

УДК 661 66.7 · 661 66 3

© 1991

## ОСОБЕННОСТИ СТРУКТУРЫ И МОДУЛЬ ЮНГА УГЛЕРОДНЫХ ВОЛОКОН

*А. С. Котосонов, С. В. Кувшинников, В. М. Самойлов*

Для широкого класса высокотемпературных углеродных волокон с аксиальной симметрией надкристаллитной организации предложена аналитическая формула по расчету модуля Юнга, включающая в себя упругие константы кристаллита графита и экспериментально определяемые усредненные текстурные и макроструктурные характеристики волокна. Расчетные результаты хорошо согласуются с измерениями модуля на углеродных волокнах, полученных из различных сырьевых материалов: полиакрилонитрила, вискозы и окисленных пеков.

В современных композиционных материалах на основе различных матриц в качестве армирующего наполнителя широко применяются высокопрочные и высокомодульные углеродные волокна (УВ) диаметром 5—10 мкм. Для получения УВ используются исходные волокна из вискозы, полиакрилонитрила (ПАН) или специально переработанных нефтяных пеков [1]. Для достижения высокого модуля волокна после термохимической обработки и карбонизации нагревают до температур выше 2000 °С. Такие УВ состоят из графитоподобных слоев, упакованных в пачки или кристаллиты, причем слои в основном ориентированы вдоль оси волокна. Как правило, в УВ кристаллиты не имеют выраженной ориентации в плоскости поперечного сечения волокна, а образуют хаотично упакованные пачки изогнутых слоев с переменным радиусом кривизны. Макроструктура и свойства таких УВ трансверсально изотропны.

Для объяснения экспериментальных результатов по модулю Юнга для УВ было предложено несколько теоретических моделей [2, 3], в той или иной мере учитывающих роль ориентации кристаллитов относительно оси волокна. Наиболее часто используется модель Ройсса или ее модификация [2]. Несмотря на удовлетворительное качественное объяснение модуля УВ, опубликованные модели содержали подгоночные параметры, введение которых не было достаточно обоснованным. В частности, значения константы  $c_{44}$  обычно существенно выше принятых в литературе значений для графитовых кристаллитов [4]. В данной работе предложена новая формула для модуля Юнга УВ, включающая в себя известные упругие константы кристаллитов графита и экспериментально определяемые макроструктурные и текстурные характеристики волокна.

### 1. Влияние текстуры и макроструктуры на упругие свойства УВ

Большая структурная анизотропия графитовых кристаллитов приводит к высокой анизотропии их физических свойств и, в частности, упругих характеристик. В табл. 1 приведены константы упругости  $c_{ij}$  и податливости  $s_{ij}$  отдельных кристаллитов [4]. Следует отметить, что все константы, кроме  $c_{44}$  и  $s_{44}$  ( $s_{44} = 1/c_{44}$ ), практически не зависят от степени совершенства кристаллической структуры. Значения  $c_{44}$  могут изменяться от

2.5 до 4 ГПа, причем большие значения соответствуют более дефектным кристаллитам.

Естественно, что на макроскопические свойства УВ большое влияние оказывает пространственная ориентация кристаллитов (текстура), особенности взаимного контакта соседних кристаллитов, общая пористость  $\epsilon$  и пористая структура. В ряде случаев для углеродных материалов влияние поликристалличности и пористости на макросвойства может быть разделено [5]. В частности, макроскопический модуль Юнга УВ в направлении оси волокна, обычно совпадающей с осью текстуры  $z$ , может быть представлен в виде произведения модуля беспористых объемов  $E_{0z}$  и коэффициента  $K_z(\epsilon)$ , учитывающего влияние величины пористости  $\epsilon$  и пористой структуры

$$E_z = E_{0z} K_z(\epsilon). \quad (1)$$

Модуль  $E_{0z}$  зависит от формы отдельных кристаллитов, корреляции между их взаимными ориентациями и средней ориентации относительно аксиальной оси текстуры.

Для поликристаллов, для которых известна только текстурная функция, могут быть даны лишь предельные значения макроскопических упругих свойств. Так, в приближении однородных напряжений (модель Ройсса) можно получить нижнюю границу модуля Юнга [6]

$$1/E_{0z}^R = S_{33}^R = s_{33} \langle 1 - 2 \sin^2 \theta + \sin^4 \theta \rangle + (2s_{13} + s_{44}) \times \langle \sin^2 \theta - \sin^4 \theta \rangle + s_{11} \langle \sin^4 \theta \rangle, \quad (2)$$

где  $S_{33}^R$  — податливость УВ;  $\theta$  — угол между нормалью к слоям кристаллита и осью текстуры; угловые скобки означают усреднение по объему образца. В приближении однородной деформации (модель Фойгта) можно найти верхнюю границу жесткости УВ

$$C_{33}^V = c_{33} \langle 1 - 2 \sin^2 \theta + \sin^4 \theta \rangle + 2(c_{13} + 2c_{44}) \langle \sin^2 \theta - \sin^4 \theta \rangle + c_{11} \langle \sin^4 \theta \rangle. \quad (3)$$

Значение модуля Юнга  $E_{0z}^V$  на несколько процентов ниже  $C_{33}^V$ , но при высокой текстурированности УВ можно принять, что  $E_{0z}^V \approx C_{33}^V$  [6].

Для идеально текстурированных УВ значения  $E_{0z}^V$  и  $E_{0z}^R$  практически совпадают, тогда как в случае изотропных волокон  $E_{0z}^V/E_{0z}^R \approx 24$ , т. е. различие становится значительным. Экспериментально наблюдаемые значения  $E_z$  в УВ занимают промежуточное положение между  $E_{0z}^V$  и  $E_{0z}^R$ , но ближе к нижней границе. Однако для корректного сопоставления эксперимента с расчетом по той или иной модели надо корректно учитывать влияние пористости УВ на их макроскопические свойства.

Количественная оценка влияния пор на  $E_z$  связана с величиной  $K_z(\epsilon)$  в формуле (1). Коэффициент  $K_z(\epsilon)$ , названный коэффициентом связности [5], характеризует макроструктуру и является мерой реализации свойства, заложенного в беспористых микрообъемах, в свойстве макрообразца. В первом приближении  $K_z(\epsilon)$  равен отношению усредненной по длине образца площади чистого или «живого» поперечного сечения к его внешнему геометрическому сечению. К сожалению, между  $\epsilon$  и  $K_z(\epsilon)$  не существует однозначной зависимости. Если структура пор детально не известна, то при данном  $\epsilon$  можно говорить лишь о границах  $K_z$

$$0 < K_z \leq 1 - \epsilon. \quad (4)$$

В [2, 3] и ряде других работ скорректированный модуль находили делением измеренного значения  $E_z$  на величину  $\gamma/\gamma_0$ , где  $\gamma$  — измеренная

Таблица 1

Упругие константы кристалла графита

$c_{ij}$ , ГПа	$s_{ij}$ , $10^{-4}$ ГПа $^{-1}$
$c_{11} = 1060$	$s_{11} = 9.8$
$c_{12} = 180$	$s_{12} = -1.6$
$c_{13} = 15$	$s_{13} = -3.3$
$c_{33} = 36.5$	$s_{33} = 274$
$c_{44} = 2.5 - 4.0$	$s_{44} = 2500 \div 4000$

плотность УВ,  $\gamma_c$  — расчетная плотность кристаллитов. Т. е. априори выбиралась верхняя граница  $K_z$ , так как  $\gamma/\gamma_c = 1 - \epsilon$ . Вместе с тем реальное значение  $K_z$  для УВ можно оценить из независимых измерений.

Наиболее просто значение  $K$  в направлении  $z$  определяется [7] по отношению электрической проводимости макрообразца  $\sigma_z$  к проводимости его беспористых объемов  $\sigma_{oz}$

$$K_z = \sigma_z / \sigma_{oz} \approx \sigma_z / \sigma_1 \langle \sin^2 \theta \rangle, \quad (5)$$

где  $\sigma_1$  — проводимость кристаллита вдоль слоев. Обычно УВ имеют «турбостратную» или квазидвумерную кристаллическую структуру с межслоевым расстоянием  $d_c \geq 0.342$  нм. Для таких материалов значение  $\sigma_1$  при

низких температурах, например при 4.2 К, не зависит от степени дефектности углеродных слоев [7] и, следовательно, от температуры термической обработки (ТТО) и составляет  $1250 \text{ (Ом}\cdot\text{см)}^{-1}$ .

Величина  $\sigma_1$  при комнатной или другой температуре может быть рассчитана [7], если известно значение уровня Ферми или хотя бы относительное изменение  $\sigma_z$  в выбранном интервале температур. В частности, по отношению проводимостей или сопротивлений, измеренных на УВ при температуре жидкого азота (77 К) и комнатной температуре (293 К),

можно найти расчетное значение  $\sigma_1$  при 293 К. Зависимость  $\sigma_1(293)$  от отношения  $\sigma_z(293)/\sigma_z(77)$ , рассчитанная по данным [7], показана на рис. 1. Таким образом, практически для всех УВ с ТТО = 1600–2800 °С значения  $K_z$  и  $E_{oz}$  могут быть получены и величина  $E_{oz}$  сопоставлена с теоретическими оценками в рамках соответствующих моделей.

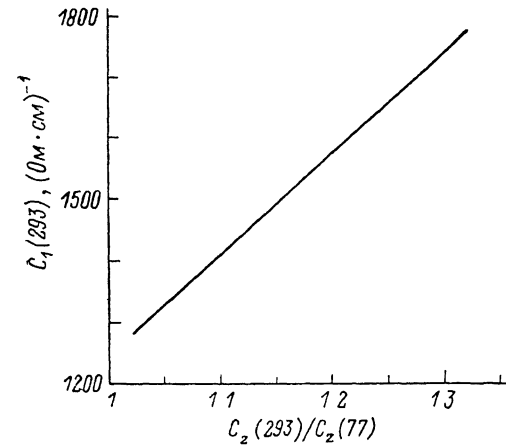


Рис. 1. Взаимосвязь между  $C_1(293)$  и отношением  $C_z(293)/C_z(77)$ .

можно найти расчетное значение  $\sigma_1$  при 293 К. Зависимость  $\sigma_1(293)$  от отношения  $\sigma_z(293)/\sigma_z(77)$ , рассчитанная по данным [7], показана на рис. 1. Таким образом, практически для всех УВ с ТТО = 1600–2800 °С значения  $K_z$  и  $E_{oz}$  могут быть получены и величина  $E_{oz}$  сопоставлена с теоретическими оценками в рамках соответствующих моделей.

## 2. Экспериментальные результаты и обсуждение

В данной работе рассмотрено влияние текстуры УВ на модуль упругости, нормированный на связность  $K$ . Для исследования были выбраны углеродные волокна, полученные из ПАН, вискозы и нефтяного пека, прошедшие термообработку при разных температурах с выдержкой при максимальной температуре в течение 1 ч. На образцах УВ измерялись плотность  $\gamma$ , электропроводность  $\sigma_z$ , отношение  $\sigma_z(293)/\sigma_z(77)$ , динамический модуль Юнга  $E_s$  и текстурный параметр  $\langle \sin^2 \theta \rangle$ . Плотность измерялась методом градиентной колонки, электропроводность — четырехзондовым методом, динамический модуль — по скорости ультразвука, текстурный параметр — по анизотропии диамагнитной восприимчивости. Относительная погрешность измерения  $\sigma_z$  не превышала 2%,  $\gamma$ ,  $E_s$  и  $\sigma_z(293)/\sigma_z(77)$  — 1%. Текстурный параметр определялся по формуле [8]

$$\langle \sin^2 \theta \rangle = 2(\chi_y - \chi_1) / (\chi_x + 2\chi_y - 3\chi_1), \quad (6)$$

где  $\chi_y$ ,  $\chi_x$  — диамагнитные восприимчивости перпендикулярно и вдоль оси волокна;  $\chi_1$  — восприимчивость отдельных кристаллитов вдоль слоев. Отсюда видно, что погрешность оценки  $\langle \sin^2 \theta \rangle$  зависит от выбора величины  $\chi_1$ , которая для углеродных материалов обычно принимается равной  $(0.25-0.5) \cdot 10^{-6} \text{ см}^3/\text{г}$ . На основании сопоставления данных по текстуре,

Таблица 2

УВ	ТТО, °C	$\gamma$ , г/см <sup>3</sup>	$\langle \sin^2 \theta \rangle$	$\sigma_z(293)$	$\sigma_1(293)$	$K_z$	$E_z$	$E_{0z}$
				$(\text{Ом} \cdot \text{см})^{-1}$			ГПа	
П1-17	1700	1.78	0.965	940	1340	0.73	252	345
П1-19	1900	1.81	0.965	1020	1350	0.78	276	354
П1-21	2100	1.84	0.965	1040	1340	0.80	299	374
П1-23	2300	1.86	0.97	1100	1380	0.82	307	374
П1-25	2500	1.89	0.975	1190	1450	0.84	342	407
П1-28	2800	1.94	0.98	1330	1570	0.86	383	445
П2-17	1700	1.75	0.955	890	1340	0.70	197	281
П2-19	1900	1.78	0.96	980	1350	0.76	235	309
П2-21	2100	1.80	0.96	1060	1360	0.81	246	304
П2-23	2300	1.81	0.965	1100	1450	0.79	246	311
П2-25	2500	1.88	0.97	1220	1510	0.84	270	321
П2-28	2800	1.94	0.97	1330	1580	0.87	315	362
В-17	1700	1.48	0.82	370	1340	0.34	52	153
В-19	1900	1.49	0.82	410	1340	0.37	58	157
В-21	2100	1.53	0.825	420	1350	0.38	58	153
В-23	2300	1.53	0.845	460	1360	0.40	62	155
В-25	2500	1.55	0.855	530	1400	0.45	72	160
НП-18	1800	1.55	0.70	240	1370	0.25	31	124
НП-20	2000	1.54	0.72	260	1380	0.26	34	131
НП-24	2400	1.56	0.75	250	1420	0.24	33	138

полученных на модельных высокотекстуривированных УВ методами рентгеноструктурного анализа, с данными по восприимчивости значение  $\chi_1$  было выбрано равным  $0.25 \cdot 10^{-6}$  см<sup>3</sup>/г. При этом относительная случайная погрешность определения  $\langle \sin^2 \theta \rangle$  не превышала 1 %.

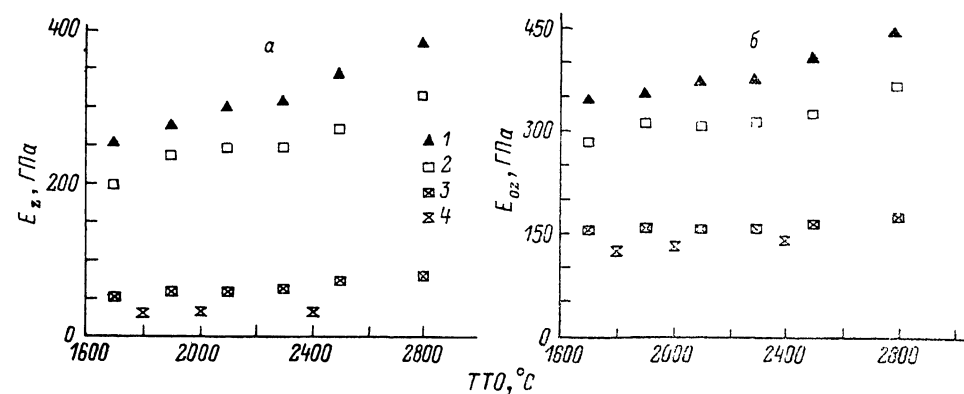


Рис. 2. Влияние температуры термической обработки на модуль Юнга УВ  $E_z$  (а) и модуль Юнга, нормированный на связность УВ  $E_{0z} = E_z / K_z$  (б).

1 — УВ серии П1, 2 — П2, 3 — В, 4 — НП

Результаты исследований свойств и структурных характеристик в зависимости от температуры обработки представлены в табл. 2. Обозначения П1 и П2 соответствуют двум сериям волокон на основе ПАН, В — на основе вискозы и НП — на основе окисленного нефтяного пека.

Как видно из табл. 2, для каждой серии УВ связность  $K_z$  и текстурный параметр  $\langle \sin^2 \theta \rangle$  растут с увеличением ТТО, что и приводит к росту модуля  $E_z$  (рис. 2, а). Необходимо заметить, что относительное увеличение связности  $K_z$  с ростом ТТО происходит быстрее, чем увеличение плотности. Из этого следует, что уменьшение объема пор в УВ сопровождается изменением структуры пор.

Поскольку для различных типов УВ исходные карбонизованные волокна имеют разную пористость и текстуру, то между  $E_z$  и ТТО нет одно-

значного соотношения (рис. 2, а). То же самое можно сказать о найденном с помощью соотношений (1) и (5) модуле Юнга беспористых объемов  $E_{oz}$  (рис. 2, б). Однако определенная взаимосвязь может существовать между  $E_{oz}$  и  $\langle \sin^2 \theta \rangle$ , если характер надкристаллитной структуры для рассматриваемых УВ остается неизменным. Сопоставление  $E_{oz}$  и  $\langle \sin^2 \theta \rangle$  для исследованных типов УВ представлено на рис. 3 в виде точек.

Экспериментальные результаты по  $E_{oz}$  были сопоставлены с расчетными значениями, полученными в приближении Фойгта и Ройсса. При этом принималось, что  $\langle \sin^4 \theta \rangle = \langle \sin^2 \theta \rangle \langle 2 - \sin^2 \theta \rangle / \langle 3 - 2 \sin^2 \theta \rangle$ . Это соотношение справедливо для изученных УВ, поскольку текстурная функция, описывающая угловое распределение кристаллитов в изученных УВ, имеет вид  $J(\theta) \approx A \sin^n \theta$ . На рис. 3 приведена только нижняя расчетная

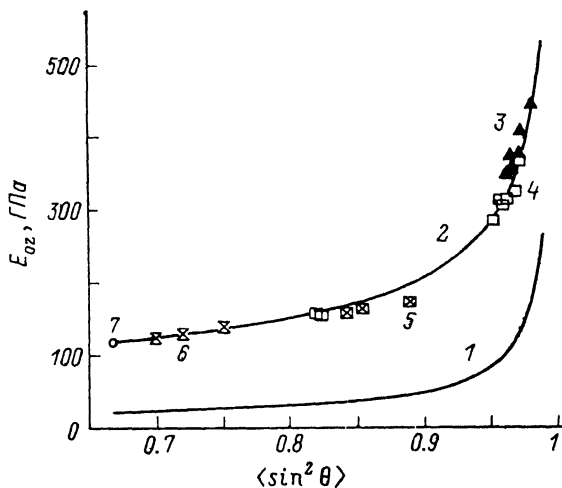


Рис. 3. Зависимость модуля Юнга, нормированного на связность образца ( $E_{oz} = E_{\#} / K_{\#}$ ), от текстурного параметра  $\langle \sin^2 \theta \rangle$ .

1 — расчетная нижняя граница  $E_{oz}$  в приближении Ройсса, 2 — расчет  $E_{oz}$  по формуле (8). Экспериментальные точки: 3 — УВ серии П1, 4 — П2, 5 — В, 6 — ПП, 7 — стеклоуглерод, ТТО=2200 °С.

граница  $E_{oz}^R$  (приближение Ройсса, кривая 1), так как верхняя граница  $E_{oz}^V \approx c_{11} \langle \sin^4 \theta \rangle$  и всегда значительно превышает экспериментальные значения  $E_{oz}$  при наблюдаемых величинах  $\langle \sin^2 \theta \rangle$ . Вместе с тем экспериментальные точки всегда лежат заметно выше кривой 1, т. е. не могут быть объяснены также и в рамках модели Ройсса.

Однако особенности надкристаллитной структуры УВ позволяют уточнить аналитическую зависимость  $E_{oz}$  от  $\langle \sin^2 \theta \rangle$ . В рассматриваемых УВ базисные слои соседних кристаллитов образуют длинные макрослои или ленты, причем пачки макрослоев согнуты и скручены относительно оси волокна. Средний трансверсальный радиус кривизны этих хаотично упакованных пачек обычно не превышает десятков нанометров и существенно меньше среднего размера развернутых макрослоев [3]. В УВ с такой «трубчатой» надкристаллитной организацией участки с максимальной и минимальной податливостью имеют, по-видимому, равновероятное влияние на макроскопические упругие свойства. По аналогии с двумерной макроскопической проводимостью поликристаллов [9] можно предположить, что модуль Юнга таких УВ равен

$$E_{oz} \approx (E_{oz}^V E_{oz}^R)^{1/2} \approx (E_{oz}^R C_{33}^V)^{1/2}, \quad (7)$$

где  $E_{oz}^R$  и  $C_{33}^V$  находятся из (2) и (3). Ввиду малости вклада  $c_{13}$  и  $c_{44}$  в  $C_{33}^V$  и  $s_{13}$  в  $E_{oz}^R$  (табл. 1) полная аналитическая запись формулы (7) может быть заменена более простым приближенным выражением, сохраняющим физический смысл и точность расчета

$$E_{\alpha z} \approx \left( \frac{c_{11} \langle \sin^4 \theta \rangle + c_{33} \langle 1 - \sin^2 \theta \rangle}{s_{11} \langle \sin^4 \theta \rangle + s_{33} \langle 1 - \sin^2 \theta \rangle + s_{44} \langle \sin^2 \theta - \sin^4 \theta \rangle} \right)^{1/2}. \quad (8)$$

Здесь  $c_{ij}$ ,  $s_{ij}$  — константы отдельных кристаллитов (табл. 1). Рассчитанная по формуле (8) теоретическая кривая достаточно хорошо аппроксимирует полученные значения  $E_{\alpha z}$  для всех исследованных УВ (рис. 3, кривая 2). При этом наилучшая аппроксимация соответствует величине  $s_{44} = -0.26 \text{ ГПа}^{-1}$ , т. е. лежит в интервале значений  $s_{44}$ , принятых в литературе для несовершенных кристаллитов графита. Легко видеть, что приведенная формула дает правильные оценки модуля Юнга и в случае идеально текстурированного УВ, т. е. при  $\langle \sin^2 \theta \rangle = 1$ , и в случае монокристалла графита при измерении модуля вдоль оси  $c$  ( $\langle \sin^2 \theta \rangle = 0$ ).

Формула (8) может быть использована для оценки  $E_{\alpha z}$  в случае других углеродных материалов, если для них надкристаллитная организация подобна надкристаллитной организации рассмотренных УВ. В качестве примера можно привести макроизотропный стеклоуглерод, в котором взаимная ориентация кристаллитов в микрообъемах такая же, как в УВ в радиальном направлении. В частности, различия в надкристаллитной структуре между стеклоуглеродом и УВ на основе окисленных нефтяных пеков менее выражены, чем между стеклоуглеродом и поликристаллическими графитами. Вместе с тем не все УВ имеют описанную выше структуру и, следовательно, применимость формулы (8) для объяснения модуля Юнга УВ с другой надкристаллитной организацией имеет разумные ограничения.

#### Список литературы

- [1] Fitzer E., Gkogkidis A., Heine M. // High Temp. — High. Press. 1984. V. 16. P. 363—392.
- [2] Fisher L., Ruland W. // Coll. Polym. Sci. 1980. V. 258. N 8. P. 917—922.
- [3] Guigon M., Oberlin A. // Composite Sci. and Techn. 1986. V. 27. P. 1—23.
- [4] Kelly B. T. Physics of Graphite. London, 1981. 477 p.
- [5] Котосонов А. С. // ДАН АН СССР. 1982. Т. 262. № 1. С. 133—135.
- [6] Reynolds W. // Chem. and Phys. of Carbon. 1973. V. 11. P. 1—64.
- [7] Котосонов А. С. // ФТТ. 1989. Т. 31. № 8. С. 146—152.
- [8] Котосонов А. С., Кувшинников С. В., Володина И. С. // ФТТ. 1988. Т. 30. № 5. С. 1370—1373.
- [9] Дрейзин Ю. А., Дыхно А. М. // ЖЭТФ. 1984. Т. 84. № 5. С. 1756—1760.

НИИГРАФИТ  
Москва

Поступило в Редакцию  
14 мая 1990 г.