

金属离子对 PAN 基碳纤维结构和性能的影响

李常清 袁 姍 刘 晖 童元建 徐 ■ 华*
(北京化工大学碳纤维及复合材料研究所, 北京 100029)

摘 要: 采用浸渍的方法, 将钠、铁离子引入聚丙烯腈(PAN)纤维。经预氧化、低温碳化后, 分别在 1200、1300、1500 ℃ 温度下, 对 PAN 纤维进行高温碳化处理。通过 X 射线衍射(XRD)、扫描电镜(SEM)、体密度、力学性能等测试手段研究了金属离子对 PAN 基碳纤维结构和性能的影响。结果表明, 添加金属离子后, 1500 ℃ 处理的碳纤维(002)面的层间距减小, 碳纤维的抗拉强度降低, 碳纤维的弹性模量增加; 碳纤维横断面结构尺寸大小不一, 结构疏松。金属离子的加入, 一方面能促进碳纤维的乱层结构向石墨结构的转变, 弹性模量增加; 另一方面使碳纤维的缺陷增加, 抗拉强度降低。

关键词: PAN 基碳纤维; Na 金属离子; Fe 金属离子; 催化石墨化; 层间距

中图分类号: TQ342.742

引 言

聚丙烯腈(PAN)基碳纤维由于具有优异的力学性能及耐高温、耐烧蚀等一系列其它性能, 成为先进复合材料最重要的增强材料。PAN 基碳纤维是受缺陷控制的脆性材料, 各种缺陷导致碳纤维的拉伸强度和拉伸模量降低。而由原料及制备过程引入 PAN 基碳纤维中的碱金属杂质在高温碳化过程中逃逸, 不仅残留下孔洞, 而且还是碳的氧化催化剂; 引入碳纤维中的某些金属杂质有催化石墨化作用, 使得碳纤维的石墨化温度降低, 在较低的温度下(如碳化温度)发生石墨化, 使碳纤维的模量升高, 而强度降低。国产碳纤维中金属离子杂质的含量普遍偏高, 特别是 Na、K、Ca、Mg、Al、Fe、Cu 这几种离子的含量更高。金属离子的催化机理已有一些研究^[1-4], 但其对 PAN 基碳纤维结构和性能的影响, 目前尚未涉及。为此, 本文采用浸渍的方法, 选取具有代表性的碱金属 Na 离子、过渡金属 Fe 离子, 研究其在碳化过程的作用, 力图明确金属离子杂质对 PAN 基碳纤维结构和性能的影响, 为制备高性能的

PAN 基碳纤维提供理论依据。

1 实验部分

1.1 原料

聚丙烯腈基原丝, 吉林石化公司生产, 规格为 1 K, 纤度为 1.26 dtex, 断裂拉伸强度为 5.4 CN/dtex; 氯化钠(NaCl), 化学纯, 北京世纪红星化工有限责任公司生产; 三氯化铁(FeCl₃), 化学纯, 天津市申泰化学试剂有限公司生产。

1.2 样品制备

将聚丙烯腈基原丝分成 3 组, 分别浸渍水、质量分数为 3.3% 的 NaCl、FeCl₃ 水溶液。经过预氧化、低碳炉, 进行预氧化、低温碳化处理, 再分别在 1200、1300、1500 ℃ 的碳化温度下收取高温碳化处理后的碳纤维, CF 为未添加金属离子的 PAN 基碳纤维, CF_{Na} 为添加 Na 离子的 PAN 基碳纤维, CF_{Fe} 为添加 Fe 离子的 PAN 基碳纤维。

1.3 样品测试

1.3.1 力学性能

纤维电子强力仪, YG001N 型, 南通宏大实验仪器有限公司。参照 GJB1871-94 测定碳纤维单丝的拉伸强度和拉伸模量, 每组样品测 25 根, 取平均值。

1.3.2 体密度

密度仪, 英国劳埃德仪器公司。在(23 ± 0.5) ℃ 条件下, 在由二溴乙烷-四氯化碳混合溶液配制的密度仪中, 放入 5~7 个已知密度(准至 0.0001 g/cm³)的玻璃小球。根据小球所在密度梯度仪的位

收稿日期: 2007-12-06

基金项目: 国家自然科学基金重点项目(50333060); 国家重大基础研究项目(6138003); 北京化工大学青年教师科研基金项目(QN0407)

第一作者: 女, 1968 年生, 副研究员, 理学博士

* 通讯联系人

E-mail: xulh@mail.buct.edu.cn

置(高度)以及其密度,做高度—密度曲线。将被测试碳纤维样品做好标记,放入密度梯度仪中,平衡 4 h 后读取其在梯度仪的位置。根据碳纤维所在密度梯度仪的高度及已绘制的高度—密度曲线,确定碳纤维的密度。每种样品测 3 组,取平均值。

1.3.3 d_{002} 值

X 射线衍射仪, D/max2500VB+PC 型, 日本理学公司。将碳丝剪碎, 研成粉末, 用 X 射线衍射仪, 以 $\text{CuK}\alpha$ 单色光辐射, Ni 滤波, 管电压 40 kV, 电流 200 mA, 扫描速度 $10(^{\circ})/\text{min}$, 在 $5^{\circ}\sim 90^{\circ}$ 的 2θ 角范围衍射, λ 为 0.154056 nm, 硅作内标, 以消除测量误差, 用多重峰分离软件把 (002) 峰和 (010) 峰分解, 以峰顶法确定 2θ , 利用公式计算碳纤维的 d_{002} 值。

1.3.4 SEM 分析

扫描电子显微镜, S-4700 型, 英国 Cambridge 公司。将纤维用环氧树脂固化后, 采用离子溅射喷金导电处理后, 放入液氮中低温脆断, 在扫描电子显微镜下观察和拍摄纤维样品横断面的形态结构。

2 结果与讨论

2.1 金属离子对 PAN 基碳纤维 d_{002} 值的影响

碳纤维 XRD 谱图上衍射角 $2\theta = 25^{\circ}$ 左右所对应的衍射峰代表 (002) 面, 两个相邻层间面的距离为 d_{002} , 其对结构的改变非常敏感, 故通常采用 d_{002} 作为石墨化程度的量度指标^[5]。根据公式

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

并结合样品 XRD 的测试结果, 计算了描述碳纤维类石墨片状结构的 d_{002} 值(见图 1)。由图 1 可以看出, 无论纤维中是否加入金属离子, 碳纤维的 (002) 面的层间距 d_{002} 随着温度的升高而降低, 这是

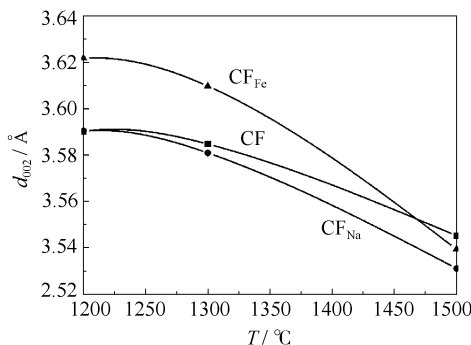


图 1 不同金属离子对 PAN 基碳纤维 d_{002} 值的影响

Fig. 1 The influence of different metal ions on the d_{002} spacing of PAN carbon fibers

因为, 热处理温度的升高, 使碳纤维的类石墨片层结构向石墨片状结构转变, 导致 d_{002} 减小。

在同一热处理温度下, 添加 Na 离子的碳纤维, 其 d_{002} 比没有添加金属离子的碳纤维的 d_{002} 小, 可能是由于 Na 金属离子的加入, 在高温下通过与 C 的反应生成金属钠^[6], 促进了碳纤维的类石墨片层结构向石墨片状结构的转变, 层间距明显减小。

在较低的碳化温度下, 添加 Fe 离子的碳纤维, 其 d_{002} 比同一热处理温度没有添加金属离子的碳纤维的 d_{002} 大, 当温度达到 1500 °C 时, 添加 Fe 离子碳纤维的 d_{002} 比没有添加金属离子的碳纤维的 d_{002} 小。出现上述现象, 可能与 Fe 在此温度区间的状态有关, Fe 的熔点是 1535 °C, 根据文献[3], 它的催化石墨化机制属于溶解、再析出, 在温度较低的情况下, 它以固态杂质的状态存在于碳纤维中, 未能表现催化石墨化的能力; 当温度升高到 Fe 的熔点附近时, 纤维中无序碳不断溶入液相 Fe, 以石墨晶体析出, 从而起到催化石墨化作用, 使 d_{002} 减小。

2.2 Fe 离子对 PAN 基碳纤维断面形貌的影响

图 2 是添加 Fe 离子的不同碳化处理温度 PAN 基碳纤维断面形貌, 从图中可以看出, 1200, 1300 °C 温度下, 碳纤维断面结构相差不大, 尺寸大小均匀, 结构较致密, 而 1500 °C 处理的碳纤维, 横断面结构尺寸大小不一, 有空隙存在, 结构较疏松。

2.3 金属离子对 PAN 基碳纤维体密度的影响

利用密度仪测定了碳纤维的体密度, 见表 1。未浸渍金属离子的碳纤维, 其体密度先增加后减小, 这与碳纤维在高温热处理过程中化学组成和结构发生的变化有关。PAN 基碳纤维的结构可近似看作是由沿纤维轴高度取向的乱层石墨微晶和微孔洞组成的二相体系。随着热处理温度的提高, 石墨微晶变大^[7]、层间距 d_{002} 减小, 预氧的梯形结构向碳纤维的乱层石墨结构转化, 非碳的轻质元素逸出, 使得碳纤维的体密度增加; 但碳纤维中同时存在着一定数量的微孔, 当温度升高时, 微孔的长轴和短轴都增大^[7], 气胀作用^[8]使孔的体积增大, 又使内部结构疏松, 体密度下降, 这种作用随着热处理温度的升高影响更大^[7], 使得碳纤维的体密度在较高热处理温度时减小。

添加金属 Na 离子后, 碳纤维的体密度比同一温度下未浸渍金属离子的碳纤维体密度低, 并随着热处理温度的升高, 体密度降低的幅度增大。添加 Na 离子后, 虽然层间距减小使体密度有增加倾向,

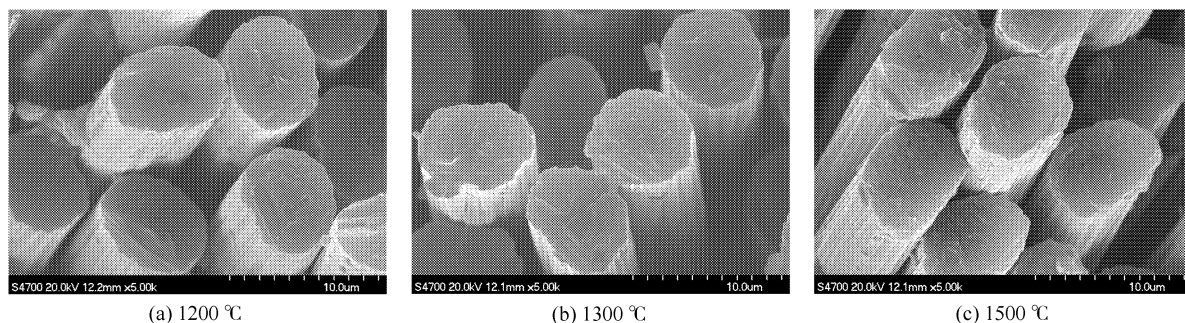


图2 Fe对PAN基碳纤维断面形貌的影响

Fig.2 SEM images of PAN carbon fibers showing the effect of added Fe

但由于纤维中存在的 Na 金属元素, 气化点很低 (882.9 °C), 在高温时逸出, 使碳纤维结构变得疏松, 随着温度的升高, 逸出量增大, 体密度下降幅度增大, 1500 °C 碳纤维的体密度由 1.7478 g/cm³ 降为 1.7394 g/cm³。

而添加金属 Fe 离子后, 与同一温度下未浸渍金属离子的碳纤维相比, 体密度先是降低, 然后增大。这是由于在热处理温度区间内, 碳纤维中的 Fe 基本不逸出, 体密度的变化主要与 Fe 对碳纤维层间距 d_{002} 的影响有关, 由于碳纤维的乱层石墨结构, 低于 1300 °C 处理温度时, 含 Fe 的碳纤维层间距大于未添加 Fe 的碳纤维, 致使其体密度低; 1500 °C 时碳纤维的层间距比未添加 Fe 的碳纤维小, 体密度增大; 含有 Fe 元素碳纤维的体密度随热处理温度的变化是由碳纤维层间距的变化引起的。

表1 不同热处理温度下添加金属离子前后碳纤维的体密度

Table 1 The influence of metal ions on the density of PAN-based carbon fibers after heat treatment at different temperatures

T/°C	$\rho/g \cdot cm^{-3}$		
	CF	CF _{Na}	CF _{Fe}
1200	1.7900	1.7899	1.7846
1300	1.7908	1.7854	1.7842
1500	1.7478	1.7394	1.7496

2.4 金属离子对 PAN 基碳纤维力学性能的影响

添加金属离子后, 碳纤维的结构发生改变, 其力学性能也发生了变化, 如图 3(纵坐标为碳纤维拉伸强度的相对值)、图 4(纵坐标为碳纤维弹性模量的相对值)所示: 随着热处理温度的提高, 碳纤维的拉伸强度有一极值, 都是先增加后减小, 而弹性模量都随着温度的提高而增加。添加金属离子的碳纤维,

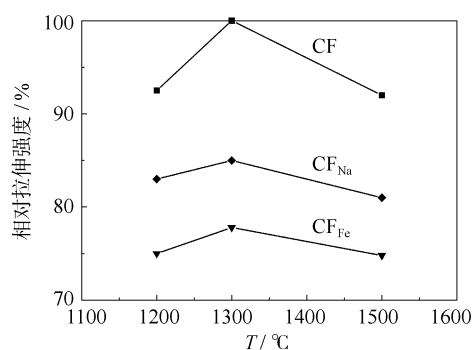


图3 金属离子对 PAN 基碳纤维相对拉伸强度影响

Fig.3 The influence of metal ions on the relative tensile strength of PAN-based carbon fibers

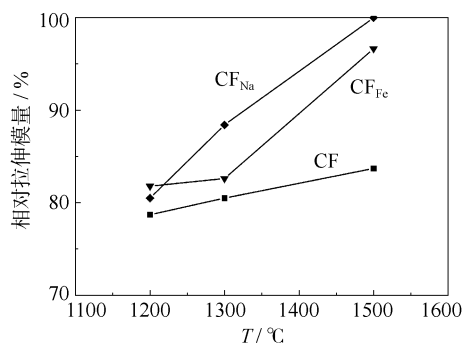


图4 金属离子对 PAN 基碳纤维相对弹性模量影响

Fig.4 The influence of metal ions on the relative modulus of PAN-based carbon fibers

与同一热处理温度下处理的没有添加金属的碳纤维相比, 拉伸强度小, 弹性模量大, 其弹性模量随着温度的升高, 增加得更明显。1500 °C, Na、Fe 金属离子分别使碳纤维的拉伸强度降低 11.9%、18.7%, 使碳纤维的弹性模量增加 19.5%、15.5%。添加了金属离子后, 在同一热处理温度下, 弹性模量有了明显提高, 而拉伸强度降低。

碳纤维是脆性的乱层石墨结构材料, 力学性能受多种因素影响。其拉伸强度与缺陷的大小和石墨

微晶大小有关,缺陷大和微晶尺寸大,强度低;而弹性模量受控于石墨片层大小、层间距以及片层的取向程度,芳香片层大、取向性好、层间距小,模量高^[6,9]。金属离子有一定的催化石墨化作用,使 PAN 基碳纤维在较低温度就开始向石墨结构转化,石墨微晶中石墨层面的择优取向性变好,石墨微晶变大,因此碳纤维的弹性模量越大。添加金属离子后,金属离子在碳纤维中形成了缺陷,导致结构疏松。在外力作用下,其内部的缺陷和孔洞易形成微小裂纹,裂纹会沿着晶界进一步扩展,最终导致断裂。由于缺陷增加,裂纹增加,易造成应力集中,拉伸强度下降。另外,添加金属离子后,随着温度的提高,金属的催化石墨化能力提高,使石墨微晶变大,也使碳纤维的拉伸强度减小。

3 结论

PAN 基碳纤维中的金属离子对碳纤维的结构和力学性能均有影响。一方面能促进碳纤维的乱层结构向石墨结构的转变,弹性模量增加;另一方面使碳纤维的缺陷增加,抗拉强度降低。

(1)改变了碳纤维类石墨片层结构的层间距,使 1500 °C 处理的碳纤维层间距减小。

(2)添加金属离子 Na、Fe 后,1500 °C 处理的碳纤维的抗拉强度分别降低 11.9%、18.7%;碳纤维

的弹性模量增加,增加幅度分别为 19.5%、15.5%。

(3)添加 Na 金属离子后,碳纤维的体密度由 1.7478 g/cm³ 降为 1.7394 g/cm³。

参考文献:

- [1] 田艳红,沈曾民,常维璞. 高温渗硼对碳纤维微观结构的影响[J]. 新型炭材料, 2001,16(1):29-32.
- [2] Oya A, Otani S. Influences of particle size of metal on catalytic graphitization on non-graphitizing carbons[J]. Carbon, 1981, 19(5):391-400.
- [3] Oya A, Otani S. Catalytic graphitization of carbons by various metals[J]. Carbon, 1979, 17(2):131-137.
- [4] Dhakate S R, Mathur P B, Bahl O P. Catalytic effect of iron oxide on carbon/carbon composites during graphitization[J]. Carbon, 1997, 35(12):1753-1756.
- [5] 钱崇梁,周桂芝,黄启忠. XRD 测定碳素材料的石墨化度[J]. 中南工业大学学报,2001,32(3):285-288.
- [6] 姚广春,张晓明. 铝电解槽碳阴极石墨化影响因素[J]. 中国有色金属学报,1998,8(3):515-518.
- [7] 贺福. 碳纤维及其应用技术[M]. 北京:化学工业出版社,2004,253:255-273.
- [8] 徐仲榆,刘洪波,张洪波,等. PAN 基高模量碳纤维的制备及其性能的研究[J]. 炭素,1995(1):1-9.
- [9] 沈曾民,田艳红,常维璞,等. 用 STM 研究渗硼改性碳纤维结构与力学性能的相关性[J]. 复合材料学报,2004,21(1):7-11.

Influences of metal ions on the microstructure and mechanical properties of PAN-based carbon fibers

LI ChangQing YUAN Shan LIU Hui TONG YuanJian XU LiangHua

(Institute of Carbon Fiber and Composite, Beijing University of Chemical Technology, Beijing 100029, China)

Abstract: PAN precursors were immersed in aqueous solutions of sodium or iron(III) ions, and subsequently stabilized and carbonized at different temperatures (1200, 1300, 1500 °C) to afford PAN carbon fibers. The influence of the metal ions on the microstructure and mechanical properties of the resulting PAN carbon fibers has been studied by XRD, density measurements, SEM and mechanical testing. The results showed that at 1500 °C, addition of metal ions resulted in decreased interlayer spacing and tensile strength, and an increased modulus of the carbon fibers. After adding iron(III) ions, the cross section of the carbon fibers had a coarse surface and loose structure. Metal ions accelerated the structural transformation from the turbostratic microstructure of PAN carbon fibers to a graphitic structure. The formation of the graphitic structure is responsible for the increased modulus of the PAN carbon fibers, whilst the observed decrease in tensile strength can be attributed to flaws induced by the presence of the metal ions.

Key words: PAN-based carbon fiber; sodium ion; iron(III) ion; catalytic graphitization; interlayer spacing