

特约专栏

PAN 碳纤维高温热传输性能表征

何凤梅, 李仲平, 冯志海, 陈聪慧, 李琦, 王晓叶

(航天材料及工艺研究所 先进功能复合材料技术重点实验室, 北京 100076)

摘要: 采用激光脉冲方法, 通过平行集束、切割、打磨等系列措施制备了合格样品。对两种含碳量略有不同的 PAN T300 级碳纤维, 分别测试获得了 100 ~ 800 °C 表面上浆剂脱除、1 300 ~ 1 800 °C 的非碳元素脱除、1 800 ~ 2 500 °C 碳结构调整和 100 ~ 2 700 °C 碳结构优化等四个不同阶段的热扩散率和热导率实测数据。结果表明: 除浆阶段, 热扩散率缓慢减小, 热导率缓慢增加; 非碳脱除阶段, 热扩散率和热导率急剧增加; 调整阶段, 热扩散率和热导率增速比非碳脱除阶段明显降低, 但比除浆阶段增速大; 经 2 500 °C 处理后, 再进行 100 °C ~ 2 700 °C 测试, 其热扩散和热导率随温度变化规律与 C/C 和石墨类材料相同, 数值比原始状态的碳纤维增大了约 20 倍。经 XRD 微晶尺寸分析, 进一步说明了其热传导机制主要受非碳杂质含量和结构有序化程度控制。

关键词: 碳纤维; 热导率; 热扩散率; 高温; 表征方法

中图分类号: TQ342.742 **文献标识码:** A **文章编号:** 1674-3962(2013)04-0236-06

Evaluation of Thermal-Transmission Properties of PAN Carbon Fiber at High Temperature

HE Fengmei, LI Zhongping, FENG Zhihai, CHEN Conghui, LI Qi, WANG Xiaoye

(Science and Technology on Advanced Functional Composites Laboratory,
Aerospace Research Institute of Materials & Processing Technology, Beijing 100076, China)

Abstract: The thermal diffusivity of two kinds of T300 carbon fiber containing different carbon was measured by laser flashing method at temperature 100 ~ 2 700 °C, and the crystallographic parameter was measured by X-ray diffraction (XRD) using the Rietveld method after high temperature testing. The results show that thermal diffusivity decreases slowly and thermal conductivity increases in the stage of taking off the resin around the carbon fiber at 100 ~ 800 °C, and the thermal diffusivity and thermal conductivity increase synchronously at 1 300 ~ 1 800 °C in non-carbon going off stage. Comparing non-carbon going off stage, thermal diffusivity and thermal conductivity in carbon configuration adjusting and optimizing stage increase more slowly at 1 800 ~ 2 500 °C. After 2 500 °C treatment the thermal diffusivity and thermal conductivity are similar to those of C/C and graphite, and the datas of the thermal conductivity increase almost 20 times than the original carbon fiber in 100 ~ 2 700 °C.

Key words: carbon fiber; thermal conductivity; thermal diffusivity; high temperature; evaluation method

1 前言

聚丙烯腈(PAN)基碳纤维因比强度高、比模量高、耐高温、耐腐蚀、耐疲劳、抗蠕变、导电、导热等一系列优异性能, 作为增强体已成为航空航天等领域不可缺少的基础原材料。其高温热传输性能(热导率和热扩散率)的表征方法和基础数据, 对深入研究碳纤维及高温功能复合材料等有重要支撑作用。

纤维类材料不同于块体材料, 其高温热传输性能直接测试存在较多困难, 总的来说相关数据较少, 卫锦先等^[1-2]曾采用激光脉冲法和周期热流法获得过室温相关数据, 但高温直接测量获得的数据, 国内外报道较少。本文采用最普适的激光脉冲法(据不完全统计, 世界上近 80% 的热扩散率数据采用该方法), 通过制样研究, 制备了满足要求的合格样品。对两种含碳量不同的 PAN 碳纤维, 采用 ANTER 公司生产的 2 800 °C FLASHLINE 5000 激光热导仪, 进行高温和超高温热扩散率和热导率评价表征, 获得了该类材料高温热传输性能演变规律。

收稿日期: 2012-11-23

第一作者及通信作者: 何凤梅, 女, 1965 年生, 研究员

DOI: 10.7502/j.issn.1674-3962.2013.04.06

2 实验方法

2.1 仪器

采用美国 ANTER 公司生产的 2 800 °C FLASHLINE 5 000 激光热导仪测试碳纤维室温 ~ 2 700 °C 的热扩散率,再由碳纤维的体积密度和石墨的比热容,计算得到碳纤维的热导率数据。本文中所有热扩散率均采用考虑热损修正和激光能量均匀性影响的“比例算法模型”^[3]。采用德国 VARIO EL III 有机元素分析仪测试碳纤维的碳、氮、氢含量。采用德国布鲁克 D8 Advanced X 射线衍射仪,对激光脉冲法高温实验后样品进行晶胞参数和石墨化度测试,算法为结构精修的全谱拟合算法^[4]。

2.2 材料

选用两种含碳量不同的 T300 级碳纤维,编号为 No. 1 和 No. 2,经德国 VARIO EL III 有机元素分析仪测试,得其碳、氮、氢含量见表 1。另选用日本东丽的 M60J 石墨碳纤维作为晶胞参数表征的参比样品。

表 1 两种碳纤维结构性成分含量

Table 1 The content of two kinds of carbon fiber

Samples	N/%	C/%	H/%
No. 1	6.322	93.15	0.221
No. 2	6.992	92.35	0.252

2.3 样品制备

激光脉冲法样品 激光脉冲法测试原理:当一个均质圆片状薄样品,在绝热的环境下,前表面受瞬时激光热流加热,记录一维热流条件下样品背表面的温升曲线。根据一维热流、样品背表面温升随时间变化曲线和相关算法,可计算得到样品的热扩散率,因此,制备满足要求的圆片状样品,是开展相关实验的必要条件。要将丝状碳纤维制备成圆片状样品,必须经过平行集束、扎紧成棒等系列流程,且在测试过程中,还将经历表面

上浆剂和非碳元素脱除、碳结构调整、优化等复杂变化,产生碳灰、单丝截面积减少等副作用,需要采取吹扫、缝隙修补等措施。因此,制样成功率受限,流程如图 1 所示。

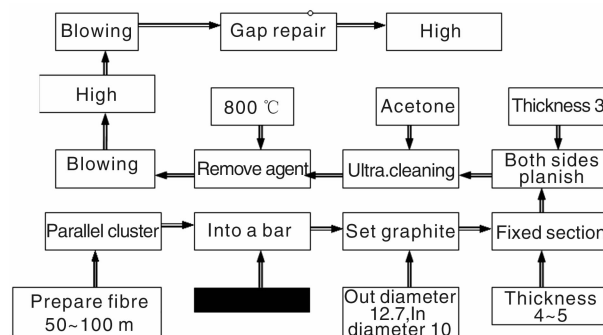


图 1 碳纤维激光脉冲法制样流程图

Fig. 1 Carbon fiber sample preparation program by laser flashing method

碳、氮、氢含量分析用样品 将碳纤维剪成细绒状并充分混合,用专用锡合包裹密封,装样量净重 3 mg 左右。

晶胞参数和石墨化度表征用样品 将激光脉冲法高温实验后的碳纤维样品剪成细绒状,用玛瑙研钵加适量酒精,研成微纳米级颗粒,采用微量样品台进行晶胞参数测试。

3 结果与讨论

3.1 制样重复性

表 2 和表 3 分别为编号为 No. 1 和 No. 2 的两种碳纤维热扩散率重复性制样测试结果,其中 No. 1 重复制样 4 个, No. 2 重复制样 8 个。由表中数据可见,两种碳纤维样品的重复性制样偏差可以控制在 10% 之内,这其中还包括碳纤维材料本身性能的离散型。此外,还可以看出,含碳高的 No. 1 样品,其热扩散率略高于含碳量低的 No. 2 样品。

表 2 No. 1 四个样品热扩散率重复性测试结果

Table 2 The repeatability of measured results of four samples' thermal diffusivity

T/°C	Thermal Diffusivity/cm ² · s ⁻¹				Average	Standard deviation	Cv/%
	No. 1-1	No. 1-2	No. 1-3	No. 1-4			
100	0.048 4	0.047 9	0.058 5	0.048 6	0.050 9	0.005 108	10.0
300	0.047 0	0.046 8	0.053 4	0.048 7	0.049 0	0.003 071	6.3
500	0.045 7	0.045 1	0.052 5	0.046 4	0.047 4	0.003 425	7.2
800	0.044 5	0.043 8	0.052 1	0.045 5	0.046 5	0.003 814	8.2

3.2 100 ~ 800 °C 表面上浆剂脱除

为提高碳纤维的工艺性能,出厂前在其表面预浸渍重量百分比约 1% 左右的环氧类树脂(上浆剂),当温度

超过 200 °C 和在低氧分压的条件下,上浆剂裂解碳化,生成颗粒状碳灰,弥散分布于样品表面及样品台等。

图 2a 和 2b 分别为两种碳纤维表面上浆剂脱除阶段

的热扩散率测试结果。由图 2 可见, 该阶段热扩散率随温度略有下降, 下降率一般不超过 10%。此外, 在上浆剂脱除过程中, 因产生多种气体, 在气体溢出时, 易破坏样品, 如 No. 2 碳纤维 8 个样品中, 只有 3 个样品成功获得了 800 °C 的数据。

表 3 No. 2 八个样品热扩散率重复性测试结果

Table 3 The repeatability of measured results of eight samples' thermal diffusivity

Samples	Thermal diffusivity/cm ² · s ⁻¹			
	100 °C	300 °C	500 °C	800 °C
No. 2-1	0.043 3	0.041 2	0.040 2	-
No. 2-2	0.042 9	0.040 4	0.039 7	-
No. 2-3	0.040 2	0.038 0	0.037 1	-
No. 2-4	0.038 6	0.036 2	0.035 1	-
No. 2-5	0.040 9	0.038 2	0.037 2	-
No. 2-6	0.042 3	0.039 3	0.039 1	0.039 5
No. 2-7	0.041 3	0.038 9	0.037 7	0.037 3
No. 2-8	0.040 8	0.037 8	0.036 5	0.036 3
Average	0.041 3	0.038 8	0.037 8	-
Cv/%	5.6	6.1	4.6	-

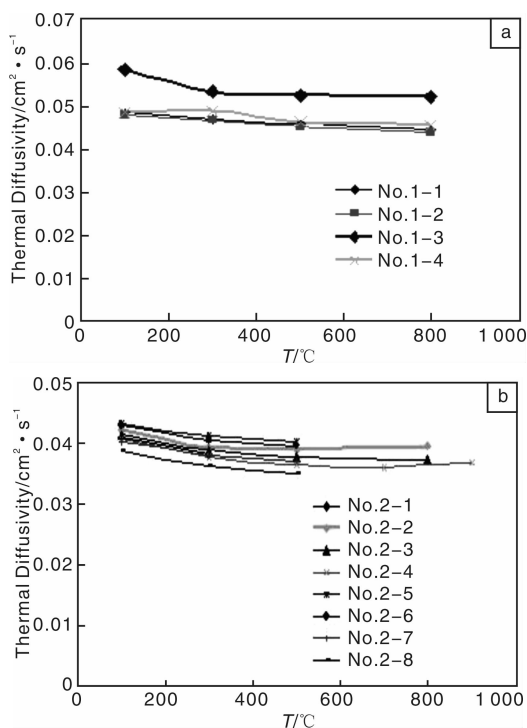


图 2 两种碳纤维 100 ~ 800 °C 表面上浆剂脱除阶段的热扩散率测试结果: (a) No. 1 样品, (2) No. 2 样品

Fig. 2 The measured results of thermal diffusivity of two kinds of carbon fiber in the stage of surface agent removing from 100 °C to 800 °C

3.3 100 ~ 2 500 °C 非碳元素脱除及碳结构调整

图 3a 和 3b 分别为两种碳纤维经 100 ~ 800 °C 表面上

浆剂脱除和吹扫等净化处理后, 再经 100 ~ 2 500 °C 处理后的高温和超高温热扩散率的测试结果。图 4 为两种碳纤维的比对测试结果。由图 3 和图 4 可见, 两种碳纤维均表现为: 当温度不超过 1 000 °C 时, 热扩散率为缓慢下降; 当温度超过其氧化处理温度 (大约 1 300 °C 至 1 800 °C), 热扩散率快速增加; 当温度超过 1 800 °C, 热扩散率增速相比明显减慢。

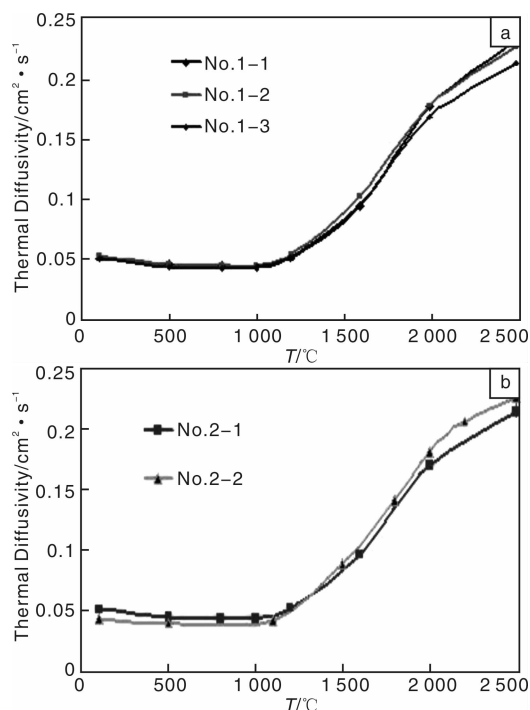


图 3 两种碳纤维经上浆剂脱除后 100 ~ 2 500 °C 热扩散率测试结果: (a) No. 1 样品, (b) No. 2 样品

Fig. 3 The measured results of thermal diffusivity of two kinds of carbon fiber from 100 °C to 2 500 °C after surface agent removing

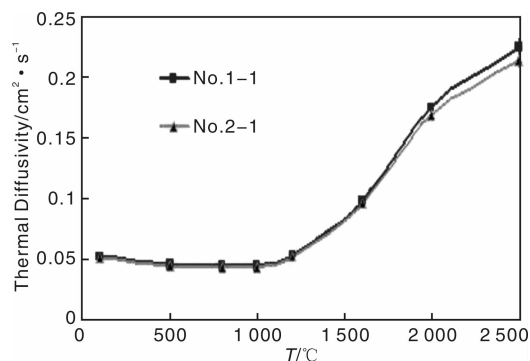


图 4 “图 3”中两种碳纤维热扩散率比对结果

Fig. 4 The comparing results of thermal diffusivity of two kinds of carbon fiber in “Fig. 3”

其原因为: 当温度超过碳纤维氧化处理温度 (大约 1 300 °C 至 1 800 °C), 碳纤维中非碳结构性元素如氮、

氢等脱除,各种有机基团消失,碳含量由约93%左右演变至含碳量高达99.97%以上(1800℃处理后的测试结果),显著增大了其热扩散率数据。但当温度超过1800℃,碳纤维中碳结构处于调整优化阶段,由近程有序长程无序逐渐过渡至长程有序,此时热扩散率处于缓慢增长时期。

图5为两种碳纤维100~2500℃热导率计算结果。采用公式 $k = \alpha C_p \rho$,其中 k 为热导率($\text{W}/\text{m} \cdot \text{K}$), α 为热扩散率(cm^2/s), C_p 为定压比热容($\text{J}/\text{Kg} \cdot \text{K}$), ρ 为密度(g/cm^3)。 C_p 采用NIST推荐的石墨室温~2400℃比热容数据,未列出的数据由多项式计算得到。该多项式为NIST推荐数据的拟合,如下。

$$C_p = -0.0000000008T^4 + 0.0000028844T^3 -$$

$$0.0055830824T^2 + 5.7724157214T - 606.7433449659$$

其中,拟合相关系数 $R = 99.94\%$, T 为绝对温度,单位为K,密度 ρ 因碳纤维结构和单丝截面积均随温度发生了变化,因此1300℃以上的密度经过了相应修正。

修正的办法为:对碳纤维分别进行1500,1800,2000,2300和2500℃热处理,再采用文献[5]论述的方法测试原始状态和不同温度处理后纤维的线密度和单丝面积,由相关结果得到不同温度下的近真实密度(忽略热膨胀系数的影响)。

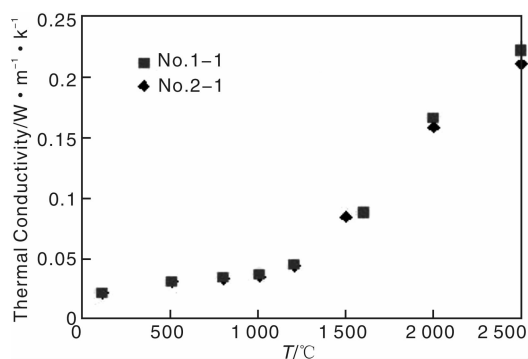


图5 “图3”中两种碳纤维热导率对比结果

Fig. 5 The comparing results of thermal conductivity of two kinds of carbon fiber in “Fig. 3”

由图5可见,在100~2500℃温度范围内,两种碳纤维的热导率均随温度呈单边增大趋势,且无明显差异,其中当温度低于1300℃时,热导率增速较慢,原因为比热容增速相比热扩散率降速大,密度基本不变,因此总乘积为增大的趋势,但增速相对较缓;1300℃以上增速加快,原因为比热容、密度和热扩散率均随温度的升高而增大,三者的乘积表现为热导率快速增大。

3.4 100~2700℃碳结构调整优化

图6为两种碳纤维经历2500℃测试后,再经吹扫、

外围缝隙修补等处理,重新测试获得的100~2700℃热扩散率数据的综合比对结果。图7为选取No.2-1样品,当经历2700℃超高温测试后,再重复进行两次100~2700℃热扩散率测试,3次测试结果的汇总。

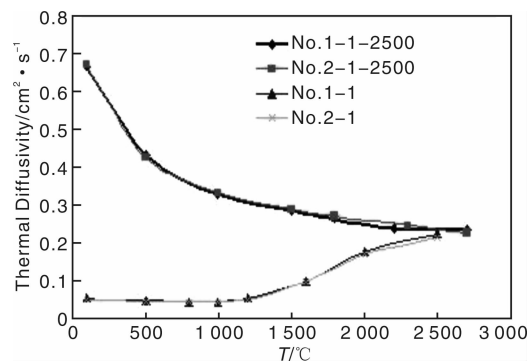


图6 两种碳纤维经历2500℃及之后100~2700℃热扩散率对比结果

Fig. 6 The comparing results of thermal diffusivity of two kinds of carbon fiber from 100℃ to 2700℃ after 2500℃ treatment

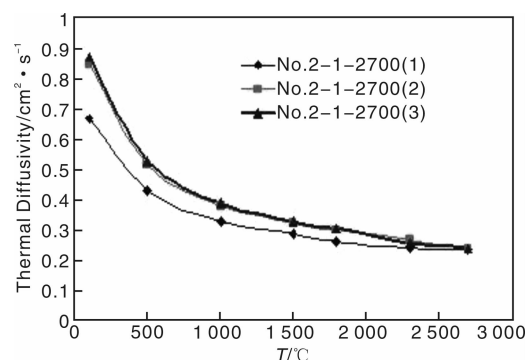


图7 No.2-1样品3次100~2700℃热扩散率重复测试结果

Fig. 7 The repeatability of three thermal diffusivity of No. 2-1 sample from 100℃ to 2700℃

由图6可见,两种碳纤维随温度均表现出相同的演变规律,即当经历2500℃后,热扩散率随温度呈单边下降的趋势,与C/C复合材料和高纯石墨具有相同的规律^[6],并与之前的100~2500℃规律相反,且2500℃还能基本重合。说明碳纤维在经历100~2500℃第一个升温流程后,成分结构均发生显著变化,从碳元素占主导,非碳元素氮、氢及杂质离子、缺陷等共存的初始状态,演变为结构中仅有碳且通过杂质离子气化和缺陷减少等优化过程,已演变为类石墨结构,100℃的热扩散率从初始0.05 cm²/s的量级水平,显著增大至0.7 cm²/s的量级水平。此外,由于2500℃处,两种升温状态下测试结果的重合,进一步说明采用激光脉冲法和图1所示的制样流程,测试

结果具有置信保障。

由图 7 可见,碳纤维的优化调整与处理温度密切相关。当经历 2 500 ℃ 高温后,100 ℃ 的热扩散率从 0.05 cm²/s 的量级水平增大至 0.7 cm²/s 的量级水平,当再经历 2 700 ℃,热扩散率从 0.7 cm²/s 的量级水平增大至 0.9 cm²/s 的量级水平,增幅近 30%,再次重复时结果无明显变化。

图 8 为两种碳纤维经历 100 ~ 2 500 ℃ 及之后 100 ~ 2 700 ℃ 热导率计算结果,计算方法同 3.3。由图可见,热导率随温度单边下降,且 No. 2 样品经历了一次 2 700 ℃ 的高温后,再进行测试时,热导率增大了 30% 以上,在此基础上再进行重复性测试,热导率基本相同,相差不超过 4%,属于激光脉冲法正常测试误差范围,从而进一步说明了该方法可行性及制样流程的合理性。此外,该热导率相比初始状态的热导率增大了约 20 倍。

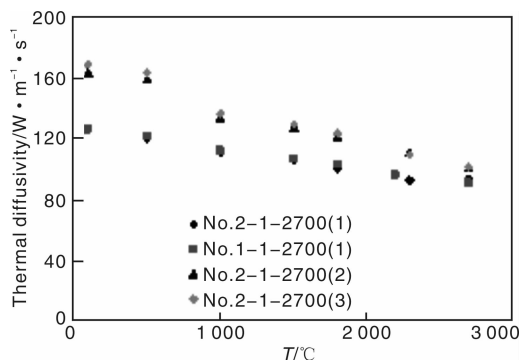


图 8 两种碳纤维经历 2 500 ℃ 处理后 100 ~ 2 700 ℃ 热导率对比结果

Fig. 8 The comparing results of thermal conductivity of two kinds of carbon fiber from 100 ℃ to 2 700 ℃ after 2 500 ℃ treatment

3.5 XRD 表征

图 9 为两种碳纤维在不同温度处理后的 XRD 谱图。由图 9 可以看出,处理温度越高,晶态峰越锐利,且峰尖向左移动,在同等制样和测试条件下,两种碳纤维 2 500 ℃ 处理后,其峰形与 M60J 石墨纤维基本相同(图 10),经全谱拟合计算得到的晶胞参数(表 4)进一步说明,随着处理温度的升高, d_{002} 和 c 轴尺寸逐渐减少,表明有序化程度进一步增大,且 2 500 ℃ 处理后的晶胞参数与 M60J 相当。

碳纤维的热传导机理主要受声子的平均自由程控制,而声子的平均自由程主要受声子对声子的散射、声子与非碳杂质、缺陷等散射共同影响。脱碳前,声子的平均自由程因后者的存在变得较小,因而热导率也小;随着非碳杂质的脱除,缺陷的减少,各种散射减弱,声子振动传热逐渐占主导,声子的平均自由程急速增大,

表 4 XRD 全谱拟合晶胞参数计算结果

Table 4 The crystallographic data with XRD Rietveld method

Samples	Temperature/℃	$d_{002}/10^{-1}$ nm	$a/10^{-1}$ nm	$c/10^{-1}$ nm
No. 1	1 800	3.425 2	2.488 5	6.850
	2 500	3.407 5	2.475 2	6.815 0
	2 700	3.389 5	2.421 3	6.778 9
No. 2	2 500	3.407 9	2.276 8	6.815 8
	2 700	3.389 7	2.323 1	6.779 3
M60J	Original	3.406 9	2.404 1	6.813 8

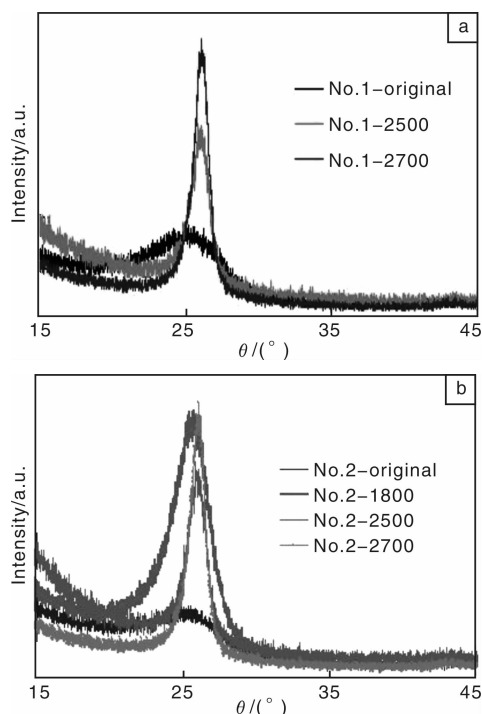


图 9 两种碳纤维经不同温度处理后的 XRD 表征曲线: (a) No. 1 样品, (b) No. 2 样品

Fig. 9 The XRD characterization curve of two kinds of carbon fibers after different treating temperature

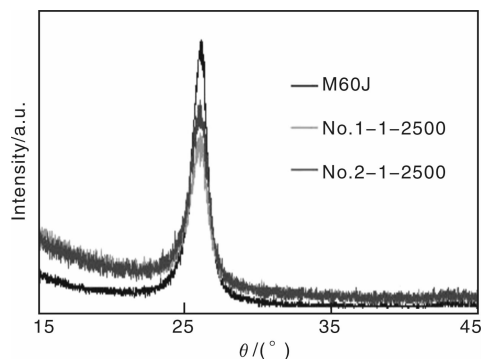


图 10 两种碳纤维经 2 500 ℃ 处理后与 M60J 的 XRD 谱图

Fig. 10 The XRD patterns of M60J and two kinds of carbon fiber after 2 500 ℃ treatment

因而热导率相应增大;碳结构调整优化阶段,声子的平均自由程受碳纤维有序化程度控制,增速减慢,因而热导率增速也减慢。经 2 500 ℃ 处理,碳结构的有序度与 M60 相当,晶格振动接近谐振,热导率显著增大。因而可以说明,碳纤维的热传导机理主要受结构成分和有序度控制。

4 结 论

(1)碳纤维经历不同温度历程,其热传输性能(热扩散率和热导率)随温度演变规律不完全相同。

(2)除浆阶段热扩散率缓慢减小、热导率缓慢增大;1 300 ~ 1 800 ℃ 的脱碳阶段热扩散率和热导率均快速增大。

(3)1 800 ~ 2 500 ℃ 碳结构调整优化阶段,热扩散率和热导率增速相比脱碳阶段增速降低;

(4)经 2 500 ℃ 处理后,再进行 100 ~ 2 700 ℃ 测试,其热扩散和热导率随温度单边下降,变化规律与 C/C 和石墨类材料相同,但数值增大了约 20 倍。

(5)碳纤维经不同温度处理,其结构有序度增强,且经 2 500 ℃ 处理后的晶胞参数与 M60J 相当。

(6)碳纤维的热传导机理主要受结构成分和有序度控制。

致谢 本论文中许多实验工作得到了甄志云,刘亮,马威威,郑斌,孙银洁,黄娜,胡胜泊等同事们的帮助,在此致以衷心的感谢。

参考文献 References

- [1] Wei Jinxian(卫锦先). 碳纤维导热性测试研究[J]. *Journal of Astronautics*(宇航学报), 1988(1): 49-55.
- [2] He Xiaowa(何小瓦), He Fengmei(何凤梅), Wei Jinxian(卫锦先). 薄膜材料和纤维材料热扩散率测量[J]. *Aerospace Material & Technology*(宇航材料工艺), 1997, 37(2): 49-53.
- [3] Heckman R C. Finite Pulse-Time and Heat-Loss Effects in Pulse Thermal Diffusivity Measurements[J]. *J Appl Phys*, 1973, 44(4): 1 455-1 460.
- [4] Wang Xiaoye(王晓叶), Zheng Bin(郑斌), Feng Zhihai(冯志海). X 射线衍射全谱拟合定量分析方法研究[J]. *Aerospace Material & Technology*(宇航材料工艺), 2012, 42(2): 108-110.
- [5] Zheng bin(郑斌), Chen Conghui(陈聪慧), Huang Na(黄娜), et al. 碳纤维表面微观结构的定量化表征方法[J]. *Aerospace Materials & Technology*(宇航材料工艺), 2012, 42(2): 103-107.
- [6] Wei Jinxian(卫锦先). *Aerospace Thermophysics*(航天材料热物性学)[M]. Beijing: China Astronautic House, 1997: 65.

美研制出高性能超级电容材料

据物理学家组织网 2013 年 4 月 16 日(北京时间)报道,美国加州大学洛杉矶分校亨利·萨穆埃利工程与应用科学学院的研究人员,成功研制出一种新的超级电容材料,并证明其能快速地存储和释放能量,有望广泛应用于城市电网、混合动力汽车的再生制动系统等能源传送系统。相关研究成果发表在 4 月 14 日出版的《自然·材料学》杂志上。

由材料科学和工程学教授布鲁斯·杜恩领导的科研团队合成出了一种氧化铌,并证明其拥有稳定的储能能力。这种新材料将被用在“超级电容”内。超级电容是一种兼具锂离子电池的高储能能力和普通电容的快速传送能量的设备。

该论文的主要作者、杜恩的研究生维罗妮卡·奥古斯丁表示:“我们的最新研究正在模糊电池与超级电容之间的界限,最新发现很好地摒弃了电容和电池的不足之处。”电池能有效地存储能量但不能很好地交付能量,因为载离子(离子)通过固体电池材料时移动得很慢;而电容的储能能力一般比较低。

科学家们表示,最新技术有望使设备能快速充满电,这些设备可广泛应用于从移动电子学到工业设备等各方面。例如,使用了超级电容的捕能系统可以为港口上的装载起重机提供能量,减少诸如柴油等碳氢燃料的使用。

杜恩强调,尽管用这种材料制造电极迈出了关键的第一步,但是,为了获得实用的具有高能量密度、能在 1 min 内充满电的设备,未来,我们必须在纳米尺度或超越纳米尺度的工程学领域取得突破。(记者 刘霞)

(来源:中国科技网)