

全谱拟合法研究聚丙烯腈基碳纤维形成过程中晶态结构演变*

张彩红¹⁾³⁾ 盛毅¹⁾³⁾ 田红¹⁾ 徐耀^{1)†} 吕春祥¹⁾ 吴忠华²⁾

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

2)(中国科学院高能物理所同步辐射实验室,北京 100049)

3)(中国科学院研究生院,北京 100049)

(2010年3月24日收到;2010年5月14日收到修改稿)

通过全谱拟合法对碳纤维制备过程中不同阶段纤维的 XRD 谱图进行处理,得到不同阶段纤维的微观结构参数,研究了聚丙烯腈(PAN)基碳纤维制备过程中晶态结构的演变.全谱拟合法基于晶体衍射的严格物理理论,拟合目标为整个衍射谱,并不是个别衍射峰,所得结果具有更高的可信度.研究表明: PAN 原丝中的高分子链沿纤维轴高度取向,表观晶粒尺寸为 6.5 nm 左右;经过预氧化处理,纤维中的有序结构遭到破坏,表观晶粒尺寸锐减.纤维中逐渐形成梯形结构并沿纤维轴取向,从而形成新的有序结构;经过碳化处理后,环状梯形结构转变为碳的层状结构,层状结构沿纤维轴取向形成 X 射线衍射中的衍射域,表现为表观晶粒尺寸.随着碳化温度的提高,层状结构在垂直纤维轴方向的尺寸明显增加,沿纤维轴方向的取向提高,层状结构排列规整度提高.

关键词: 碳纤维, 晶体结构, XRD, 全谱拟合法

PACS: 61.05. cp

1. 引言

聚丙烯腈(PAN)基碳纤维具有高比强度、高比模量、轻量化、耐腐蚀、耐疲劳、可复合等优异性能,碳纤维及其复合材料被广泛应用于航空航天、医疗器械、文体器材、能源材料和土木建筑等领域^[1]. PAN 基碳纤维的性能与其微观结构密切相关,碳纤维的制备主要经历了原丝、预氧丝和碳丝三个主要过程,生产工艺对其微观结构起决定性作用,因此对 PAN 基碳纤维制备过程中微观结构演变的清楚认识是制备高性能碳纤维的关键.

目前,对于碳化过程纤维微观结构的研究较多,而对预氧化阶段的研究则多侧重于不同反应行为的研究^[2-6],对碳纤维制备过程微观结构演变的研究较少.研究碳纤维微观结构较常用的手段有扫描电子显微镜(SEM)、Raman 光谱、X 射线衍射(XRD)和透射电子显微镜(TEM)^[7-9].其中 XRD 是研究微观结构最常用也是最有效的方法,国内外

许多专家学者都致力于这方面的研究^[10-12]. Oskar 等^[13-15]通过同步辐射 XRD 研究碳纤维的皮-芯结构和强度的韦氏分布,对皮-芯的微观结构与拉伸强度的关系有了较为深刻的认识.王浩静等^[16]用 XRD 研究 T300 经过不同石墨化温度处理后石墨微晶取向性的变化,发现即使石墨化温度高达 3000℃,碳纤维的石墨化度依然不高.陈娟等^[17]利用 XRD 和 TEM 对比研究国产碳纤维和日本碳纤维的微观结构,发现提高石墨层的取向度和堆叠程度是获得高性能碳纤维的必要条件.李向山等^[18,19]通过 XRD 研究碳纤维物相组成,认为碳纤维是由乱层石墨和单层石墨构成的两相结构.以上这些进展所呈现的物理图像彼此之间存在很多不符合甚至矛盾的地方,不能给人以清晰的结论,因此关于碳纤维形成过程中微观结构演变的研究远未结束.

1967 年 Rietveld^[20]提出了处理 XRD 数据的有效手段——Rietveld 全谱拟合,全谱拟合是在标准的晶体结构模型与结构参数的基础上,结合某种峰形函数计算衍射谱,使得计算谱与实验谱相符合.

* 国家自然科学基金(批准号:10835008)资助的课题.

† 通讯联系人. E-mail: xuyao@sxicc.ac.cn

全谱拟合用衍射谱中各 2θ 处的实测衍射强度代替积分衍射强度,使得所处理的数据量大大增加,保证了数据处理的精确度.遗憾的是,该方法尚未运用于碳纤维的结构研究.因此,本文尝试用全谱拟合法处理不同阶段纤维的 XRD 谱图,克服了以前采取单个衍射峰计算结构参数的缺陷,得到不同阶段纤维的微观结构参数,研究碳纤维制备过程中微观结构的演变.

2. 全谱拟合理论^[20,21]

全谱拟合以一个晶体结构模型为基础,利用它的各种晶体结构参数与峰形参数计算高精度的衍射谱,在计算过程中不断修正结构模型、结构参数和峰形参数,以使计算谱与实验谱的差最小.它是用衍射谱上各 2θ 处的实测衍射强度 Y 代替衍射线的积分强度 I 来进行精修的.全谱拟合所涉及的理论可以简单表述如下.

利用公式

$$\frac{1}{d^2} = \frac{1}{v^2} [H^2 b^2 c^2 \sin^2 \alpha + K^2 a^2 c^2 \sin^2 \beta + L^2 a^2 b^2 \sin^2 \gamma + 2HKabc^2 (\cos \alpha \cos \beta - \cos \gamma) + 2KLa^2 bc (\cos \beta \cos \gamma - \cos \alpha) + 2HLab^2 c (\cos \gamma \cos \alpha - \cos \beta)] \quad (1)$$

计算出与不同晶面 (hkl) 对应的一组 d 值,再通过布拉格公式 ($2d \sin \theta = n\lambda$) 计算出各衍射峰的位置 (2θ) _{k} . (1) 式中, $v = abc(1 + 2\cos \alpha \cos \beta \cos \gamma - \cos^2 \alpha - \cos^2 \beta - \cos^2 \gamma)^{1/2}$. 下标 k 为衍射指数 (hkl) 的缩写,代表某个衍射,以下也是. a, b, c 为构成晶胞的三条棱的单位矢量, α, β, γ 为晶胞三条棱的夹角.

从设定的结构模型的原子位置、原子散射因子等出发,利用公式

$$F_k = \sum_{j=1}^n f_j \cos 2\pi (Hx_j + Ky_j + Lz_j) + i \sum_{j=1}^n f_j \sin 2\pi (Hx_j + Ky_j + Lz_j), \quad (2)$$

$$I_k = SM_k L_k |F_k|^2, \quad (3)$$

计算出各 (hkl) 衍射的结构因子 F_k 和积分强度 I_k . 每个衍射峰均有一定的形状和宽度,可以用函数来模拟,设定面积归一化的峰形函数为 G_k . 衍射峰上某测量点 (2θ) _{j} 处的实测强度 Y_{jk} 表示为 $Y_{jk} = G_{jk} I_k$. 计算各处的 Y_{jk} , 就得到了 k 衍射的强度分布. (2), (3) 式中, $f_j, (x_j, y_j, z_j)$ 分别为结构模型中原子的散

射因子和原子在晶胞中的坐标. M_k, L_k 及 $|F_k|$ 分别为衍射线 k 的多重因子、洛伦兹因子及包括温度因子的结构振幅. S 为比例因子,包括 (3) 式中的常数 (π, e, λ 等).

衍射谱是衍射峰强度分布的叠加,因此衍射谱上 (2θ) _{j} 处的实测强度为

$$Y_{j0} = Y_{j0} + \sum_k Y_{jk}, \quad (4)$$

式中, Y_{j0} 为本底强度,下标 0 表示实测值.

根据晶体结构模型及峰形函数,按照 (4) 式计算衍射谱上的衍射强度 Y_{jc} (下标 c 表示计算值). 用非线性最小二乘法使 Y_{jc} 拟合实测的具有高准确度的数字衍射谱上的各 Y_{j0} , 使得下式中的 M 最小,

$$M = \sum_j W_j (Y_{j0} - Y_{jc})^2, \quad (5)$$

式中, $W_j = 1/Y_j$ 为基于计数统计的权重因子.

谱线精修中参数的调整是否合适可以通过判别因子 R 判断. 常用的 R 因子有下列几种:

$$R_{WP} = \left[\frac{\sum W_j (Y_{j0} - Y_{jc})^2}{\sum W_j Y_{j0}^2} \right]^{1/2}, \quad (6)$$

$$R_B = R_I = \frac{\sum |I_{k0} - I_{kc}|}{\sum I_{k0}}, \quad (7)$$

$$R_F = \frac{\sum_k \left| \sqrt{I_{k0}} - \sqrt{I_{kc}} \right|}{\sum_k I_{k0}}, \quad (8)$$

$$\text{GofF} = \frac{\sum W_j (Y_{j0} - Y_{jc})^2}{(N - P)}, \quad (9)$$

式中, N 为衍射谱上数据点的数目, P 为拟合中被精修的参数数目. 其中 R_{WP} 和 GofF (Goodness of Fitting) 两个因子是根据 Y_0 和 Y_c 计算的,反映的是计算值与实测值之间的差别,二者本质一样,可以用 R_{WP} 指示精修方向. 而 R_B 和 R_F 由衍射峰的积分强度计算, I_{kc} 依据结构参数计算得到,所以可以用 R_B 和 R_F 判断结构模型是否正确.

使用全谱拟合法需要注意的是,当被测样品中含有两种以上晶体结构,而且有的晶体含量很少致使衍射信号弱,较弱的衍射信号就可能被强衍射峰所覆盖,致使拟合时所选取的晶体结构种类少于实际的晶体结构种类,导致结果产生偏差. 实验时应当仔细核对所选晶体结构模型、尽力避免漏选晶体结构,可以通过延长数据采集时间增加信噪比,从而尽可能让所有晶体结构的衍射信息展现出来.

3. 实 验

3.1. 实验材料

自制 3 K 聚丙烯腈 (PAN) 原丝、不同阶段预氧

化纤维(预氧化温度分别为 170°C, 190°C, 210°C, 230°C, 250°C, 270°C)、低温碳纤维(750°C)和高温碳纤维(1360°C)。

3.2. XRD 分析

将纤维用玛瑙研钵研磨,制成粉末样品,采用 Thermo 公司的 ART-XRAY 型多晶 X 射线衍射仪对样品进行 XRD 测定,测定条件: CuK α 辐射($\lambda = 0.15418$ nm),功率 40 kV \times 40 mA,衍射线采用 Li-Si 固体探测器接受衍射信号,采取阶梯扫描方式,步长 0.02°,计数时间为 1 s/step。

3.3. TEM 分析

将适量的碳纤维与无水乙醇放入玛瑙研钵中充分研磨,然后把碳纤维粉末放入盛有少量无水乙醇的小烧杯中,超声波振荡分散,用微栅捞取试样并放置于洁净的环境中挥发掉溶剂。TEM 的测定在型号为 JEM-2010FEF 的场发射能量过滤透射电子显微镜上进行,加速电压为 200 keV。

4. 结果与讨论

4.1. 传统 XRD 处理方法分析

对于碳纤维 XRD 谱图处理,最常用是通过谢乐公式计算晶粒尺寸。谢乐公式是关于微小晶粒造成谱线增宽的历史性成果,由 Scherrer 在 1918 年提出^[21]:

$$L = \frac{K\lambda}{\beta \cos\theta}, \quad (10)$$

式中, L 为垂直于反射面方向的晶粒尺寸, θ 为布拉格角, K 是一个接近 1 的常数,与晶粒形状 L 和 β 的定义有关,如果 β 为衍射峰形的积分宽度,则 K 为 1,如果 β 为半峰宽,则 K 约为 0.9。

对于无序层状结构,Warren 等^[22]指出其会产生两类反射,即通常的结晶型反射和二维漫散射。结晶型的反射将是(00 l)型,而二维漫散射的指数将是 hk 型,观察不到一般的 hkl 型。利用谢乐方程时,外形因子 K 需要有与其相称的数值。通过大量实验修正无序层状结构的外形因子 K 为 1.84。近年来在碳的一些反射上所做的理论工作中,得出碳的外形因子平均值为 1.96 ± 0.06 ^[23]。

碳纤维是一种结构特殊的炭材料,其内部存在排布不规则的类石墨结构的碳层,此类碳层沿纤维

轴方向取向排列,在垂直纤维轴方向排列存在扭曲折叠。应用谢乐公式时只能根据单个衍射峰求取相应数据,对于交叠的衍射峰需要进行准确的分峰操作,而且应用谢乐公式时如果没有考虑仪器宽化、晶格畸变、微观应力等对衍射峰造成的宽化,将造成计算的晶粒尺寸数值偏小,准确度低,所以我们采取全谱拟合法对 XRD 谱图处理,大大提高了数据处理的精确度。全谱拟合处理通过 Maud 软件进行, Maud 软件是 Luca Lutterotti 等建立在全谱拟合法之上研发的 XRD 谱图专业处理软件。

4.2. 预氧化阶段纤维微观结构演变

图 1 为 PAN 原丝和不同阶段预氧化纤维的 XRD 谱图。从图中可以看出, PAN 原丝在 $2\theta = 16.9^\circ$ 有较强的衍射峰,为正交晶系结构的(200)衍射。在 $2\theta = 29.5^\circ$ 处的衍射峰,为正交晶系结构的(201)衍射^[5]。 $2\theta = 22^\circ - 25^\circ$ 为原丝中以非离散形式存在的无序相的漫散射^[4]。不同阶段预氧化纤维均存在两种结构的衍射,分别为 PAN 原丝结构($2\theta = 16.9^\circ$)和梯形高分子结构($2\theta = 25.4^\circ$)。随着预氧化的进行, $2\theta = 29.5^\circ$ 的弱衍射峰首先消失,而 $2\theta = 16.9^\circ$ 的衍射峰强度逐渐降低,在 $2\theta = 25.4^\circ$ 形成新的衍射峰。说明 PAN 原丝结构逐渐被破坏,但是原丝中 PAN 高分子链侧向有序结构($2\theta = 16.9^\circ$)还保留在预氧化纤维中。随着预氧化过程中环化和交联反应的进行,纤维中的 PAN 高分子链逐渐转变为环状梯形结构,由于 PAN 原丝中的高分子链沿纤维轴高度取向,即使经历预氧化处理也不能完全转变为杂乱的状态,此外,在预氧化过程中,外界牵伸作用使得纤维内部的高分子结构沿纤维轴取向,所以预氧化过程中形成的环状梯形结构仍旧表现为取向有序^[3],此种有序结构区别于晶体的长程有序,不会

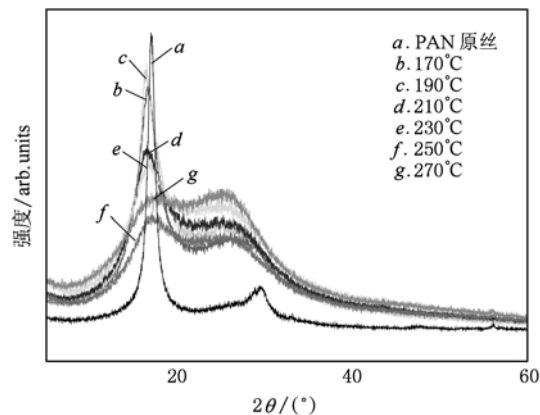


图 1 PAN 原丝与不同阶段预氧化纤维的 XRD 谱图

形成真正的晶区,在 XRD 谱图中表现为强度较高的宽衍射峰.对比预氧化纤维的及碳纤维的 XRD 谱图,发现与氧化纤维中环状梯形结构形成的衍射与碳纤维中的(002)衍射类似,环状梯形结构是碳纤维中碳的层状结构形成的基础^[24].

由于预氧化过程中 PAN 原丝的有序区逐渐遭到破坏^[25],纤维中结构逐渐演变,所以尝试用 PAN 原丝的结构模型对预氧化纤维进行结构修正.以正交晶系的 PAN 晶体结构为最初的结构模型,结构参数为:空间群为 $Pnma$; $a = 7.474 \text{ \AA}$, $b = 6.592 \text{ \AA}$, $c = 6.965 \text{ \AA}$, $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$.通过修正标准样 Al_2O_3 的衍射谱,应用 Caglioti PV 函数(Gaussian 函数和 Lorentzian 函数的线性组合)对仪器宽化进行校正.图 2 为 PAN 原丝及部分预氧化纤维的全谱拟合结果,如图所示,上部为实验谱与计算谱,其中实线为计算谱,点线为实测谱.中间部分为全谱拟合所用的晶体结构模型,最下面为计算谱与实验谱之差.从拟合结果看出,应用 PAN 原丝的结构模型可以较好地拟合 PAN 原丝和预氧化纤维的 XRD 谱图,毕竟在纤维的预氧化阶段,纤维的微观结构发生了系列转变,各个衍射峰也发生了相应变化.

表 1 为通过全谱拟合得到的 PAN 原丝及不同预氧化阶段纤维的微观结构参数.从表中可以看出, R_{wp} 数值在 7—9 之间略有波动,指示了很好的精修方向. GofF 数值均介于 1—2,表示出非常高的拟合精确度.拟合也同时修正了初始结构模型的结构

参数,纤维经历第一阶段的预氧化反应后,晶胞参数发生了突变, a, b 较 PAN 原丝有一定程度增大, c 几乎增加为原来的两倍,而晶粒尺寸减小了一半.随着预氧化反应的继续进行,晶胞参数与表观晶粒尺寸没有较大变化,只在小范围内波动.考虑其原因,预氧化处理破坏了 PAN 原丝中高分子链的有序结构,使得有序区减少,表现为表观晶粒尺寸的锐减,随着预氧化的不断进行, PAN 链不断发生环化及交联反应,逐渐形成环状的梯形结构^[25],由于 PAN 分子链在纤维中呈高度取向分布,而且预氧化过程一直存在的外加牵伸作用,梯形高分子结构并不是无规排列,而是沿纤维轴取向.随着梯形结构的不断形成及取向,纤维中重新形成了取向有序结构,在 XRD 谱图中形成较强的驼状峰.虽然纤维中 PAN 分子链的有序结构逐渐减小,但由于梯形高分子结构形成的有序区对衍射的贡献不断增加,表观晶粒尺寸基本不变.预氧化过程中,纤维内部 PAN 大分子的堆垛状态由原丝的完全折叠形转变为氧化丝的折叠形和梯形混合,但这种转变是渐进和不完整的,驼状峰的出现说明折叠形堆垛正在解体,但梯形堆垛尚不足以构成新的晶体结构,应该没有被掩盖的新晶体结构的弱衍射峰,峰宽化主要是由于折叠形堆垛的部分解体.因此,虽然晶胞参数发生了很大变化,但套用原丝模型来拟合预氧化丝基本还是可行的,从表 1 中 GofF 数值就可以确认这一点.

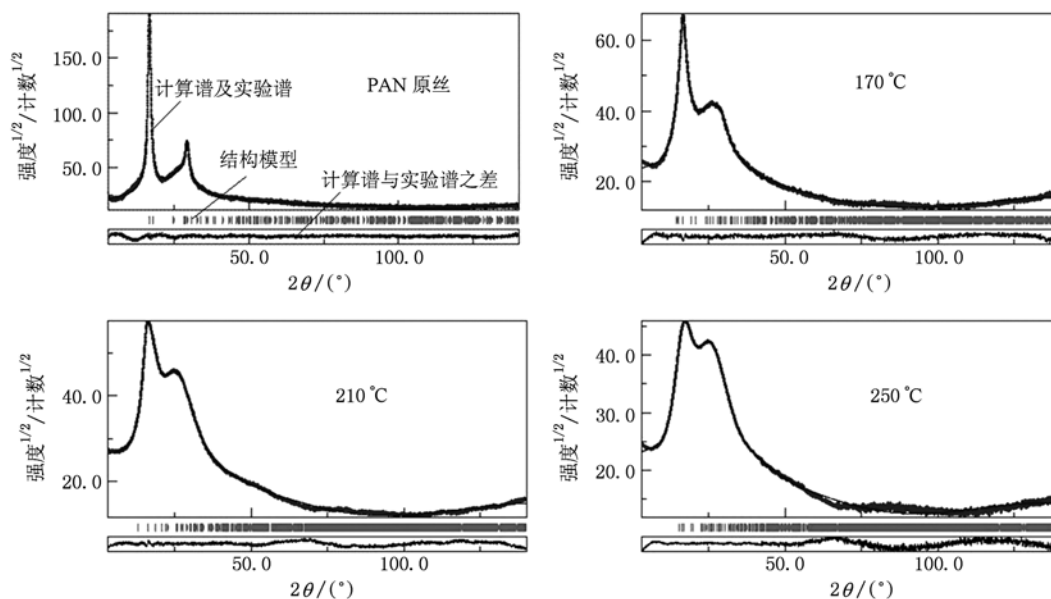


图 2 PAN 原丝和部分预氧化纤维的全谱拟合结果

表1 PAN原丝及预氧化纤维的微观结构参数

| 样品 | $a/\text{\AA}$ | $b/\text{\AA}$ | $c/\text{\AA}$ | 晶粒尺寸*/nm | 微应变 | R_{WP} | Goff |
|-------|----------------|----------------|----------------|----------|--------|----------|------|
| PAN原丝 | 6.4542 | 6.0269 | 7.3248 | 6.3419 | 0.0811 | 7.97 | 1.45 |
| 170℃ | 7.4332 | 6.4944 | 13.5429 | 2.7544 | 0.0965 | 7.51 | 1.40 |
| 190℃ | 8.2507 | 7.4077 | 15.6959 | 2.6888 | 0.0705 | 8.02 | 1.48 |
| 210℃ | 7.6919 | 7.6620 | 19.0162 | 2.6531 | 0.0829 | 8.55 | 1.52 |
| 230℃ | 9.9771 | 7.9134 | 15.4866 | 2.5999 | 0.0837 | 8.96 | 1.57 |
| 250℃ | 9.1555 | 8.5797 | 15.7396 | 2.7967 | 0.0846 | 8.63 | 1.61 |
| 270℃ | 7.4332 | 6.4944 | 13.5429 | 2.7545 | 0.0964 | 7.89 | 1.68 |

* 此处晶粒尺寸为各个方向表观晶粒尺寸的平均值,下同.

材料在制备过程中,由于受到外界的力、电、热、磁等不同条件的影响材料中的各晶粒就会沿着某些方向排列,呈现出或多或少的统计不均匀分布,这种现象即为择优取向.这种组织结构类似于天然材料的纹理,所以称之为织构.织构的强弱及散漫程度可以通过极图表示^[26].图3为PAN原丝及部分预氧化纤维的(200)面和(201)面的织构信息.从图中可以看出,PAN原丝在经历预氧化处理后(200)面的密度分布更加不均匀,最大密度值与最小密度值相差很大,这是由于纤维中高分子链逐渐向环状梯形结构逐渐转变引起的.但即使微观结构发生巨大变化,由于PAN原丝中的高度取向及牵

伸作用,形成的梯形结构宏观上的排列遗传了PAN原丝的取向特点.所以,虽然经过了各种不同的反应,PAN原丝的结构特点仍然影响纤维的结构,因此高性能PAN原丝的结构是碳纤维结构形成好坏的关键.

4.3. 碳化阶段纤维微观结构的演变

图4为低温碳化和高温碳纤维的XRD谱图,图中右上角为 $2\theta = 35^\circ - 60^\circ$ 的放大图.从图4可以看出,两种碳纤维都在 $2\theta = 25.35^\circ, 2\theta = 43.5^\circ$ 和 $2\theta = 53^\circ$ 左右有衍射峰,分别为石墨结构的(002)衍射峰、(100)衍射峰和(004)衍射峰.高温碳纤维在 $2\theta = 80^\circ$ 左右有个强度很低的衍射峰,为(11)衍射峰.(002)衍射是由石墨层堆叠产生的,两种纤维的(002)衍射峰均比较宽,而且呈现不对称的峰形,说明两种碳纤维中的石墨层沿 c 轴呈现乱层堆叠,存在严重的晶格畸变.两种纤维的(100)衍射峰和(004)衍射峰强度低,两峰存在严重的宽化和交叠,也说明了碳纤维中类石墨的层状结构乱层堆叠.衍射谱中缺失高角度晶面的衍射峰(hkl ($l > 0$)),反应出碳纤维中类石墨的层状结构只在层面有序,未形成三维的有序结构^[2].经过碳化处理后,纤维中的非碳元素基本消失,梯形结构转化为层状的碳结构,由于制备过程中的牵伸使得层状结构沿纤维轴取向,但是没有经过石墨化处理的碳纤维中的碳层在垂直于纤维轴方向上的排列不规整,小尺寸碳层或碳链需要经过更高温度的处理才能形成一定尺寸的石墨片层,所以碳纤维中较小碳层及碳链的存在使三维有序结构不能形成^[1,17].对比图4中两种纤维的衍射谱,碳纤维经过高温碳化后衍射峰变得尖锐,强度也有了很大增加,特别是 $2\theta = 40^\circ - 60^\circ$ 之间的峰与低温碳化相比有明显的不同,(004)衍射峰变得更加明显.这是因为碳化温度升高以后,

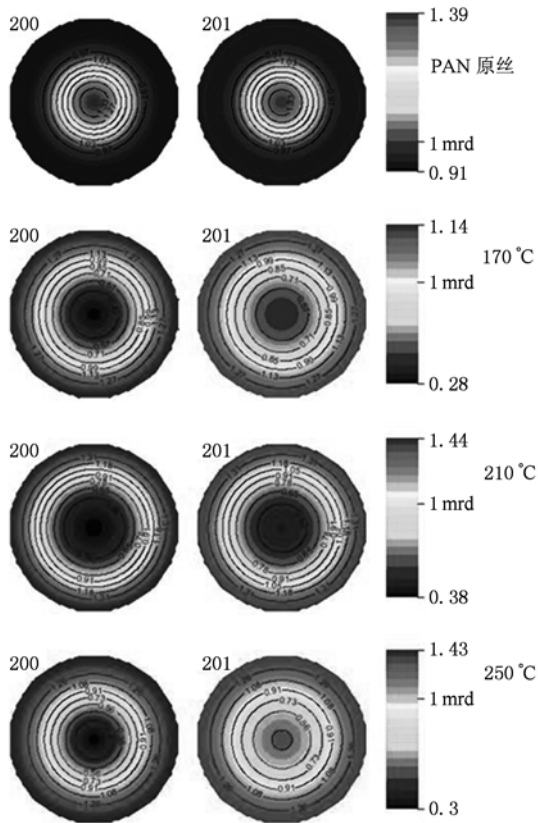


图3 PAN原丝和预氧化纤维的织构图

碳纤维中的类石墨层状结构变得更加致密及有序化,石墨层间距减小,小分子的脱除使得小的碳层和碳链结合成大的层状结构,类石墨结构的尺寸增加.

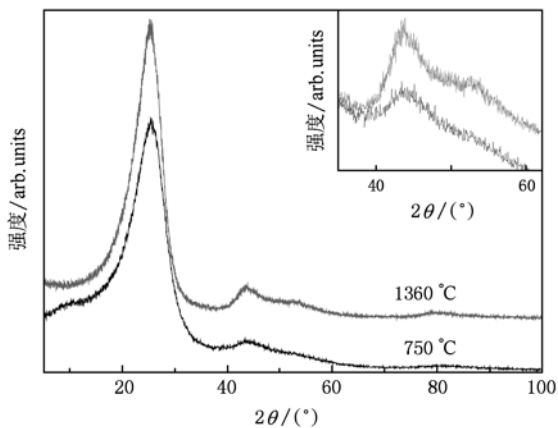


图4 低温碳化和高温碳化纤维的XRD图

从图4中的放大部分可以看出,(100)衍射峰和(004)衍射峰存在严重的交叠,而且峰的强度很低,如果不能实现有效的分峰,则不能准确判断峰位置和半峰宽,如果用谢乐公式计算晶粒尺寸,不能对交叠的峰进行分峰处理,类石墨层状结构的乱层堆叠产生的严重晶格畸变对峰的展宽不能消除,致使晶粒尺寸计算结果偏小.因此,本文以六方石墨晶体为原始结构模型,晶胞参数为: $a, b = 2.460 \text{ \AA}, c = 6.704 \text{ \AA}, \alpha = \beta = 120^\circ, \gamma = 90^\circ$.对仪器宽化的校正采取与4.2相同方法.利用Maud软件

对碳纤维的XRD图谱进行全谱拟合分析,拟合结果如图5所示.从图上看计算出计算谱与实验谱之间的差别很小,拟合结果很好.

经Maud软件对结构模型精修后得到两种碳纤维的微观结构参数如表2所示,所选取石墨晶体的微观结构参数为: $a, b = 2.460 \text{ \AA}, c = 6.704 \text{ \AA}, d_{002} = 3.354 \text{ \AA}$,从表2中可以看出, R_{WP} 和GofF数值均指示很好的拟合结果,相比氧化丝的拟合结果,碳纤维的结构更接近所选晶体模型.两种碳纤维中类石墨结构的微观结构参数与石墨晶体的微观结构参数相比: a, b 减小; c 和 d_{002} 增大,计算出碳纤维中的类石墨结构的微观应力较大.全谱拟合得到的微晶尺寸比文献报道中用谢乐公式计算的结果偏大^[8,27].表2结果显示,碳化温度升高, c 有所减小,(002)面的层间距 d_{002} 由 3.6365 \AA 减小至 3.5345 \AA ,同时微观应力减小, L_{100}/L_{002} 减小,表观晶粒尺寸增大.以上说明纤维碳化后形成的层状结构较小,且层间排列不规整,层面存在严重的扭曲交错,亦即存在严重的晶格畸变.碳化温度提高,纤维中类石墨层状结构尺寸增大,在垂直纤维轴方向的排列更加规整,层间距减小,但与石墨晶体的层间距差别依然很大,仍为严重的湍层结构.层状结构沿纤维轴方向的取向度提高,层面间排列更紧密,致使微观应力减小.通过 L_{100}/L_{002} 减小可以看出,碳化温度提高对层状结构在垂直纤维轴方向的尺寸影响更大,高温碳化使沿垂直于纤维轴方向的堆叠层数增加.

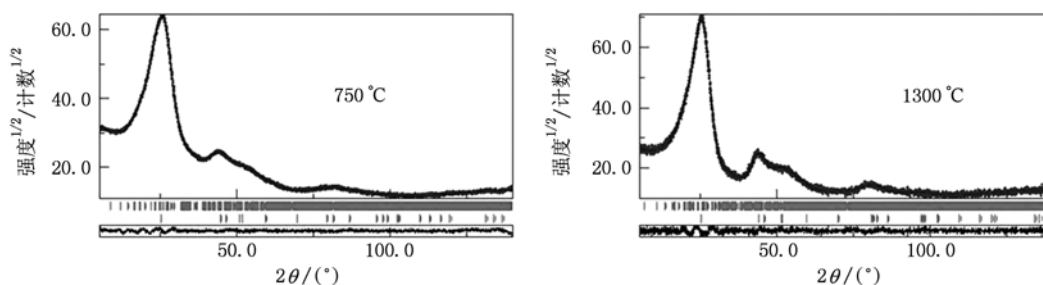


图5 不同碳化温度下碳纤维的全谱拟合结果

表2 低温碳化和高温碳化纤维的微观结构参数

| 样品 | $a, b/\text{\AA}$ | $c/\text{\AA}$ | $d_{002}/\text{\AA}$ | 晶粒尺寸/nm | L_{100}/L_{002}^* | 微应变 | R_{WP} | GofF |
|---------|-------------------|----------------|----------------------|---------|---------------------|--------|----------|------|
| 750 °C | 2.3728 | 7.2730 | 3.6365 | 7.0127 | 1.06 | 0.0768 | 5.65 | 1.17 |
| 1360 °C | 2.3734 | 7.0689 | 3.5345 | 9.7827 | 0.94 | 0.0486 | 5.96 | 1.13 |

* [100]方向与[002]方向表观晶粒尺寸的比值.

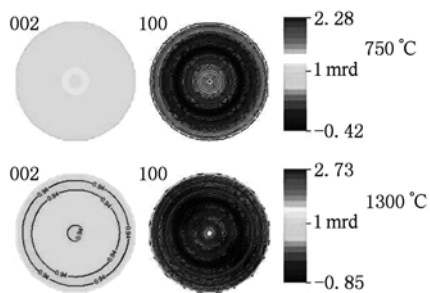


图6 低温碳化和高温碳化纤维的织构图

碳纤维在制备过程中受到力的牵伸作用,碳的层状结构沿纤维轴取向,图6为两种碳纤维中类石墨晶体在(002)和(100)面的织构图.从图6可以看出,碳纤维中的织构呈现轴对称,(002)面的织构强度弱,而(100)面的织构强度高.这是因为碳纤维中的层状结构沿纤维轴方向取向,但是在垂直于纤维轴的方向,层面的堆垛只在小尺寸范围内有序,层面存在交错扭曲等现象.(100)面呈现较强的织构,但是在有序的织构中存在一定的紊乱的状态,表明碳纤维中存在无序的碳结构,而且层状结构未能完全沿纤维轴取向.从图6可以观察到碳化温度提高,

(002)面的织构增强,充分说明,经过高温碳化后碳纤维中层状结构沿垂直纤维轴方向的排列更加规整.

4.4. 碳纤维的 TEM 分析

为了获得碳纤维微观结构更加直观的信息,对低温碳化和高温碳化纤维进行了 TEM 的观察.图7为两种纤维轴向的 TEM 照片.从 TEM 照片中可以看出,低温碳化纤维内部呈现有规律的取向,但不是规则的石墨层状结构,而且不能区分有序区和无序区.高温碳化纤维内部有取向的结构排列更加趋于规整,可以观察到接近层状排列的条纹,而且有序区与无序区的界限更为清晰.从高温碳化纤维的 TEM 可以看出,层状结构在很小的范围内是平直的,沿垂直层面方向的堆垛则没有规则,存在大量扭曲及折叠,表现为严重的湍层结构,这与 XRD 全谱拟合得到的 $d_{(002)}$ 和微观应力较大及织构信息相符合.从 TEM 照片中观察不到石墨微晶的存在,纤维内部结构表现为广延的错叠堆垛,高度取向的堆垛结构的大小在 XRD 分析中表现为表观晶粒尺寸^[9].

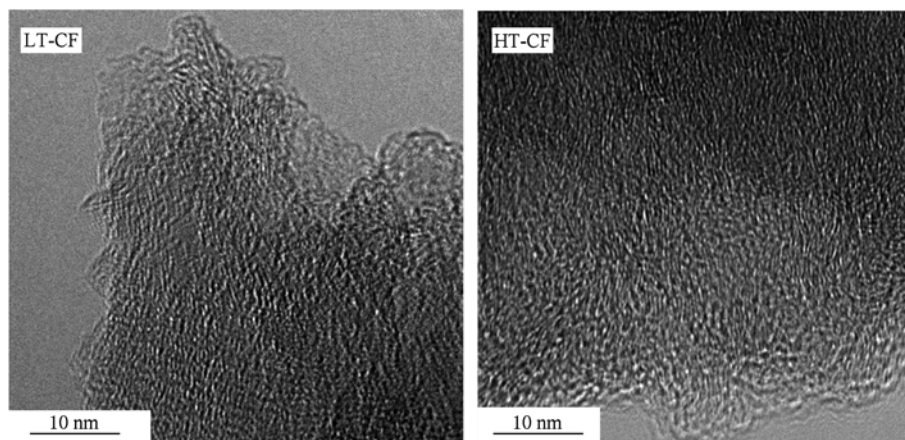


图7 不同碳化温度纤维轴向的 TEM 照片

5. 结 论

通过全谱拟合处理不同阶段纤维的 XRD 谱图,得到了不同阶段纤维内部的微观结构信息,包括表观晶粒尺寸、微观应力、织构信息等等.分析不同阶段纤维微观结构信息,初步探讨了碳纤维制备过程中的结构演变规律:预氧化处理破坏了 PAN 原丝中

的晶态结构,形成了环状的梯形结构,由于原丝高度取向及外界的牵伸作用,梯形结构沿纤维轴取向形成取向有序结构.经过碳化处理后纤维中的梯形结构转变为碳的层状结构,XRD 及 TEM 均表明,碳纤维内部为广延的乱层结构的堆叠,只在很小的范围内有序,不存在石墨微晶,重新认识了碳纤维的微观结构,对于前人所提出的各种结构模型如条带模型^[28]、微晶模型^[29]需要进一步的认识和考证.对

纤维的全谱拟合采用的结构模型还不够成熟,不能较好的处理被掩盖以及衍射强度较小的衍射峰,得到的结果有一定的偏差,但是全谱拟合法研究纤

维的微观结构为碳纤维的微观结构提供了很好的发展方向.

- [1] He F 2004 *Carbon fibers and applied technology* (Beijing: Chemical Industry Press) (in Chinese) [贺福 2004 碳纤维及其应用技术(北京:化学工业出版社)]
- [2] Dalton S, Heatley F, Budd P M 1999 *Polymer* **40** 5531
- [3] Wang P H, Liu J, Yue Z R, Li R Y 1992 *Carbon* **30** 113
- [4] Bohn C R, Schaefer J R, Sratton W O 1961 *J. Polym. Sci.* **55** 531
- [5] Ko T H, Lin C H 1989 *J. Appl. Polym. Sci.* **37** 553
- [6] Lü C X, Wu G P, Lü Y G, Li K X, Li Y H, Liang X Y, He F, Ling L C 2003 *New Carbon Materials* **18** 186 (in Chinese) [吕春祥、吴刚平、吕永根、李开喜、李永红、梁晓悻、贺福、凌立成 2003 新型炭材料 **18** 186]
- [7] Johnson D J 1980 *Phil. Trans. R. Soc. Lond. A* **294** 443
- [8] Zickler G A, Smarsly B, Gierlinger N, Herwig P, Oskar P 2006 *Carbon* **44** 3239
- [9] Perret R, Ruland W 1970 *J. Appl. Cryst.* **3** 525
- [10] Yang Y, Hou J G, Yu W H 1990 *Acta Phys. Sin.* **39** 561 (in Chinese) [杨原、侯建国、俞文海 1990 物理学报 **39** 561]
- [11] Wu X M, Wu Q C, Sui Y F 1992 *Acta Phys. Sin.* **41** 1132 (in Chinese) [吴雪梅、邱钦崇、隋毅峰 1992 物理学报 **41** 1132]
- [12] Chen Z J, Wang W, Cai Q, Chen X, Wu Z H, Li R P, Che C Q, Pan W 2008 *Acta Phys. Sin.* **57** 5793 (in Chinese) [陈中军、王维、蔡泉、陈兴、吴忠华、李蓉萍、车传强、潘伟 2008 物理学报 **57** 5793]
- [13] Dieter L, Oskar P, Rennhofer H, Martin M, Herwig P 2007 *Carbon* **45** 2801
- [14] Oskar P, Dieter L, Herwig P 2002 *Carbon* **40** 551
- [15] Oskar P, Dieter L, Martin M, Lichtenegger H, Peterlik H 2001 *J. Appl. Cryst.* **34** 473
- [16] Li D F, Wang H J, Xue L B, Wang X K 2006 *Chemical Industry and Engineering Progress* **25** 1101 (in Chinese) [李东风、王浩静、薛林兵、王心葵 2006 化工进展 **25** 1101]
- [17] Chen J, Wang C g, Ding H Y, Ge G Y, Cai X J 2006 *Science & Technology in Chemical Industry* **14** 9 (in Chinese) [陈娟、王成国、丁海燕、葛易一、蔡相军 2006 化工科技 **14** 9]
- [18] Li X S, Wang W Y, Fan X P, Zhu Y X 1995 *Carbon Technicals* **2** 11 (in Chinese) [李向山、王文宇、樊希平、朱永萱 1995 炭素技术 **2** 11]
- [19] Li X S, Hua Z, Wang W Y, Zhang R L 1997 *New Carbon Materials* **12** 1 (in Chinese) [李向山、华中、王文宇、张瑞林 1997 新型碳材料 **12** 1]
- [20] Ma L D 1996 *Progress in Physics* **16** 251 (in Chinese) [马礼敦 1996 物理学进展 **16** 251]
- [21] Ma L D 2004 *Modern polycrystalline X-ray diffraction-Experimental technology and data analysis* (Beijing: Chemical Industry Press) (in Chinese) [马礼敦 2004 近代 X 射线多晶体衍射-实验技术与数据分析(北京:化学工业出版社)]
- [22] Warren B E, Bodenstern P 1965 *Acta Cryst.* **18** 282
- [23] Klug H P, Alexander L E 1986 *X-Ray diffraction procedures for polycrystalline and amorphous materials* (Beijing: Metallurgical Industry Press) p442 (in Chinese) [克鲁格 H P、亚历山大 L E 著、盛世雄译 1986 X 射线衍射技术(多晶体和非晶质材料)(北京:冶金工业出版社)第 442 页]
- [24] Ko T H, Phaichit C, Ting H Y, Lin C H 1989 *J. Appl. Polym. Sci.* **37** 541
- [25] Zhang L Z, Lü C X, Lü Y G, Wu G P, He F 2005 *New Carbon Materials* **20** 144 (in Chinese) [张利珍、吕春祥、吕永根、吴刚平、贺福 2005 新型炭材料 **20** 144]
- [26] Qiu L, Hu Y H 1999 (Metallurgical Industry Press) (in Chinese) [丘利、胡玉和 1999 (冶金工业出版社)]
- [27] Li D F, Wang H J, He F, Wang X K 2007 *New Carbon Materials* **22** 59 (in Chinese) [李东风、王浩静、贺福、王心葵 2007 新型炭材料 **22** 59]
- [28] Perret R, Ruland W 1970 *J. Appl. Cryst.* **3** 525
- [29] Ji M X, Wang C G 2005 *Materials Review* **21** 111 (in Chinese) [季敏霞、王成国 2005 材料导报 **21** 111]

The evolution of crystalline structure in the preparation of PAN-based carbon fibers studied by whole powder pattern fitting*

Zhang Cai-Hong¹⁾³⁾ Sheng Yi¹⁾³⁾ Tian Hong¹⁾ Xu Yao^{1)†} Lü Chun-Xiang¹⁾ Wu Zhong-Hua²⁾

1) (Key Laboratory of carbon Materials, Institute of Coal Chemistry, Chinese Academy of Sciences, Taiyuan 030001, China)

2) (Laboratory of Synchrotron Radiation, Institute of High Energy Physics, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100049, China)

3) (Graduate School of Chinese Academy of Sciences, Beijing 100049, China)

(Received 24 March 2010; revised manuscript received 14 May 2010)

Abstract

Based on the Rietveld theory and Maud software, the evolution of crystalline structure of PAN-based carbon fibers was studied by investigating the different stages in the preparation of carbon fibers. The microstructure parameters of PAN fibers, oxidative fibers, and carbon fibers, including cell parameters, apparent crystal grain sizes, textural structure and micro-strain, were obtained from the named whole powder pattern fitting method for XRD result. Based on rigorous theory of crystallography, the whole powder pattern fitting treats the whole XRD powder diffraction pattern rather than individual diffraction peaks, resulting in higher credibility and precision. The results indicated that polymer chains were arranged along the axis of PAN fiber and the apparent crystallite size was about 6.4 nm. After pre-oxidation, the originally ordered structure in PAN fiber was damaged and new less-ordered cyclic ladder structure was formed in the pre-oxidized PAN fibers, while the apparent crystallite size of fiber decreased obviously. With the carbonization process, the cyclic ladder structure of per-oxidized fibers transferred into layer structure similar to that of graphite. The layers were oriented along the axis of carbonized fiber that contributed to the X-ray diffraction, which comprised the apparent crystallite grains. As the carbonization temperature increased, size of the layer structure in the direction perpendicular to fiber axis increased clearly, the preferential orientation was enhanced and the layer structure became much more ordered.

Keywords: carbon fiber, crystalline structure, XRD, whole powder pattern fitting method

PACS: 61.05.cp

* Project supported by the National Natural Science Foundation of China (Grant No. 10835008).

† Corresponding author. E-mail: xuyao@sxicc.ac.cn