

热处理方式对石墨纤维性能的影响

刘福杰 王浩静 范立东

(中国科学院西安光学精密机械研究所瞬态光学与光子技术国家重点实验室
等离子体物理化学应用技术研究中心,西安 710119)

文 摘 研究了分步热处理对石墨纤维力学性能及微观结构的影响,并采用 Raman 光谱分析了石墨纤维的皮芯结构程度。结果发现:在相同处理条件下,分步热处理有利于石墨纤维拉伸强度和体密度的提高,而其对弹性模量的影响则较小。分步热处理所得石墨纤维的表面石墨化程度较低,内部石墨化程度较高,其皮芯结构因子较大,说明其均质性更好一些。因此,分步热处理有利于提高石墨纤维的致密性和均质性,从而提高其拉伸强度。

关键词 石墨纤维,分步热处理,拉伸强度,Raman 光谱,皮芯结构

Effect of Heat Treatment Style on Properties of Graphite Fibers

Liu Fujie Wang Haojing Fan Lidong

(Research Center for Plasma Physical Chemistry Applied Technique, State Key Laboratory of Transient Optics and Photonics,
Xi'an Institute of Optics and Precision Mechanics, Chinese Academy of Sciences, Xi'an 710119)

Abstract Effect of twice step heat treatment on mechanical properties and microstructure of graphite fibers was studied, and the skin-core degree of graphite fibers was analysed by Raman spectroscopy. The results found that twice step heat treatment contributed to increasing the tensile strength and volume density of graphite fibers, but showed less effect on tensile modulus of graphite fibers. From the results of Raman spectroscopy, we found that the surface graphitization degree was lower, the inner graphitization degree was higher and the skin-core gene was larger by twice step heat treatment, which meant that graphite fiber was more homogeneous. Twice step heat treatment was good for increasing compactness and homogeneousness of graphitization fibers, which was the reason for tensile strength increasing.

Key words Graphite fibers, Twice step heat treatment, Tensile strength, Raman spectroscopy, Skin-core structure

0 引言

热处理是提高石墨纤维力学性能特别是弹性模量的途径之一。然而,一般情况下,石墨纤维高温石墨化后,在弹性模量提高的同时,拉伸强度会明显下降。如何在提高石墨纤维弹性模量的同时防止拉伸强度的下降,甚至提高拉伸强度是研究者关注的热点之一。以往多采用如下手段来提高石墨纤维的拉伸强度^[1-3]:硼催化、加压、渗碳及高强磁场。另外,经过大量实验发现^[4-5]:在不同温度热处理过程中,随着热处理温度的升高,在 2 000℃ 以前石墨纤维的拉伸强度出现最高点。如果石墨化过程分步进行,可否保持其拉伸强度,尚未见报道。

本文先找到纤维处理时拉伸强度最高点的温度,而后分两步完成石墨纤维的石墨化,并将结果与一步

石墨化处理进行对比,以分析分步热处理对石墨纤维拉伸性能的影响。

1 实验

1.1 原材料

国产 T300 碳纤维,取四组做平行样实验,样品编号分别为 1[#]、2[#]、3[#]、4[#]。其力学性能见表 1。

表 1 T300 碳纤维的力学性能

Tab. 1 Mechanical properties of T300 carbon fibers

样品编号	拉伸强度/GPa	弹性模量/GPa	密度/g·cm ⁻³
1 [#]	3.62	208	1.76
2 [#]	3.67	209	1.76
3 [#]	3.45	210	1.76
4 [#]	3.55	213	2.76

1.2 步骤

收稿日期:2010-06-23;修回日期:2010-08-24

作者简介:刘福杰,1981 年出生,博士,主要从事高性能碳纤维及其复合材料方面研究。E-mail: fjie520@163.com

(1) 1[#]-4[#]样品分别在 1 600-2 000℃ 进行处理, 找出拉伸强度最高点温度(该热处理过程在连续化设备上), 根据其走丝速度和炉管长度进行计算, 其停留时间为 20 s;

(2) 以(1)中找出的温度(1 800℃)对 1[#]样品进行零牵伸处理, 停留 20 s, 获得分步热处理的中间材料 A1;

(3) 将 1[#]和 A1 作为平行样品, 在 2 400℃, 不同牵伸倍率下, 停留 20 s, 制得一步热处理样品 B2 和分步热处理样品 A2。

1.3 力学性能测试

石墨纤维的拉伸强度、弹性模量, 按 GB3362-82 进行, 采用日本岛津公司的 AG-1 型万能材料试验机。密度采用悬浮法。

1.4 分析表征

Raman 散射在法国的 HR800 型光谱仪上进行, 以 514.5 nm Ar⁺ 激光线为激发源。光谱仪连接 Olympus 显微镜, 采用反向散射于 50 倍镜头下测量。测量前利用硅晶片对光谱仪进行校正。连续扫描, 输出功率 5.2 mW, 积分时间 30 s, 激光在样品表面的直径为 2 μm。仪器分辨率为 1.6 cm⁻¹。分别在纤维的表面和横截面进行 Raman 散射, 每个样品测定三根纤维, 取平均值, 曲线的拟合利用 origin 7.5 PFM。

2 结果与讨论

2.1 低温热处理石墨纤维力学性能的变化规律

图 1 是石墨纤维拉伸强度随热处理温度升高的变化规律。可以看出, 四次平行实验的结果规律相同, 随着热处理温度的升高, 石墨纤维的拉伸强度先增大(1 800℃ 达到最高点), 而后下降, 这与以往的研究结果是相似的^[4-5]。能够较好的确定石墨纤维拉伸强度最高点的处理温度。同时发现, 与 T300 碳纤维(拉伸强度 3.62 GPa)相比, 即使 1 800℃ 处理的石墨纤维最高拉伸强度(3.55 GPa)也略低一些。

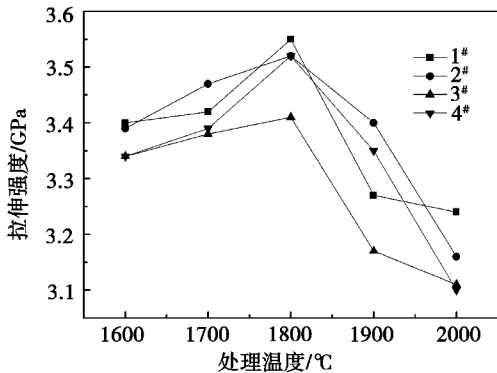


图 1 石墨纤维拉伸强度随热处理温度升高的变化规律

Fig.1 Change of tensile strength of graphitized fibers as heat treatment temperature increasing

化规律。可见, 随着处理温度的升高, 石墨纤维的弹性模量逐渐增大。热处理温度和牵伸倍率是影响石墨纤维弹性模量的主要因素。在牵伸倍率一定的条件下, 热处理温度越高, 石墨纤维内部的蠕变越易进行, 其微晶规整度越高, 弹性模量越大。

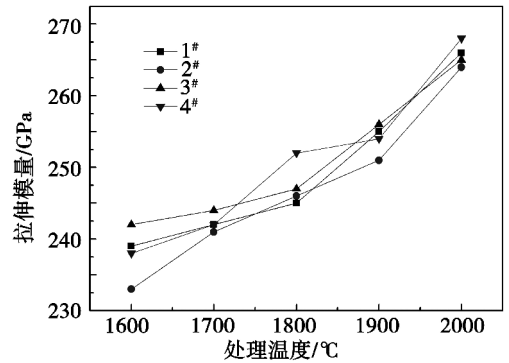


图 2 石墨纤维弹性模量随热处理温度升高的变化规律

Fig.2 Change of tensile modulus of graphitized fibers as heat treatment temperature increasing

2.2 一步和分步热处理石墨纤维的拉伸性能对比

图 3 是一步和分步处理的石墨纤维拉伸强度的对比分析。可以看出, 固定热处理温度 2 400℃, 随着牵伸倍率的增大, 一步和分步热处理的石墨纤维的拉伸强度均有下降的趋势。但相同条件下, 与一步热处理的石墨纤维相比, 分步热处理的石墨纤维拉伸强度有所提高。说明经分步热处理有利于石墨纤维拉伸强度的保持。

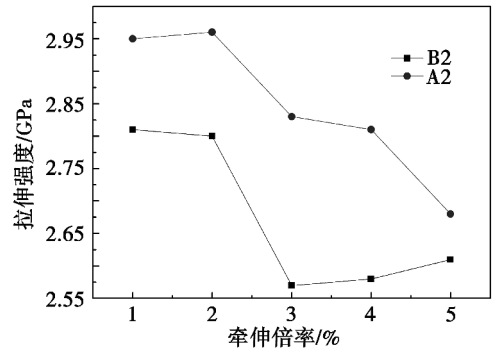


图 3 一步(B2)和分步(A2)热处理的石墨纤维拉伸强度的对比

Fig.3 Effect of heat treatment style on tensile strength of graphitized fibers

图 4 是一步和分步热处理石墨纤维弹性模量的对比。可见, 固定热处理温度 2 400℃, 随着牵伸倍率的增大, 两种石墨纤维的弹性模量均逐渐增大。在相同牵伸倍率条件下, 除 5% 牵伸外, 两种石墨纤维的弹性模量基本相同。这说明石墨纤维的弹性模量主要取决于其最终热处理温度和牵伸倍率。

图 5 是一步和分步热处理石墨纤维密度的对比。

图 2 为石墨纤维弹性模量随热处理度升高的变

可见,固定热处理温度 2 400℃,相同牵伸倍率条件下,分步热处理石墨纤维的密度明显高于一步热处理石墨纤维的。说明经分步热处理,石墨纤维的致密性有所提高,这可能也是其拉伸强度偏高的原因之一。

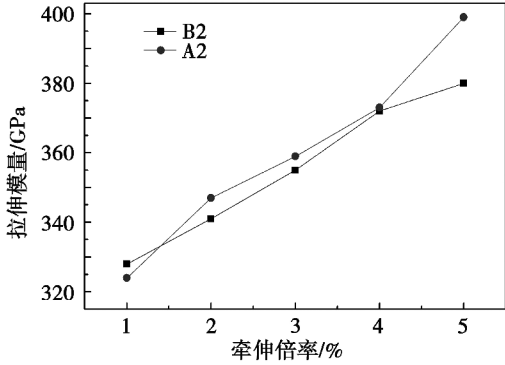


图4 一步(B2)和分步(A2)热处理石墨纤维弹性模量的对比

Fig. 4 Effect of heat treatment style on tensile modulus of graphitized fibers

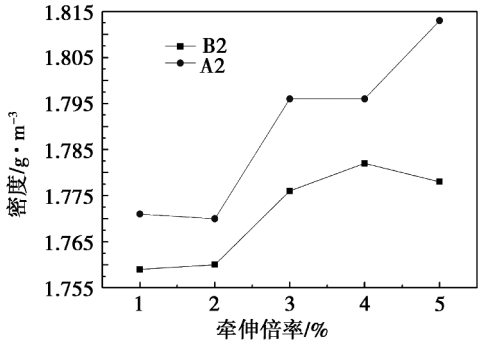


图5 一步(B2)和分步(A2)热处理石墨纤维密度的对比

Fig. 5 Effect of heat treatment style on density of graphitized fibers

2.3 一步和分步热处理石墨纤维的皮芯结构对比分析

具有类石墨平面结构的碳材料的激光拉曼光谱一般存在两个峰,在 1 580 cm^{-1} 处的 G 峰被指认为 sp^2 电子结构的 E_{2g} 联合振动模式,对应石墨片层的芳环结构碳;在 1 360 cm^{-1} 处的 D 峰被指认为类金刚石 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有序碳。两峰的积分强度比率 I_D/I_G (用 R 表示)与网平面上微晶的平面尺寸或无缺陷区域成反比关系,即 R 值越小,微晶越大,结晶越完整,石墨化程度越高^[6-13]。因此常用 R 值的大小来评价材料的石墨化程度。碳纤维的皮芯结构程度则用皮芯结构因子(R_{sc})来表示, $R_{sc} = R_s/R_c$, R_s 和 R_c 分别是碳纤维表面和内部的石墨化程度^[14]。

图6为一步和分步热处理石墨纤维表面石墨化程度的对比分析。可以看出,固定热处理温度 2 400℃,随着牵伸倍率的增大,两种纤维的表面 R_s 值变化规律基本相同。但相同牵伸倍率条件下,一步热处理石墨纤维的 R_s 值均小于分步热处理石墨纤维的,这说明其表面石墨化程度均高于分步热处理的石墨纤维。分步热处理并没有使得石墨纤维表面石墨化程度得到提高。

400℃,随着牵伸倍率的增大,两种纤维的表面 R_s 值变化规律基本相同。但相同牵伸倍率条件下,一步热处理石墨纤维的 R_s 值均小于分步热处理石墨纤维的,这说明其表面石墨化程度均高于分步热处理的石墨纤维。分步热处理并没有使得石墨纤维表面石墨化程度得到提高。

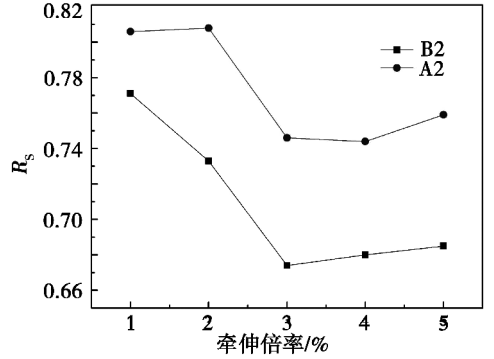


图6 一步(B2)和分步(A2)热处理石墨纤维表面石墨化程度的对比

Fig. 6 Effect of heat treatment style on surface graphitization degree of graphitized fibers

图7为一步和分步热处理石墨纤维内部石墨化程度的对比。可以看出,固定热处理温度 2 400℃,随着牵伸倍率的增大两种纤维的内部 R_c 值变化规律基本相同。但分步热处理石墨纤维的 R_c 值随牵伸倍率的增大降低更快一些。同时发现,相同处理条件下,一步热处理石墨纤维的 R_c 值均大于分步热处理石墨纤维的,说明其内部石墨化程度均低于分步热处理的石墨纤维。这说明分步热处理有利于石墨纤维内部石墨化程度的提高。

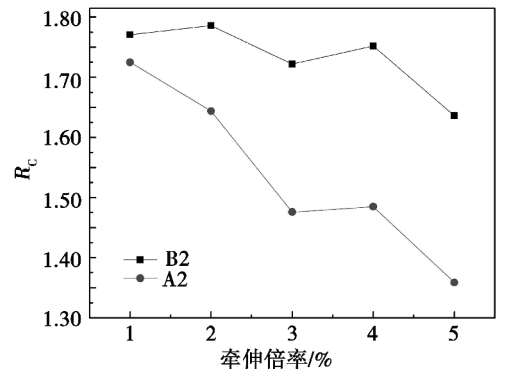


图7 一步(B2)和分步(A2)热处理石墨纤维内部石墨化程度的对比

Fig. 7 Effect of heat treatment style on inner graphitization degree of graphitized fibers

图8为一步和分步热处理石墨纤维皮芯结构程度的对比。可以看出,随着牵伸倍率的增大两种纤维的 R_{sc} 值变化规律明显不同,分步热处理石墨纤维的 R_{sc} 值逐渐增大,而一步热处理石墨纤维的 R_{sc} 值则先

减小再增大。同时发现,相同条件处理下,一步热处理石墨纤维的 R_{sc} 值明显小于分步热处理石墨纤维。这说明分步热处理有利于降低石墨纤维的皮芯结构程度。石墨纤维皮芯异质结构的存在,使得纤维表面和内部的热胀系数不同,在受热或冷却过程中产生不同的应力,这样就在纤维中质地不同的交接处产生应力差,从而使得纤维中初始裂纹产生的几率大大增加。因此在一定范围内,石墨纤维的皮芯结构程度越低,均质性越好,其拉伸强度越大。这与前面两种石墨纤维拉伸强度的分析结果是相符合的。

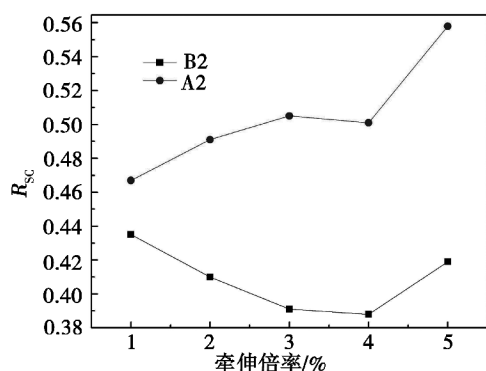


图8 一步(B2)和分步(A2)热处理石墨纤维皮芯结构程度的对比

Fig. 8 Effect of heat treatment style on skin-core degree of graphitized fibers

3 结论

(1) 石墨纤维经 2 400℃ 不同牵伸处理发现,在相同处理条件下,分步热处理有利于拉伸强度和密度的提高,而其对弹性模量的影响则较小。

(2) 从 Raman 光谱的分析结果来看,分步热处理所得石墨纤维的表面石墨化程度相对较低,内部石墨化程度相对较高,其皮芯结构因子 (R_{sc}) 较大,说明石墨纤维的均质性更好一些。

(3) 分步热处理有利于提高石墨纤维的致密性和均质性,从而使其拉伸强度得到提高。

参考文献

[1] Cooper G A, Mayer R M. The strength of carbon fibres [J]. J Mater Sci., 1971, 6: 60-67

[2] Jones B F, Peggs I D. Strengthening of carbon fibres by fast neutron irradiation [J]. Nature, 1972, 239: 95

[3] Wick B J. Microstructural disorder and the mechanical properties of carbon fibres [J]. J Nucl. Mater., 1975, 56: 287-296

[4] Moreton R, Watt W, Johnson W. Carbon fibres of high strength and high breaking strain [J]. Nature, 1967, 213: 690-691

[5] Johnson D J, Tyson C N. Low-angle X-ray diffraction and physical properties of carbon fibers [J]. J Phys. D: Appl. Phys., 1970, 3: 526-533

[6] Wang Y, Alsmeyer D C, McCreey R L. Raman spectroscopy of carbon materials: structural basis of observed spectra [J]. Chem. Mater., 1990, 2: 557-563

[7] Angoni K. Remarks on the structure of carbon materials on the basis of Raman spectra [J]. Carbon, 1993, 31(4): 537-547

[8] Fauteux C, Pegna J. Radio characterization of 3D-LCVD carbon fibers by Raman spectroscopy [J]. Applied physics A: Materials Science & Processing, 2004, 78: 883-888

[9] 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): 1731-1742

[10] Jawhari T, Roid A, Casado. Raman spectroscopic characterization of some commercially available carbon black materials [J]. Carbon, 1995, 33(11): 1561-1565

[11] Mernagh T P, Cooney R P, Johnson R A. Raman spectra of graphon carbon black [J]. Carbon, 1984, 22(1): 39-42

[12] Angoni K. A study of highly ordered carbons by use of macroscopic and microscopic Raman spectroscopy [J]. J Mater. Sci., 1998, 33: 3693-3698

[13] Tuinstra F, Koenig J L. Raman spectrum of graphite [J]. J. Chem. Phys., 1970, 53(3): 1126-1130

[14] 刘福杰, 范立东, 王浩静, 等. 用 RAMAN 光谱研究碳纤维皮芯结构随热处理温度的演变规律 [J]. 光谱学与光谱分析, 2008, 28(8): 1819-1822

(编辑 吴坚)