$

平均堆垛层数 N 由公式(4)计算。

$$N = \frac{L_c}{d_{(002)}} \quad (4)$$

碳纤维孔隙含量(V_p 为孔隙率)由公式(5)^[13]计算。

$$V_p = \left(1 - \frac{\rho_{\text{fiber}}}{\rho_g} \times \frac{d_{(002)}}{d_g} \right) \times 100\% \quad (5)$$

式中, θ 为散射角, λ 为X射线的波长, K 为形状因子,计算 L_c 时, K 取值0.9;计算 L_a 时, K 取值1.84^[14], β 为衍射峰的半高宽, ρ_{fiber} 为碳纤维的密度, ρ_g 为天然石

墨微晶的密度,其值为 2.266 g/cm^3 , d_g 为天然石墨微晶的层间距,其值为 0.3354 nm ^[15]。

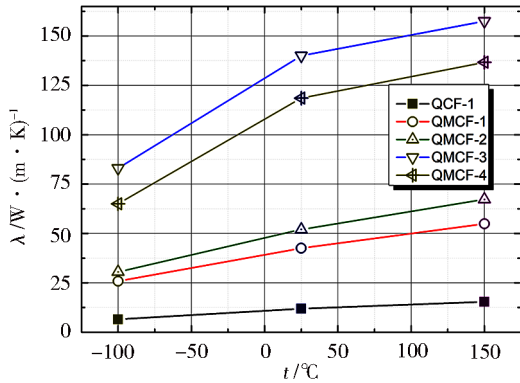


图3 不同温度下碳纤维的热导率

Fig. 3 Thermal conductivity of different carbon fibers at different temperatures

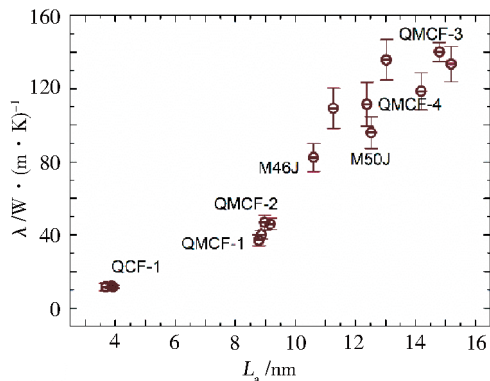
在碳纤维成型过程中,内部形成多层石墨结构,可以看出,通过碳纤维的微观结构分析表可看出(表2),高模量碳纤维相对于高强碳纤维,微晶层间距 $d_{(002)}$ 呈现降低的趋势,从QCF-1到QMCF-3、QMCF-4碳纤维,降低的最高幅度达到2.7%,且更接近于理想石墨晶体的层间距 0.335 nm ^[16]。而堆砌厚度 L_c 和平均堆垛层数 N 呈现升高的趋势,升高的幅度均达

到200%以上。基面宽度 L_a 同样呈现升高的趋势,升高的幅度达到200%~300%。结果表明,高模碳纤维生产过程中的高温处理促进了内部石墨微晶层的紧密收缩,微晶结构逐渐生长变厚。

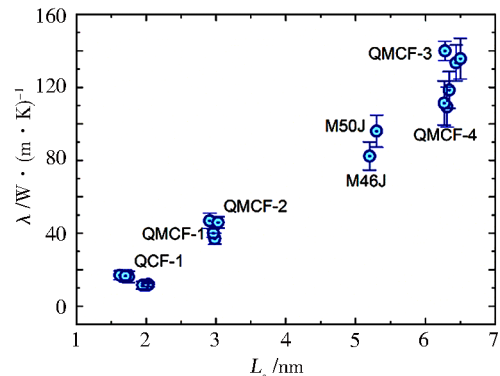
表2 微观结构参数分析表
Tab. 2 Microstructure parameters

Materials	$2\theta_{(002)}$ / $^\circ$	$d_{(002)}$ /nm	$\beta_{(002)}$	L_c /nm	$2\theta_{(110)}$ / $^\circ$	$\beta_{(110)}$	L_a /nm	N	V_p /%
QCF-1	25.34	0.3512	4.040	2.016	43.76	4.58	3.82	5.7	17.3
QMCF-1	25.54	0.3486	2.740	2.940	43.32	1.98	8.83	8.4	18.2
QMCF-2	25.64	0.3472	2.745	2.969	43.54	1.93	9.06	8.6	18.5
QMCF-3	26.01	0.3423	1.380	6.407	43.05	1.18	14.80	18.7	12.9
QMCF-4	26.05	0.3418	1.403	6.304	42.98	1.41	12.38	18.4	14.1
M46J	25.82	0.3448	1.709	5.164	43.21	1.65	10.59	15.0	16.5
M50J	25.74	0.3458	1.669	5.284	43.12	1.45	12.04	15.3	14.5

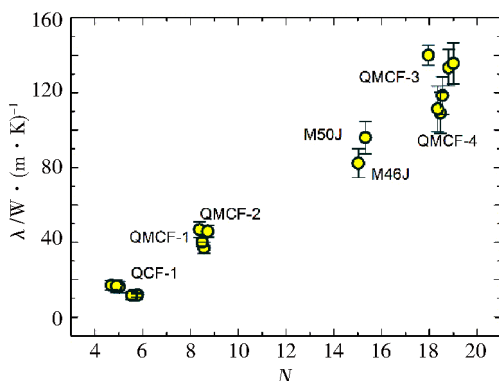
如图3所示,在低温升至高温过程中,碳纤维热导率随着温度的升高而逐渐升高。同时,从高强碳纤维到高模碳纤维,碳纤维的热导率逐渐升高,以大小排序为:QMCF-3>QMCF-4>QMCF-2>QMCF-1>QCF-1。



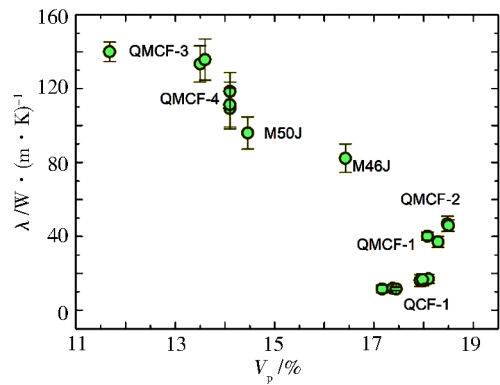
(a) $\lambda-L_a$ 的关系



(b) $\lambda-L_c$ 的关系



(c) $\lambda-N$ 的关系



(d) $\lambda-V_p$ 的关系

图4 碳纤维热导率与微晶结构参数的关系

Fig. 4 Relationship between the thermal conductivity and the microcrystalline structural parameters

2.2 碳纤维热导率与微晶结构参数的关联性

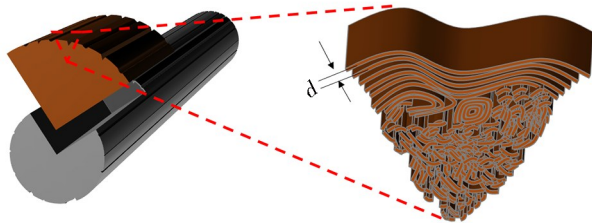
碳纤维的热导率与微晶结构参数的依赖性关系:随着 L_a 的增大,热导率逐渐升高[图4(a)];随着 L_c 的增大,热导率逐渐升高[图4(b)];随着平均堆垛层数 N 的增大,碳纤维热导率逐渐升高[图4(c)];而随着孔隙率 V_p 的增大,碳纤维热导率逐渐降低[图4(d)]。结果表明,提升碳纤维晶粒尺寸,降低微晶内部结构的孔隙率,均有利于碳纤维材料的传导热。

碳纤维热量传导以声子传导为主,根据公式^[17]:

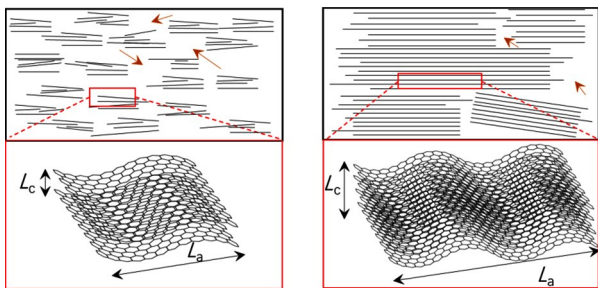
$$\lambda = \frac{1}{3} c \bar{v} l \quad (6)$$

式中, c 为声子热容, \bar{v} 为声子(晶格振动)平均速度, l 为声子平均自由程。

图5为碳纤维微晶结构示意图,高模碳纤维与高强碳纤维的微晶结构的主要区别表现在:取向性更高,尺寸更大,层间结合更紧密。对于高强碳纤维,微晶结构中存在更多的贯通缺陷,孔隙分散在层间皱褶、位错等微位置,内部孔隙相对更丰富,同时在微晶边界存在更多的无定型碳结构[图5(b)],对声子的散射作用增强,声子平均速度会更低。而对于高模碳纤维,晶粒尺寸变大[图5(c)],增大了声子平均自由程。因此,高模碳纤维的微晶尺寸更大,层间更致密,孔隙率更小,导致声子平均速度和平均自由程更大。通过公式(6)可看出,其热导率越大。



(a) 碳纤维微观结构示意图



(b) 高强碳纤维石墨微晶结构 (c) 高模碳纤维石墨微晶结构

图5 碳纤维结构示意图

Fig. 5 Schematic diagrams of carbon fiber structure

2.3 碳纤维热导率与石墨化度的关系

采用拉曼光谱仪对碳纤维微观结构的有序程度(石墨化度)进行检测分析。几类碳纤维的Raman图

谱如图6(a)所示,从图中可以清楚地看到 1360 cm^{-1} 附近的D峰、 1580 cm^{-1} 附近的G峰主峰信号。代表微晶结构中的边缘缺陷和不对称碳结构的D峰,表征了类金刚石碳 sp^3 电子结构的 A_{1g} 联合振动模式,对应石墨片层的边缘碳和石墨微晶(纳米石墨)^[18]。代表完整晶体结构的G峰,表征了 sp^2 电子结构的 E_{2g} 联合振动模式,对应石墨片层的芳香环结构碳和有序碳^[17]。 1500 cm^{-1} 左右的A峰,主要由无定型碳或者某些有机官能团引起^[19]。 1200 cm^{-1} 左右的D'峰,在碳材料中可表征脂肪结构或类烯烃结构中碳-碳键的伸缩振动,以及类金刚石微晶结构的 sp^3 键振动^[20]。 1620 cm^{-1} 左右的D''峰,类似于G峰,被认为是石墨微晶的 E_{2g} 振动模式^[21]。因此,通过Raman图谱发现,碳纤维内部处于非晶碳与晶体碳(石墨微晶)共生、有序与无序共存的状态。

通常,D峰与G峰的积分强度的比率(I_D/I_G)与碳网平面上微晶的平面尺寸或无缺陷区域成反比关系,即 I_D/I_G 值越小,微晶越大,结晶越完整,石墨化度越高^[22]。本研究中,综合考虑碳纤维的相结构的多样性及对导热性能的潜在影响,D'峰和G峰积分强度和占有所有峰的积分强度的总和的比值来表征碳纤维的石墨化度,即,若以 g_n 表示石墨化度,则其表达式为:

$$g_n = \frac{(I_G + I_{D'})}{(I_{D''} + I_D + I_A + I_G + I_{D'})} \times 100\% \quad (7)$$

通过Origin软件,进行分峰拟合分析[图6(b)~图6(f)],QCF-1碳纤维表现出较宽D峰和G峰,两峰谱线也存在多峰交叠,表明其微晶结构的不完善。从高强到高模碳纤维,D''峰和A峰逐渐变弱,甚至消失;G峰逐渐变强,且D'峰逐渐显现,D峰、G峰和D'峰变得尖锐,其微晶结构变得完善;而且,G峰峰位向高波数移动,说明高模碳纤维实现了更多的杂原子脱除,这是因为杂原子脱除的位置会形成空位,影响了碳网面内的共轭性,使振动能级差增大。因此,通过Raman谱峰发现,在碳纤维材料中,高强碳纤维的边缘缺陷、 sp^3 结构、无定型碳含量更高,而高模碳纤维的 sp^2 结构、环状结构更多。Raman图谱详细的分峰峰位、峰面积及石墨化度结果见表3。结果表明,相比于高强碳纤维,高模碳纤维的 g_n 更高,即石墨化度更高,石墨化度依次排序为:QCF-1<QMCF-1<QMCF-2<QMCF-4<QMCF-3。

碳纤维热导率与石墨化度的依赖关系如图7所示。碳纤维的石墨化度越大,热导率越高。碳纤维中的空位、杂原子等缺陷均会对石墨化度造成影响,因而在碳纤维性能调控中,减少空位、杂原子和结构

缺陷均有利于提升材料的导热性能。

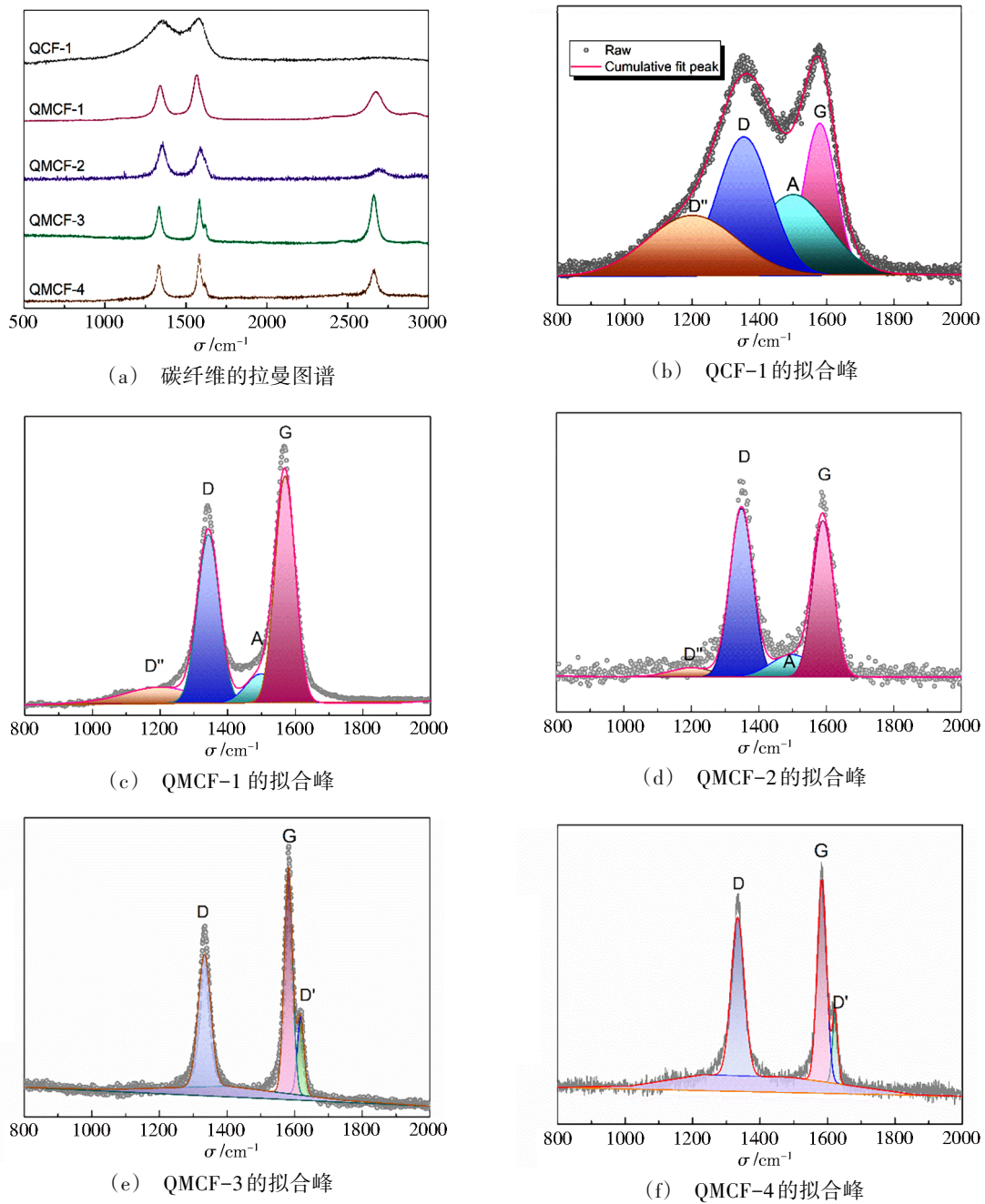


图6 拉曼图谱分析

Fig. 6 Raman analyses

表3 Raman图谱信息分析表

Tab. 3 Structural information of carbon fibers via Raman

Materials	D''/cm^{-1}	D/cm^{-1}	A/cm^{-1}	G/cm^{-1}	D'/cm^{-1}	$I_{D''}$	I_D	I_A	I_G	$I_{A'}$	g_r
QCF-1	1 185	1 347	1 495	1 580	—	43 339	95 435	103 459	53 750	0	0.182
QMCF-1	1 205	1 350	1 499	1 590	—	626	6 162	1 524	5 197	0	0.385
QMCF-2	1 200	1 347	1 494	1 578	—	32 970	113 873	27 061	140 365	0	0.447
QMCF-3	—	1 333	—	1 582	1 618	0	16 670	0	18 790	5 226	0.590
QMCF-4	—	1 333	—	1 583	1 620	0	10 275	0	8 666	2 121	0.512

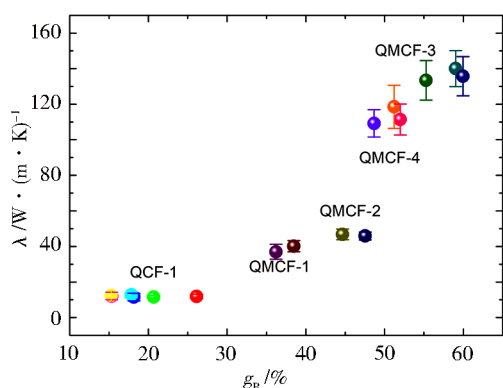


图7 热导率-石墨化度的关系

Fig. 7 The relationship of thermal conductivity of the carbon fibers and graphitization degree

3 结论

(1)通过XRD研究发现,碳纤维热导率与材料微观特征结构参数紧密相关,其随着石墨微晶的基面宽度(L_a)、堆砌厚度(L_c)和平均堆垛层数(N)的增大而增大,随着孔隙率(V_p)的增大而降低。

(2)从声子传导机制解释了热导率与微观特征结构参数变化规律的原因:微晶尺寸越大,层间越致密,孔隙率越小,导致声子平均速度和平均自由程越大,热导率越大。

(3)通过Raman研究发现,碳纤维的石墨化度越大,热导率越高。

该研究结果可指导碳纤维材料的性能调控和优化、质量控制和应用验证。

参考文献

[1] YUSOF N, ISMAIL A F. Post spinning and pyrolysis processes of polyacrylonitrile (PAN) -based carbon fiber and activated carbon fiber: A review [J]. Journal of Analytical and Applied Pyrolysis, 2012, 93: 1-13.

[2] FORINTOS N, CZIGANY T. Multifunctional application of carbon fiber reinforced polymer composites: Electrical properties of the reinforcing carbon fibers-A short review [J]. Composites Part B: Engineering, 2019, 162: 331-343.

[3] SOUTIS C. Carbon fiber reinforced plastics in aircraft construction [J]. Materials Science and Engineering: A, 2005, 412 (1/2): 171-176.

[4] RAWAL S. Materials and structures technology insertion into spacecraft systems: Successes and challenges [J]. Acta Astronautica, 2018, 146: 151-160.

[5] ZHENG H, ZENG X, ZHANG J, et al. The application of carbon fiber composites in cryotank [M]. Rijeka: Solidification. Intech. Open, 2018.

[6] WU Q, LI W, LIU C, et al. Carbon fiber reinforced elastomeric thermal interface materials for spacecraft [J]. Carbon, 2022, 187: 432-438.

[7] ZHU C, SU Y, WANG X, et al. Process optimization, microstructure characterization and thermal properties of mesophase pitch-based carbon fiber reinforced aluminum matrix

composites fabricated by vacuum hot pressing [J]. Composites Part B: Engineering, 2021, 215: 108746.

[8] ZHAO W, LIU Z, YU G, et al. A new multifunctional carbon fiber honeycomb sandwich structure with excellent mechanical and thermal performances [J]. Composite Structures, 2021, 274: 114306.

[9] AL A M, JEHNICHEN D, FISCHER D, et al. On the morphology and structure formation of carbon fibers from polymer precursor systems [J]. Progress in Materials Science, 2018, 98: 477-551.

[10] VAZQUEZ-SANTOS M B, GEISSLER E, LASZLO K, et al. Comparative XRD, Raman, and TEM study on graphitization of PBO-derived carbon fibers [J]. The Journal of Physical Chemistry C, 2012, 116(1): 257-268.

[11] YANG F, LIU W, YI M, et al. Effect of high temperature treatment on the microstructure and elastoplastic properties of polyacrylonitrile-based carbon fibers [J]. Carbon, 2020, 158: 783-794.

[12] SAENKO N S. The X-ray diffraction study of three-dimensional disordered network of nanographites: experiment and theory [J]. Physics Procedia, 2012, 23: 102-105.

[13] SAUDER C, LAMON J, PAILLER R. The tensile behavior of carbon fibers at high temperature up to 2 400 °C [J]. Carbon, 2004, 42(4): 715-725.

[14] OGALE A A, LIN C, ANDERSON D P, et al. Orientation and dimensional changes in mesophase pitch-based carbon fibers [J]. Carbon, 200, 40(8): 1309-1319.

[15] HOWE J Y, RAWN C J, JONES L E, et al. Improved crystallographic data for graphite [J]. Powder Diffraction, 2003, 18(2): 150-154.

[16] 何端鹏, 高鸿, 邢焰, 等. 空间粒子辐射环境下石墨膜力学性能的演变规律 [J]. 装备环境工程, 2020, 17(3): 15-20.

[17] JIE C, XIANG X, PENG X. Thermal conductivity of unidirectional carbon/carbon composites with different carbon matrixes [J]. Materials & Design, 2009, 30(4): 1413-1416.

[18] NIKIEL L, JAGODZINSKI P W. Raman spectroscopic characterization of graphites: A re-evaluation of spectra/structure correlation [J]. Carbon, 1993, 31(8): 1313-1317.

[19] CUESTA A, DHAMELINCOURT P, LAUREYNS J, et al. Raman microprobe studies on carbon materials [J]. Carbon, 1994, 32(8): 1523-1532.

[20] SADEZKY A, MUCKENHUBER H, GROTHE H, et al. Raman microspectroscopy of soot and related carbonaceous materials: Spectral analysis and structural information [J]. Carbon, 2005, 43(8): 1731-42.

[21] CUESTA A, DHAMELINCOURT P, LAUREYNS J, et al. Raman microprobe studies on carbon materials [J]. Carbon, 1994, 32(8): 1523-1532.

[22] HE D P, NIU J, DOU M L, et al. Nitrogen and oxygen co-doped carbon networks with a mesopore-dominant hierarchical porosity for high energy and power density supercapacitors [J]. Electrochim. Acta, 2017, 238: 310-318.