

Degree of graphitization of carbon fibers STUPEŇ GRAFITIZACE UHLÍKOVÝCH VLÁKEN

Lubomír Sodomka

TULiberec, lubomir.sodomka@volny.cz

Keywords

carbon fibers, graphitization

Abstract

In the new textile composite technology the carbon fibres are being frequently used. Their properties are being determined through their structure. The best mechanical properties are having the fibres approximating with their structure to the structure of graphite having the Young modulus as far as 1000GPa. The degree of the graphitisation as well as of Young modulus is being determined through the structure of carbon fibres. In the contribution it is being proposed, how to determine and measure quantitatively the degree of graphitisation and carbonisation from the Röntgen diffractometry technique.

Abstrakt

V nových technologiích textilních kompozitů se často využívá uhlíkových vláken (UV). Jejich vlastnosti určuje jejich struktura. Nejlepší mechanické vlastnosti nabývají ty struktury UV, které se blíží struktuře grafitu namáhané ve směru bazálních rovin. Blíží se pak např. modulu pružnosti v tahu grafitu 1000GPa. Mechanické vlastnosti závisí na stupni grafitizace (karbonizace) UV a na něm závisí i mechanické vlastnosti UV. Problém je jak definovat a určovat stupeň grafitizace D_G . Poněvadž jde o strukturní veličinu, nabízí se možnost definovat a určovat stupeň grafitizace rentgenovou difrakcí, což je prokázáno v tomto příspěvku.

Úvod

Pro mnoho textilních kompozitů s polymerovými, kovovými a uhlíkovými maticemi se užívají uhlíková vlákna (UV). Užívají se jak vysokomodulová (HM) tak i vysokopevnostní (HS). Tyto významné vlastnosti pro konstrukci kompozitů závisí na struktuře UV, hlavně

však na stupni grafitizace UV. Struktura UV je turbostratická, což znamená, že bazální roviny jsou ve směru vláken zprohýbané, jak ukazuje obr. 1.

Bazální grafitové roviny (001) jsou zprohýbané a odkloněné od osy vlákna. Pouze pro takto orientované a dokonalé bazální roviny, rovnoběžné s osou vláken mohou vznikat HM a HS vlastnosti UV. Tyto strukturní údaje určují strukturní veličinu nazvanou stupeň grafitizace UV, D_G , která je předmětem tohoto článku.

Difraktoметриcká měření

V rozsáhlé literatuře bylo dokázáno, že určité projekce krystalové struktury ve Fourierově prostoru, je možné dosáhnout rentgenovou difrakcí. Rentgenových difrakčních čar grafitu a UV je možné proto využít k definici a měření stupně grafitizace D_G v relativních jednotkách. K určení D_G použijeme tohoto postupu:

1. naměříme difrakční křivky v celém rozsahu (někdy se stačí omezit pouze na první difrakční čáry).
2. Difrakční čáry oindexujeme (přiřadíme jim Millerovy indexy krystalových rovin).
3. Vybereme nejsilnější difrakční čáry.
4. Určíme maximální hodnotu $I_{\max}$ a pološířku $W_{1/2}$ téže difrakční čáry. Absolutní stupeň grafitizace D_G je pak definován vztahem

$$D_G = I_{\max} / W_{1/2} \quad (1)$$

měřený v relativních jednotkách. Stupeň grafitizace je závislý na krystalových rovinách, tj. na Millerových indexech. To znamená, že je principiálně možné určovat i anizotropii D_G . Většinou se pro UV užívá nejintenzivnější difrakční čára (002). Hodnoty D_G leží v intervalu $<0, >$. Proto je lépe vztahovat D_G (vláken) na D_G (grafitu), čímž dostáváme relativní stupeň grafitizace UV D_{GR}

$$D_{GR} = (D_G(\text{vlákno}) / D_G(\text{grafit})) \cdot 100 (\%) \quad (2)$$

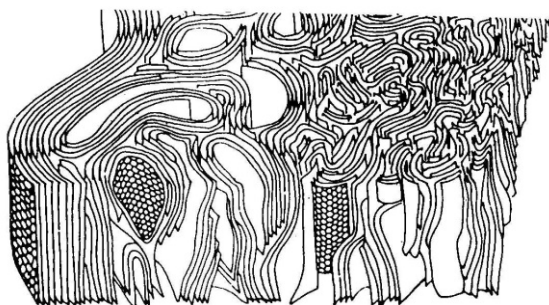
Tím se zbavujeme v definici (1) nepříjemné veličiny . Násobíme-li relativní index D_{GR} stem, dostáváme jeho vyjádření v %.

Příklady určování D_G a D_{GR}

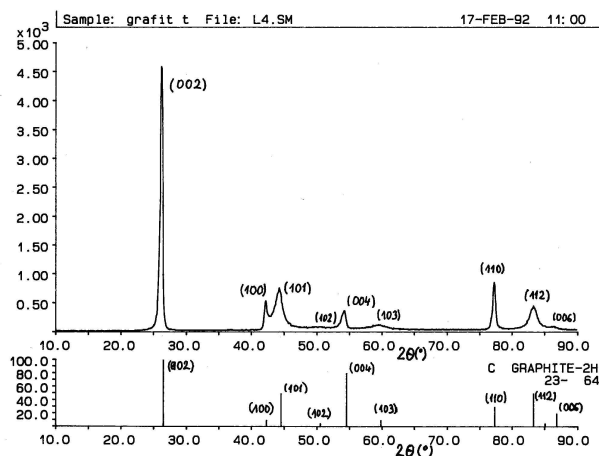
Nyní budou uvedeny příklady určování stupně grafitizace uhlíkových vláken a jejich soustav. Přitom se využije čtyřbodového algoritmu 1. až 4., vyjádřeného výše a definicí stupně grafitizace (karbonizace) ve vztazích (1) a (2). Pro porovnání bude určen i stupeň grafitizace grafitu a uhlíkového spektrálního prášku.

Nejprve vyjdeme z difraktogramu grafitu, který použijeme také jako referenční vzorek. Difraktogram grafitu je na obr. 2.

Osa vlákna

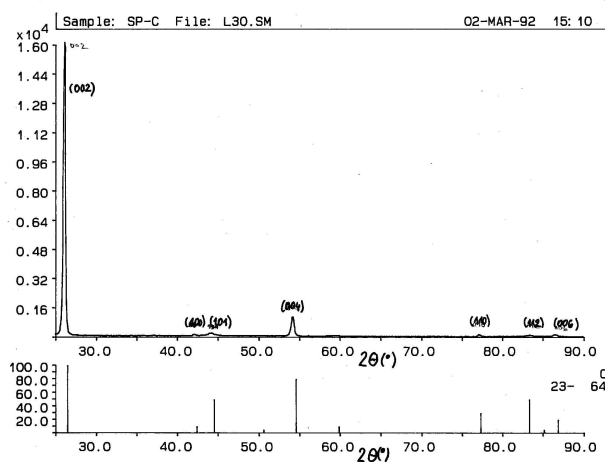


Obr. 1. Turbostratická struktura UV.

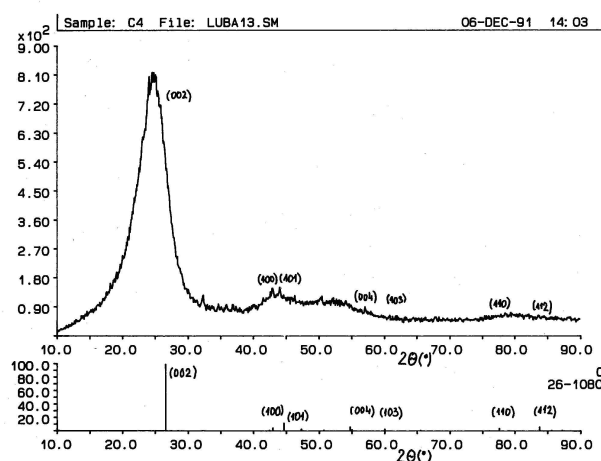


Obr. 2. Difraktogram grafitu.

Z něho byla vybrána jako nejintenzivnější difrakční čára Braggovská reflexe (002). Na ní byla naměřena maximální hodnota intenzitní křivky v relativních jednotkách a její pološířka (obě v mm). Obě veličiny souvisejí s krystalovou dokonalostí měřeného vzorku, a to : Čím je větší výška tím je dokonalější struktura a čím je větší pološířka tím méně je vzorek dokonalý a jsou v něm zastoupeny roviny s velkou desorientací. Poměr výšky maxima k pološířce určuje absolutní stupeň grafitizace grafitu. Užijeme-li grafit jako referenční materiál k určování relativního stupně grafitizace (viz vztah (2)), pak v % je relativní stupeň grafitizace grafitu 100%. Ostatní vzorky se pak vztahují k tomuto normálu. Nyní již bude věnována pozornost dalším vzorkům. Prvním z nich je uhlíkový spektrální prášek, jehož difraktogram je na obr. 3.



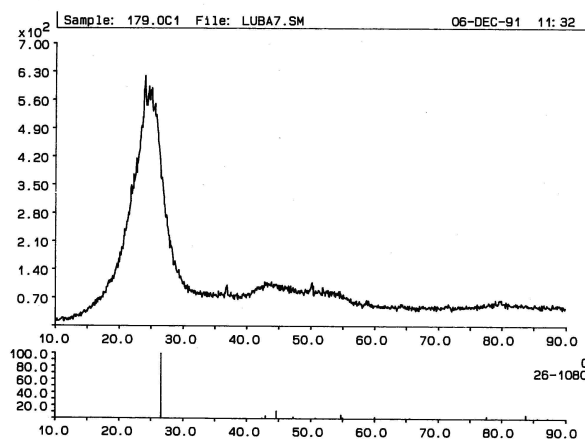
Obr. 3 Difraktogram spektrálního uhlíku.



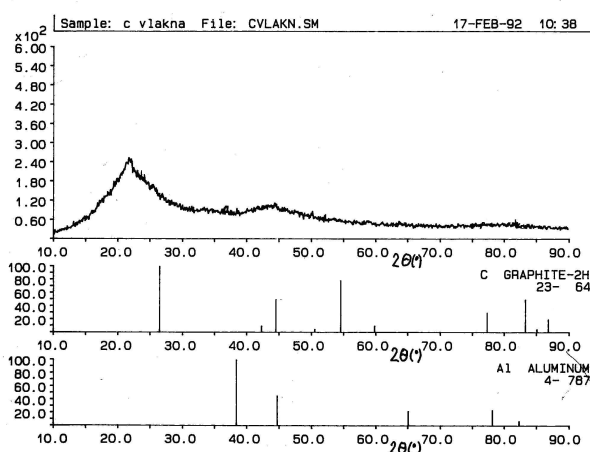
Obr. 4. Difraktogram uhlíkových vláken Turnov.

Jeho relativní stupeň karbonizace (grafitizace) byl určen na hodnotu %.

Za další vzorky k určování stupně grafitizace byla zvolena uhlíková vlákna vyrobená v Turnově, uhlíková vlákna Toray, krátká uhlíková vlákna připravená ze smoly ve Svitě a tatáž vlákna v epoxidové pryskyřici. Jejich difraktogramy jsou postupně na obr.4, 5, 6 a 7.



Obr. 5. Difraktogram uhlíkových vláken Toray.



Obr. 6. Difraktogram krátkých uhlíkových vláken Svit.

Naměřené a vypočtené hodnoty k určení stupně grafitizace jsou uvedeny v tab.1

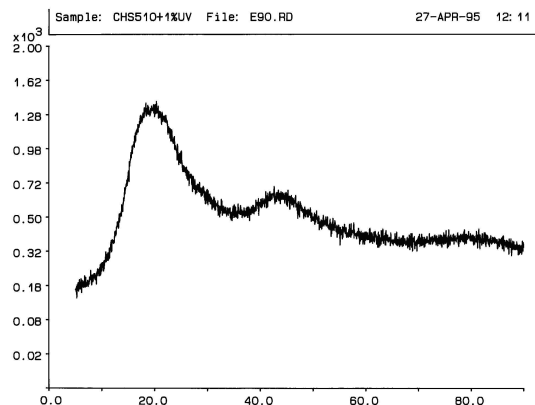
Tab 1. Naměřené hodnoty z difraktogramů a z nich určené relativní stupně grafitizace

Materiál	I_{max}	$D_{G,C}$	$W_{1/2}$	$(D_{G,C})_{rel}$	%
Grafit	49	49	1	1	100
Uhlík	110	73,33	1,5	1	100
UV Turnov	33	3,66	9	0,07	7
UV Toray	33	3,66	9	0,07	7
UV krátká vlákna	20	0,66	30	0,013	1,3
UV krátká vlákna v epoxidové pryskyřici	25	0,5	50	0,01	1

I když určený stupeň grafitizace (karbonizace) pro běžně vyráběná vlákna se zdá být nízký, přesto mají UV vlákna Turnov a Toray mechanicky i elektricky vynikající vlastnosti [1], které také závisejí na dokonalosti struktury vláken a dají se rovněž k jejímu hodnocení používat.

To, co snižuje strukturní hodnotu vláken a jejich vlastností, jsou dutiny uvnitř jejich turbostratické struktury. Ta je tvořena grafitovou strukturou a dutinami mezi grafitovou strukturou. Objem dutin je pak mírou grafitizace, karbonizace struktury UV. Objem dutin je možné určit měřením hustoty vláken a tím je možné určovat i stupeň grafitizace. Ten se dá určovat i měřením elektrického odporu vláken a grafitu.

Stupeň grafitizace lze definovat i z elektrických vlastností, a to měrných vodivostí nebo odporu jako $S_G = \frac{V}{I} = \frac{V}{\frac{V}{R_L} M^2 L} = \frac{R_L}{M^2 L} = \frac{K}{R_L} = n_V \frac{V}{n_G} = n$, n je hustota částic s nábojem, $\frac{V}{n_G}$ pohyblivost částic s nábojem. Je možné hodnotit i stupeň grafitizace poměrem modulů E_V / E_G .



Obr. 7. Difraktogram krátkých uhlíkových vláken Svit v epoxidové matrici.

Zhodnocení a závěr

Definovaný stupeň grafitizace je veličina strukturní. Je možné jej hodnotit také vlastnostmi jako je objemová hmotnost, mechanické vlastnosti a elektrické vlastnosti. Na zjištění souvislostí různě definovaných veličin je třeba pracovat jak teoreticky tak i experimentálně. Měření elektrického odporu UV bylo využito k měření jejich stejnoměrnosti [2]. Z určení stupně grafitizace kompozitu s krátkými UV vlákny a vypočtených hodnot stupně grafitizace z difraktogramu na obr. 7 je vidět, že stupeň grafitizace je shodný se stupněm grafitizace samotných krátkých UV určeným z difraktogramu na obr. 6. Epoxidová matrice stupeň grafitizace neovlivnila, i když přispěla ke tvaru difraktogramu na obr. 7.

Práce vznikla za podpory GAČR grantu č 106-01-0387.

Literatura

- [1] Sodomka, L.: Uhlíková vlákna. Výzkumná zpráva VŠST Liberec 1995.
- [2] Sodomka, L., Grégr, J.: Patent. Měření stejnoměrnosti uhlíkových vláken elektrickým odporem. 1995.