

碳纤维灰份含量测试不确定度的评定

李颖 严杰

(航天材料及工艺研究所,北京 100076)

文摘 为了评定灰份含量测定结果的可靠性,找出主要影响因素,通过对碳纤维灰份含量测试方法及其测试过程的分析,提出并计算了测试过程中引入的各种不确定度分量,并获得了碳纤维灰份测试方法的合成标准不确定度和扩展不确定度:当灰份值不小于0.1%时,扩展不确定度为0.03%,重复性引入的不确定度分量的变化占主导地位;当灰份值小于0.1%时,扩展不确定度为0.01%,系统效应引入的不确定度已大于重复性测量引入的不确定度。

关键词 碳纤维,重量法,灰份含量,不确定度

Uncertainty Evaluation of Ash Content for Carbon Fibre

Li Ying Yan Jie

(Aerospace Research Institute of Material & Processing Technology, Beijing 100076)

Abstract In order to evaluate the creditability of ash content and find out the main influence factor, test process and calculating style for ash content in carbon fibre is analysed. The uncertainties of various variables and their sources in the process of test are brought forward and calculated. The combined uncertainty and expanded uncertainty are finally obtained. When ash content is $\geq 0.1\%$, the expanded uncertainty is 0.03% and the uncertainty coming from repeatability of results of measurements is the main influence factor. When ash content is $< 0.1\%$, the expanded uncertainty is 0.01% and the uncertainty coming from system of measurements is bigger than that coming from repeated measurements and it is the main influence factor.

Key words Carbon fibre, Gravimetric analysis, Ash content, Uncertainty

1 引言

碳纤维是一种兼具碳材料强抗拉力和纤维柔软可加工性两大特征的化工新材料,灰份含量是对碳纤维质量控制的一项重要指标。碳纤维的灰份主要由原丝的油剂引入,如果灰份含量过高,可能使纤维表面缺陷增大、影响碳纤维的烧蚀性能,而如果过少,则可能出现纤维发毛、影响编织的现象。本文主要对碳纤维灰份含量测试不确定度进行评定,以期发现对分析结果有重要影响的主要因素。

2 实验

采用 QJ2509—93 对碳纤维灰份含量进行测试^[1]。

2.1 设备

通风烘箱,温度控制在 $(110 \pm 5)^\circ\text{C}$;马弗炉,温度控制在 $(900 \pm 20)^\circ\text{C}$;天平,最小分度值为0.1 mg。

2.2 步骤

(1)恒重空坩埚的质量:将洁净空坩埚放入 $(900 \pm 20)^\circ\text{C}$ 的马弗炉中灼烧,取出放置在干燥器内冷却至室温,称其质量。反复灼烧、冷却、称量,直至恒重。

(2)称取干燥试样加坩埚的质量:称取约5 g经 $(110 \pm 5)^\circ\text{C}$ 烘烤1 h并已冷却到室温的试样于恒重的空坩埚内。

(3)灼烧:将试样连同坩埚放在马弗炉恒温区,由 300°C 以下随炉升温到 $(900 \pm 20)^\circ\text{C}$,恒温进行灼烧至无碳黑。

(4)恒重灼烧后的试样加坩埚的质量:将试样连同坩埚从马弗炉内取出,移入干燥器内冷却至室温称重。反复灼烧、冷却、称量,直至恒重。

3 数学模型

根据2.2节中的测试结果,计算灰份含量:

$$C = \frac{m_2 - m_0}{m_1 - m_0} \times 100\% \quad (1)$$

式中, m_0 为坩埚的质量; m_1 为干燥试样加坩埚的质量; m_2 为灼烧后试样加坩埚的质量。

4 测量不确定度来源分析

根据测试方法分析,影响测量不确定度的来源主要有:

(1)称量坩埚质量 m_0 引起的不确定度;(2)称取干燥试样加坩埚的质量 m_1 引起的不确定度;(3)称量灼烧后试样加坩埚的质量 m_2 引起的不确定度;(4)测量重复性引起的不确定度。

5 各测量不确定度分量的评定

5.1 称量空坩埚质量 m_0 引起的不确定度 $u_c(m_0)$

m_0 引起的不确定度 $u(m_0)$ 主要受到天平的校准、灼烧温度和时间及称量中的重复性影响。灼烧温度和时间的影响由样品恒重来体现^[2]。称量中的重复性包含在测量的重复性中,不再作计算。

5.1.1 天平校准

天平分辨率 δ_x 为 0.1 mg,重复性标准偏差为 0.1 mg,天平检定的最大允许差为 ± 0.5 mg,则上述三个参数导致的天平校准的标准不确定度 $u_c(m)$ 有三个分量^[2]。

(1)最大允许差导致的分量

以矩形分布处理

$$u_{\text{sys}}(m_0) = 0.5 / \sqrt{3} = 0.29 \text{ mg}$$

(2)重复性导致的分量

$$u_{\text{rep}}(m_0) = 0.1 \text{ mg}$$

(3)分辨力导致的分量^[3]

$$u_{\delta}(m_0) = 0.29 \times \delta_x = 0.03 \text{ mg}$$

以上重复性导致的分量与分辨力导致的分量不等,取其较大者^[4],则

$$u_t(m_0) = \sqrt{u_{\text{sys}}^2(m_0) + u_{\text{rep}}^2(m_0)} = 0.31 \text{ mg}$$

5.1.2 恒重

空坩埚在 $(900 \pm 20)^\circ\text{C}$ 下灼烧,要求两次称重差

值不大于 0.4 mg。因此,将 0.4 mg 作为恒重引起不确定度的最坏情况进行评估。按矩形分布计算^[5], $k = \sqrt{3}$,则空坩埚恒重引起的不确定度为:

$$u_h(m_0) = 0.4 / \sqrt{3} = 0.23 \text{ mg}$$

5.1.3 合成空坩埚质量 m_0 引起的不确定度 $u_c(m_0)$

由于天平校准和坩埚恒重是两个独立的分量,则:

$$u_c(m_0) = \sqrt{u_t(m_0)^2 + u_h(m_0)^2} = 0.39 \text{ mg}$$

5.2 称取干燥试样加坩埚 m_1 质量引起的不确定度 $u_c(m_1)$

天平校准对 m_1 所引起的不确定度 $u(m_1)$ 与 m_0 完全相同,即:

$$u_t(m_1) = u_t(m_0) = 0.31 \text{ mg}$$

与处理 m_0 不同的是 m_1 不涉及到恒重问题,但需称量两次,分别是空坩埚和样重,所以:

$$u_c(m_1) = \sqrt{2} \times 0.31^2 = 0.44 \text{ mg}$$

5.3 称量灼烧后试样加坩埚的质量 m_2 引起的不确定度 $u_c(m_2)$

m_2 所引起的不确定度 $u_c(m_2)$ 与 m_0 完全相同,所以有:

$$u_t(m_2) = u_t(m_0) = 0.31 \text{ mg}$$

$$u_h(m_2) = u_h(m_0) = 0.23 \text{ mg}$$

$$u_c(m_2) = u_c(m_0) = 0.39 \text{ mg}$$

5.4 实验重复性引起的不确定度 $u_{\text{rep}}(c)$

根据方法要求,碳纤维称样量为 5 g 左右。其不确定度评定依照方法,按灰分含量范围为:不小于 0.1% 和小于 0.1% 两种情况分别进行评定。

5.4.1 灰份值不小于 0.1%

当灰份值不小于 0.1% 时,其测定结果见表 1。

表 1 灰份值不小于 0.1% 时,重复测量结果

Tab.1 Results of repeated measurements on ash content over 0.1%

测量次数	m_0/g	m_1/g	$m_1 - m_0/\text{g}$	m_2/g	$m_2 - m_0/\text{g}$	灰份含量/%
1	48.9010	55.0230	6.1220	48.9312	0.0302	0.49
2	70.3608	75.9066	5.5458	70.3888	0.0280	0.50
3	49.0854	54.7658	5.6804	49.1114	0.0260	0.46
平均值	56.1157	61.8985	5.7827	56.1438	0.0281	0.48

按 A 类评定,不确定度分量为:

$$\text{平均值 } \bar{X}_1 = \frac{\sum_{i=1}^n X_i}{n} = 0.48\%$$

在方法中要求:当灰份含量不小于 0.1% 时,相对标准偏差 $RSD = 5\%$,则

$$\text{标准偏差 } S = RSD \times \bar{X}_1 = 5\% \times 0.48\% = 0.024\%$$

$$\text{标准不确定度 } u_{1\text{rep}}(c) = \frac{S}{\sqrt{n}} = 1.4 \times 10^{-2}\%$$

5.4.2 灰份值小于 0.1%

当灰份值小于 0.1% 时,其测定结果见表 2。

表 2 灰份值小于 0.1% 时,重复测量结果

Tab.2 Results of repeated measurements on ash content less than 0.1%

测量次数	m_0/g	m_1/g	$m_1 - m_0/\text{g}$	m_2/g	$m_2 - m_0/\text{g}$	灰份含量/%
1	96.9906	103.264	6.2734	96.9933	0.0027	0.043
2	95.2274	100.3367	5.1093	95.2317	0.0043	0.084
平均值	96.1090	101.8004	5.6914	96.1125	0.0035	0.062

按 A 类评定, 不确定度分量为:

$$\text{平均值 } \bar{X}_2 = \frac{\sum_{i=1}^n X_i}{n} = 0.062\%$$

在方法中要求: 当灰份含量小于 0.1% 时, 相对标准偏差 $RSD=9\%$, 则

$$\text{标准偏差 } S = RSD \times \bar{X}_2 = 0.0056\%$$

$$\text{标准不确定度 } u_{2\text{rep}}(c) = \frac{S}{\sqrt{n}} = 4.0 \times 10^{-3}\%$$

6 合成标准不确定度 u_c 的确定

6.1 系统效应引起的不确定度 $u_{c,rd}$

由数学模型看出, 分子 $m^* = m_2 - m_0$, 分母 $m^{**} = m_1 - m_0$, 在实际测试中不是直接测出, 而是通过称量 m_0, m_1, m_2 来实现的。 m_1 与 m_2, m_0 与 m_1 受天平相同示值误差的影响而同时偏大或偏小了同一个值, 因此, 可以认为 m_1 与 m_2, m_0 与 m_1 正相关且相关系数 $r=1$ ^[2]。考虑其相关性, 天平校准引起的不确定度可以相互抵消^[2], 所以, 合成 $u_{c,rd}(m^*)$ 和 $u_{c,rd}(m^{**})$ 的不确定度分别为:

$$u_{c,rd}(m^*) = \sqrt{u_1^2(m_2) + (-1)u_1^2(m_0) + u_h^2(m_2) + u_h^2(m_0)} = 0.33 \text{ mg}$$

$$u_{c,rd}(m^{**}) = \sqrt{u_1^2(m_1) + (-1)u_1^2(m_0) + u_h^2(m_1) + u_h^2(m_0)} = 0.39 \text{ mg}$$

(1) 当灰份值不小于 0.1% 时, 灰份含量的标准不确定度

因为 m^* 与 m^{**} 是不相关的两个独立值, 所以系统效应引起的合成标准不确定度 $u_{c1,rd}$ 为:

$$u_{c1,rd} = \bar{X}_1 \sqrt{\left[\frac{u_{c,rd}(m^*)}{28.1}\right]^2 + \left[\frac{u_{c,rd}(m^{**})}{5.7827 \times 10^3}\right]^2} = 0.48 \sqrt{\left(\frac{0.33}{28.1}\right)^2 + \left(\frac{0.39}{5.7827 \times 10^3}\right)^2} = 5.6 \times 10^{-3}\%$$

(2) 当灰份值小于 0.1% 时, 灰份含量的标准不确定度

因为 m^* 与 m^{**} 是不相关的两个独立值, 所以系统效应引起的合成标准不确定度 $u_{c2,rd}$ 为:

$$u_{c2,rd} = \bar{X}_2 \sqrt{\left[\frac{u_{c,rd}(m^*)}{3.5}\right]^2 + \left[\frac{u_{c,rd}(m^{**})}{5.6914 \times 10^3}\right]^2} = 0.062 \sqrt{\left(\frac{0.33}{3.5}\right)^2 + \left(\frac{0.39}{5.6914 \times 10^3}\right)^2} = 5.8 \times 10^{-3}\%$$

6.2 合成标准不确定度 u_c

灰份含量的不确定度是由系统效应引入的不确

定度与实验重复性引起的不确定度两部分共同贡献的结果, 两者是独立的^[3]。

(1) 当灰份值不小于 0.1% 时, 灰份含量的合成标准不确定度

$$u_{c1} = \sqrt{u_{c1,rd}^2 + u_{2\text{rep}}^2(c)} = 0.015\%$$

(2) 当灰份值小于 0.1% 时, 灰份含量的合成标准不确定度

$$u_{c2} = \sqrt{u_{c2,rd}^2 + u_{2\text{rep}}^2(c)} = 0.0070\%$$

7 扩展不确定度 U

扩展不确定度 $U = k \times u_c$ 。当置信概率取 0.95 时, $k=2$ 是包含因子。

(1) 当灰份值不小于 0.1% 时, 灰份含量的扩展不确定度为:

$$U_1 = k \times u_{c1} = 2 \times 0.015\% = 0.03\%$$

(2) 当灰份值小于 0.1% 时, 灰份含量的扩展不确定度为:

$$U_2 = k \times u_{c2} = 2 \times 0.0070\% = 0.01\%$$

8 结果分析

(1) 当灰份值不小于 0.1% 时, 灰份含量的结果为:

$$\bar{X} = (0.48 \pm 0.03)\%, k = 2$$

(2) 当灰份值小于 0.1% 时, 灰份含量的结果为:

$$\bar{X} = (0.06 \pm 0.01)\%, k = 2$$

9 结论

(1) 当灰份值不小于 0.1% 时, 重复性引入的不确定度分量的变化占主导地位; 当灰份值小于 0.1% 时, 系统效应引入的不确定度分量已大于重复性测量引入的不确定度分量而占据主导地位, 有必要考虑采用适当手段降低系统效应引起的不确定度。

(2) 受方法 QJ2509—93 所限, 碳纤维的称样量只有 5 g 左右, 对于灰份小于 0.1% 的碳纤维样品, 通过加大称样量至 10、15 g 可推算出系统效应引入的标准不确定度从 $5.8 \times 10^{-3}\%$ 显著降至 $3 \times 10^{-3}\%$ 、 $2 \times 10^{-3}\%$, 从而可以使系统的测试误差明显降低, 可以更好保证测试结果的准确性。

参考文献

- [1] QJ2509—93 碳/碳复合材料灰份含量测试方法. 北京: 七〇八所出版社, 1993
- [2] 陈达, 薛月霞. 精对苯二甲酸的灰份测定不确定度评定[J]. 合成纤维工业, 2008, 31(5): 64
- [3] JJF1059—1999 测量不确定度评定与表示. 北京: 中国计量出版社, 1999
- [4] 李慎安. JJF1059—1999《测量不确定度评定与表示》讨论之廿一—电子天平称重不确定度[J]. 工业计量, 2009, 19(1): 47
- [5] 郑江, 曹志军. 化学分析中测量不确定度的一般评定方法[J]. 现代测量与实验室管理, 2002(6): 34

(编辑 李洪泉)