

用 RAMAN 光谱研究碳纤维皮芯结构随热处理温度的演变规律

刘福杰^{1,2}, 范立东¹, 王浩静^{1*}, 朱珍平¹

1. 中国科学院炭材料重点实验室, 中国科学院山西煤炭化学研究所, 山西 太原 030001

2. 中国科学院研究生院, 北京 100039

摘要 用 Raman 光谱研究碳纤维经不同温度热处理后其皮芯结构的演变规律。结果发现: 随着热处理温度的提高, 碳纤维表面和内部的 Raman 光谱具有相似的变化趋势。同时, 表征碳纤维表面和内部石墨化程度的 R_s 与 R_c 值均越来越小, 且 R_s 值减小得更快, 说明碳纤维的石墨化程度越来越高, 并且表面的石墨化程度提高的更快, 这是因为碳纤维表面和内部的碳有着不同的石墨化物性。前者接近于软碳, 易于石墨化; 后者接近于硬碳, 难于石墨化, 可能是树脂碳。文章提出并采用皮芯结构因子 $R_{sc} (= R_s / R_c)$ 来表征了碳纤维的皮芯结构程度。当 R_{sc} 等于 1 时, 碳纤维是完全均质的。随着热处理温度的升高, 碳纤维的 R_{sc} 趋向于零, 说明其皮芯结构越来越严重。碳纤维的皮芯结构加重是最终导致其抗拉强度不断降低的原因之一。

关键词 碳纤维; 皮芯结构; Raman 光谱; 热处理温度

中图分类号: TQ342.7 **文献标识码**: A **文章编号**: 1000-0593(2008)08-1819-04

引言

PAN 基碳纤维具有高强、高模、轻质、耐腐蚀等一系列的优异性能, 因此广泛应用于航天航空等军事领域和民用工业, 是典型的军民两用新材料。碳纤维的皮芯结构始于预氧化过程中, 后经炭化皮芯结构先是变得严重而后又减弱, 但皮芯结构仍然保留在纤维中, 这方面已有人做过大量的工作, 研究了碳纤维的预氧化及炭化后其皮芯结构的变化和对碳纤维力学性能的影响^[1-7], 而对于高温石墨化后碳纤维的皮芯结构的变化及其对力学性能的影响的研究则相对较少。

Raman 光谱已被广泛用来研究碳材料包括碳纤维在内的微细结构^[8-14]。它测试的深度距表面几十纳米左右, 通过 Raman 光谱分析, 可以研究表面碳结构的石墨化度或有序化程度。具有类石墨平面结构的炭材料的激光拉曼光谱一般存在两个峰, 在 1580 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 1360 cm^{-1} 处的 D 峰被指认为类金刚石碳 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无序碳。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^[15]。因此常用 R 值的大小来评价材料的石

墨化程度。对于碳纤维的二级拉曼光谱的研究则相对较少^[16]。

本文借助于 Raman 光谱研究了经 $1600 \sim 2800$ 高温处理碳纤维的表面与内部的微观结构, 比较经不同高温石墨化后碳纤维皮芯结构的变化, 分析皮芯结构对碳纤维力学性能的影响。

1 实验

1.1 样品的制备

采用自制连续化石墨化炉及中试平台, 在同一走丝速度和牵伸倍率下, 通过控制不同石墨化温度 ($1600 \sim 2800$), 制得不同性能的高模量聚丙烯腈基碳纤维。

1.2 分析表征

Raman 散射在法国公司的 HR800 型光谱仪上进行测定, 室温, 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 , 激光束的直径为 $2\text{ }\mu\text{m}$ 。仪器分辨率为 1.6 cm^{-1} 。分别在纤维的表面和内部进行 Raman 散射, 用于比较纤维表面与内部的石墨化程度的差别。

数据处理。曲线的拟合利用 Origin 7.5 PFM, 碳纤维的

收稿日期: 2007-03-22, 修订日期: 2007-06-26

基金项目: 国家部委重点基金项目(614002)资助

作者简介: 刘福杰, 女, 1981 年生, 中国科学院山西煤炭化学研究所博士研究生 e-mail: fjie520@163.com

*通讯联系人 e-mail: hjwang@sxicc.ac.cn

表面 D 线与 G 线的强度比标记为 R_s , 内部比标记为 R_c ; R_s 与 R_c 比标记为 $R_{skin-core}$, 简称为 R_{sc} , 并命名为皮芯结构因子, 用来表征碳纤维的皮芯结构程度。

2 结果与讨论

2.1 样品的测试

经过大量的条件试验和在线取样测试, 发现碳纤维的力学性能随热处理温度的变化规律如图 1 所示。

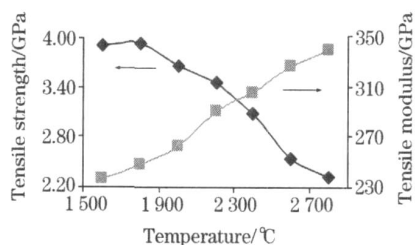


Fig 1 Influence of heat-treatment temperature on the mechanical properties of carbon fibers

由图 1 可见, 随着热处理温度的升高, 碳纤维的抗拉强度先略有升高, 1 800 达到最高点, 而后则几乎直线降低, 碳纤维的抗拉模量则基本一直线性提高。拉伸强度的下降可用最弱连接理论予以解释。拉伸强度不仅受孔隙率的影响, 而且受控于最大缺陷。在石墨化过程中, 孔隙率减小, 密度提高, 但是随着 L_a 的增大, 最大缺陷出现的概率也在增大。一般认为, 缺陷与石墨微晶 L_a 尺寸为同一数量级。这也就是说, 在石墨化过程中虽然孔隙率降低, 但大孔出现的几率增大, 从而导致抗拉强度的下降, 这也符合格拉菲次 (Griffith) 定律^[17]。此外, 在石墨化温度下表面碳原子的升华也是抗拉强度降低的原因之一。碳纤维的抗拉模量则与其石墨微晶的尺寸 (L_c 和 L_a)、沿纤维轴向的微晶取向程度有关, 微晶尺寸越大、择优取向性越好, 则抗拉模量越大。随着热处理温度的提高, 碳纤维的微晶尺寸 (L_c 和 L_a) 逐渐增大, 择优取向程度逐渐增强, 因此其抗拉模量呈线性增大的趋势。

2.2 碳纤维 Raman 光谱分析

2.2.1 碳纤维表面的 Raman 光谱分析

从图 2(a)可以看出, 随着热处理温度的升高, 碳纤维表面的一级 Raman 光谱中, 代表乱层石墨结构的 $1\,360\text{ cm}^{-1}$ 左右峰(D)和代表完整石墨微晶结构的 $1\,580\text{ cm}^{-1}$ 左右峰(G)随着热处理温度的升高, 先是 D 峰的峰高比 G 峰的大, 说明在较低温度处理下, 碳纤维表面的乱层石墨结构的成分较多; 而后 D 峰的峰高逐渐比 G 峰低, 且两峰的峰高差越来越大, 说明碳纤维表面的乱层石墨结构逐渐趋向于规整, 向二维有序的类石墨结构转化; 2 000 时, G 峰右边 ($1\,630\text{ cm}^{-1}$ 左右) 出现肩峰, 2 400 开始随热处理温度的升高越来越尖锐。Dresselhaus^[18, 19]等认为 $1\,630\text{ cm}^{-1}$ 左右的肩峰与 G 峰均为 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, 但 $1\,630\text{ cm}^{-1}$ 左右的峰代表的是石墨微晶表面层的芳环结构的碳原子。在石墨插层化合物中, G 峰完全被 $1\,630\text{ cm}^{-1}$ 左右的峰取代, 进一步证明了这种说法的合理性。

因此, $1\,630\text{ cm}^{-1}$ 左右的峰的出现标志着碳纤维表面的规整石墨片晶的数量越来越多, 碳纤维表面的石墨化程度得到了提高。从图 2(b)可以看出, 随着热处理温度的升高, 2 000 时, $2\,700\text{ cm}^{-1}$ 左右开始明显出峰, 2 400 时该峰的强度突然增大, 同时 $2\,450$ 和 $3\,250\text{ cm}^{-1}$ 左右同时出峰, 而后随着热处理温度的升高, 二级光谱中各峰的强度均越来越大, 峰的半高宽均越来越小。

Sze^[20] 等和 Wang^[21] 等分别在石墨棒和高取向热解石墨中发现了二级 Raman 光谱中同时都存在 $2\,450$, $2\,700$ 和 $3\,250\text{ cm}^{-1}$ 左右的峰。他们认为这 3 个峰分别与一级 Raman 光谱中的 $1\,220$, $1\,360$ 和 $1\,620\text{ cm}^{-1}$ 左右的峰相关。

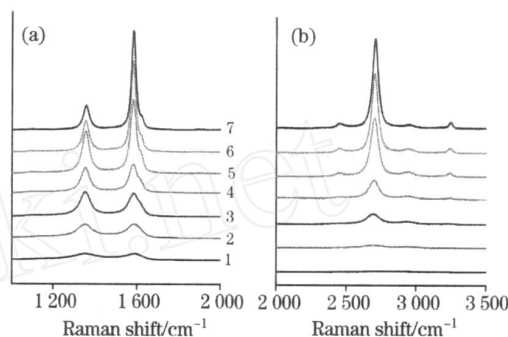


Fig 2 Raman spectra of carbon fibers surface

(a): First-order Raman spectra;

(b): Second-order Raman spectra

1: 1 600; 2: 1 800; 3: 2 000; 4: 2 200;

5: 2 400; 6: 2 600; 7: 2 800

2.2.2 碳纤维内部的 Raman 光谱分析

图 3 为碳纤维内部的一级(a)和二级(b) Raman 光谱随温度的变化规律。从图 3(a)中可以看出, 随着热处理温度的升高, 碳纤维内部的 D 峰和 G 峰的半高宽均越来越小, G 峰的强度也逐渐比 D 峰大, 但变化的幅度不大, 说明碳纤维内部的石墨化程度提高较慢, 碳纤维的内部更难于石墨化。值得注意的是, 2 000 时, G 峰的右边同样出现肩峰, 肩峰随温度的变化规律与纤维表面的相同。说明碳纤维内部同样出现了规整的类石墨结构, 只是类石墨结构的规整化程度比纤维表面的要差一些。碳纤维内部的二级 Raman 光谱中没有出

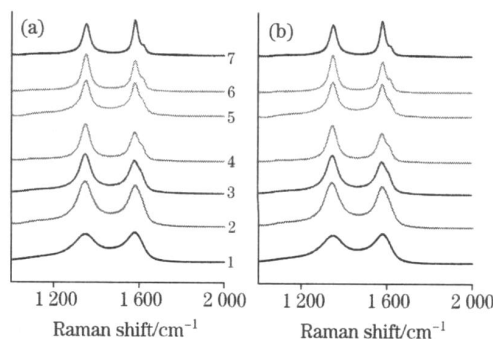


Fig 3 Raman spectra of carbon fibers core

(a): First-order Raman spectra;

(b): Second-order Raman spectra

1: 1 600; 2: 1 800; 3: 2 000; 4: 2 200;

5: 2 400; 6: 2 600; 7: 2 800

现其他的峰,这与其石墨化程度较低有直接的关系。

2.2.3 碳纤维的皮芯结构随热处理温度升高的变化规律

从图 4 可以看出,1 600 时, R_s 和 R_c 的值十分相近,分别为 1.884 和 1.796,说明此温度下碳纤维的表面与内部的石墨化程度相差较小,但碳纤维表面与内部的石墨化程度都较低;随着热处理温度的升高,碳纤维表面 R_s 和内部 R_c 均越来越小,但碳纤维表面的 R_s 值减小的更快。2 800 时, R_s 值达到了 0.429,降低了 77.2%,而 R_c 值则达到了 1.101,仅降低了 38.7%,说明随着热处理温度的升高,碳纤维表面石墨微晶生长的更快,即更容易石墨化,而碳纤维的内部则较难石墨化,从而使碳纤维的表面与内部的石墨化程度不一致,出现严重的皮芯异质现象。也就是说存在于碳纤维表面和芯部中的碳有着不同的石墨化物性,前者接近于软碳,易于石墨化;后者接近于硬碳,较难于石墨化,可能是树脂碳。

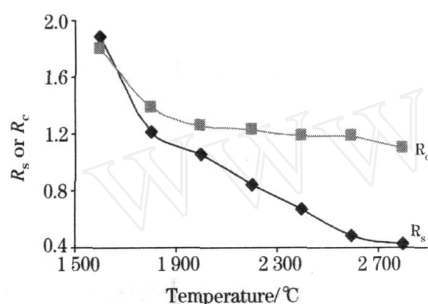


Fig 4 R_s and R_c of carbon fibers under different heat-treatment temperature

图 5 为碳纤维的皮芯结构因子 R_{sc} 随着热处理温度升高的变化规律。 R_{sc} 越接近于 1,说明碳纤维的均质性越好, R_{sc} 越接近于 0,说明碳纤维的皮芯结构越严重。随着热处理温

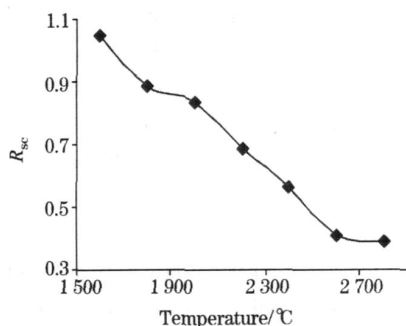


Fig 5 R_{sc} of carbon fibers under different heat-treatment temperature

度的升高,碳纤维的皮芯结构因子基本上呈线形减小,2 600 以后变化较为缓慢。说明随着热处理温度的升高,碳纤维的皮芯结构愈来愈严重,2 600 以后,碳纤维的皮芯结构程度逐渐取向于稳定,不随热处理温度升高而变化。

从图 6 中可以看出,随着热处理温度的升高,直到 1 800 时,碳纤维的表面和内部的微晶尺寸基本相同,随后,碳纤维表面与内部的微晶尺寸都逐渐增大,但表面的微晶尺寸增大的更快,同时可以看出碳纤维的表面微晶尺寸与内部微晶尺寸的差距越来越大,说明碳纤维的表面比内部更容易石墨化,并且这种差异随着热处理温度的升高而加剧,这进一步证明了碳纤维的皮芯结构随着热处理温度的升高是逐渐增强的。

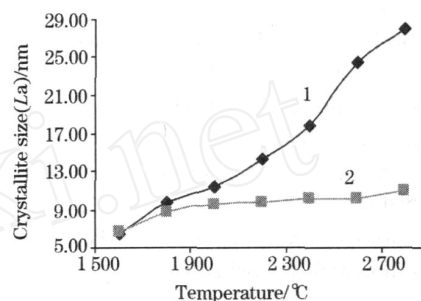


Fig 6 Crystallite size of carbon fibers under different heat-treatment temperature
1: Surface ($L_{a.s}$); 2: Core ($L_{a.c}$)

径向结构的均质化是提高碳纤维力学性能尤其是抗拉强度的关键指标之一。通过以上分析可以得出,随着热处理温度的升高,尤其是 2 000 以后,碳纤维的皮芯结构越来越严重,其抗拉强度也越来越低,因此碳纤维的皮芯结构是其抗拉强度随热处理温度上升而下降的原因之一。

3 结 论

(1) 在热处理温度升高的过程中,碳纤维的 R_s 值愈来愈小,下降幅度大; R_c 值也在缓慢下降,下降幅度远远小于 R_s 。这说明存在于碳纤维表面和芯部中的碳有着不同的石墨化物性,前者接近于软碳,易于石墨化;后者接近于硬碳,较难于石墨化,可能是树脂碳。

(2) 采用皮芯结构因子 R_{sc} 来表征碳纤维或石墨纤维的皮芯结构。研究结果表明,随着热处理温度的提高, R_{sc} 趋向于零,反映出径向结构均质化程度降低,皮芯结构严重,从而导致碳纤维的拉伸强度下降。

参 考 文 献

- [1] YUE Zhong-ren (岳中仁). Carbon Technology (炭素技术), 1991, 2: 6.
- [2] YUE Zhong-ren, LI Nai-yuan, WANG Ping-hua, et al (岳中仁, 李乃元, 王平华, 等). Synthetic Fiber Industry (合成纤维工业), 1991, 14(3): 29.
- [3] DENG Jing-ping (邓靖平). Hi-Tech Fiber & Application (高科技纤维与应用), 2004, 29(2): 21.
- [4] REN Fur-zhong, LÜ Chun-xiang, LIANG Xiao-yi, et al (任富忠, 吕春祥, 梁晓恽, 等). New Carbon Materials (新型炭材料), 2004, 19(4): 268.
- [5] LI Li-ya, HUANG Qi-zhong, ZHANG Hong-bo (李丽娅, 黄启忠, 张红波). Journal of Central South University (Natural Science) (中南

- 大学学报·自然科学版), 2005, 36(2): 193.
- [6] WANG Yan-xiang, WANG Cheng-guo, ZHU Bo, et al(王延相, 王成国, 朱波, 等). Journal of Materials Science & Engineering(材料科学与工程学报), 2005, 23(3): 325.
- [7] DING Hai-yan, WANG Cheng-guo, BAI Yir-jun, et al(丁海燕, 王成国, 白玉俊, 等). Materials for Mechanical Engineering(机械工程材料), 2006, 30(4): 34.
- [8] Huang Y, Young R J. Carbon, 1995, 33(2): 97.
- [9] Rzepka E, Lusson A, Ponomarev E A, et al. Carbon, 1998, 36(5): 587.
- [10] Angoni K. Journal of Materials Sciences, 1998, 33: 3693.
- [11] ZHANG Hong-rui, DING Pei, GUO Xin-yong, et al(张红瑞, 丁佩, 郭新勇, 等). Spectroscopy and Spectral Analysis(光谱学与光谱分析), 2004, 24(5): 569.
- [12] HUA Zhong, WANG Yue-mei, XIAO Li, et al(华中, 王月梅, 肖利, 等). New Carbon Materials(新型炭材料), 2005, 20(3): 268.
- [13] WU Xiao-li, YUE Tao, LU Rong-rong, et al(吴小利, 岳涛, 陆荣荣, 等). Spectroscopy and Spectral Analysis(光谱学与光谱分析), 2005, 25(10): 1595.
- [14] ZHENG Rui-ting, CHENG Guo-an, ZHAO Yong, et al(郑瑞廷, 程国安, 赵勇, 等). Spectroscopy and Spectral Analysis(光谱学与光谱分析), 2006, 26(6): 1071.
- [15] Tuinstra F, Koenig J L. J. Chem. Phys., 1970, 53(3): 1126.
- [16] Afanasyeva N I, Jawhari T, Klimenko I V, et al. Vibrational Spectroscopy, 1996, 11: 79.
- [17] HE Fu(贺福). Carbon Fiber and Its Application Technology(碳纤维及其应用技术). Beijing: Chemical Industry Press(北京: 化学工业出版社), 2004. 256.
- [18] Dresselhaus M, Dresselhaus S G. Adv. Phys., 1981, 30: 290.
- [19] Dresselhaus M S, Dresselhaus G. Topics in Applied Physics, Berlin: Springer-Verlag, 1982(Vol. 50): 3.
- [20] Sze S K, Siddique N, Sloan J J, et al. Atmospheric Environment, 2001, 35: 561.
- [21] Wang Y, Alsmeyer D C, McCreery R L. Chem. Mater., 1990, 2: 557.

Study on the Skin-Core Evolvment of Carbon Fibers as a Function of Heat Treatment Temperature by Raman Spectroscopy

LIU Fu-jie^{1,2}, FAN Li-dong¹, WANG Hao-jing^{1*}, ZHU Zhen-ping¹

1. Key Laboratory of Carbon Materials, Institute of Coal Chemistry, Chinese Academy of Sciences, Taiyuan 030001, China
2. Graduate School of the Chinese Academy of Sciences, Beijing 100039, China

Abstract The skin-core evolvement of the carbon fibers was studied as a function of heat-treatment temperature through the analysis of Raman spectroscopy of the carbon fibers surface and core. It was found that the change of the Raman spectra of the carbon fibers core was similar to that on the surface with the increase in heat-treatment temperature. At 1 600 °C, the R_s and R_c values were almost equal, indicating that the degrees of the graphitization of the carbon fibers surface and core were almost uniform. The R_s and R_c values decreased dramatically with the increase in heat-treatment temperature, and R_s decreased more. At 2 800 °C, the R_s value came to 0.429, lowered 77.2%, while the R_c value then came to 1.101, lowered 38.7% only. It implied that the graphitization degree of the carbon fibers was enhanced with increasing the heat treatment temperature, and that of carbon fibers surface was enhanced more. The graphite characters of the carbon of the carbon fibers surface were different from that of the carbon fibers core. The former is close to soft carbon, which is easy to graphitize, while the latter is close to hard carbon, which is difficult to graphitize, and it may be resin carbon. Skin-core structure gene $R_{sc} (= R_s / R_c)$ which denoted the skin-core degree of the carbon fibers was first brought forward and adopted. The R_{sc} value is between 0 and 1. When the R_{sc} value is equal to 1, the carbon fibers are homogenous. When the R_{sc} value is close to zero, there are serious skin-core structures in the carbon fibers. The R_{sc} value reduced linearly with the increase in heat-treatment temperature, indicating that the homogeneous degrees of the carbon fibers decreased and the skin-core degrees of the carbon fibers increased. The crystallite size of the carbon fibers surface and core increased gradually with the increase in heat-treatment temperature, but the surface's increased more quickly, indicating that the carbon of the carbon fibers surface was easier to graphitize than the carbon fibers core. Serious skin-core structure was one of the reasons that caused the reducing of the carbon fibers' tensile strength.

Keywords Carbon fibers; Skin-core structure; RAMAN spectroscopy; Heat treatment temperature

* Corresponding author

(Received Mar. 22, 2007; accepted Jun. 26, 2007)