

**E. BERDOWSKA<sup>1</sup>, J. BERDOWSKI<sup>1</sup> i F. AUBRY<sup>2,3</sup>**

<sup>1</sup> Instytut Fizyki, Akademia im. J. Długosza, Częstochowa, al. Armii Krajowej 13/15

<sup>2</sup> Zakład Karbochemii, Polska Akademia Nauk, ul. Sowińskiego 5, 44 100 Gliwice.

<sup>3</sup> Laboratoire de Chimie du Solide Mineral, UMR 7555, Universite H. Poincare - Nancy 1 BP 239, 54506 Vandoeuvre-les-Nancy, France

## **Własności kompozytów na bazie grafitu ekspandowanego wyznaczone metodą emisji akustycznej**

### **1. Wstęp**

Praca dotyczy zastosowania metody emisji akustycznej (EA) do badania fizycznych i chemicznych własności sprężonego grafitu ekspandowanego i jego porowatych produktów kompozytowych otrzymanych po kolejnych technologicznych procesach impregnacji i karbonizacji. Przewidywane szerokie zastosowanie tych materiałów jako absorbentów posiadających bardzo duże powierzchnie właściwe czyni je niezwykle interesującym przedmiotem badań. Przedstawiono i przedyskutowano mechaniczne i strukturalne charakterystyki sprężonego grafitu ekspandowanego i materiałów otrzymanych na jego bazie po różnorodnych procesach technologicznych. Próbkę poddawano jednoosiowemu naprężeniu w dwu podstawowych kierunkach — równoległym i prostopadłym do płaszczyzny uwarstwienia wymuszonej tekstury. Pomiary parametrów emisji akustycznej wykonano w szerokim przedziale częstości generowanych fal.

Metody emisji akustycznej są bardzo przydatne do badania wielu podstawowych własności ciał stałych, w tym kompozytowych materiałów węglowych, a także są użytecznym narzędziem do analizy różnorodnych zjawisk występujących w tych materiałach. Analiza odpowiednich parametrów emitowanych fal akustycznych stwarza możliwości określenia mikro- i makrostrukturalnych zmian w materiałach wytworzonych na przykład kolejnymi procesami technologicznymi.

### **2. Metody emisji akustycznej w badaniach własności materiałów węglowych**

Rozwój zaawansowanych prac badawczych materiałów węglowych przy użyciu metod EA nastąpił w latach osiemdziesiątych [1-7]. Obecnie metody te



znajdują szerokie zastosowania w badaniu różnorodnych własności i zjawisk zachodzących w tych materiałach.

Podstawową przyczyną emisji fal akustycznych w materiałach węglowych może być zmiana stanu naprężeń mechanicznych (o różnej geometrii i zależności czasowej) lub zmiana temperatury ośrodka. Zestawienie podstawowych bodźców, ich konfiguracji oraz dodatkowych warunków fizycznych i chemicznych, przy których mogą powstawać sygnały EA, przedstawiono w naszych wcześniejszych pracach [8, 9]. Z zestawienia tego wynika duża różnorodność możliwości przeprowadzenia eksperymentów przy użyciu metod EA. W zależności od przyczyn źródłami EA mogą przykładowo być: zmiany mikro- i makrostruktury materiału wywołane naprężeniami lub zmiany strukturalne (np. przejścia fazowe) powstałe pod wpływem zmian temperatury. Impulsy EA pochodzące od różnych źródeł posiadają szeroki zakres widma częstości. Dolna granica częstości fal emitowanych w materiałach węglowych rejestrowanych w badaniach wynosi około 100 kHz. Użycie metod komputerowych rejestracji i analizy sygnałów pozwala wyznaczyć dużą ilość parametrów emitowanych impulsów akustycznych, a tym samym znacznie rozszerzyć możliwości poznawcze badanych zjawisk. Sygnały EA zawierają informacje o procesach fizycznych i chemicznych zachodzących w ciałach stałych trudnych do obserwacji innymi metodami. W celu jak najdokładniejszego odczytu tych informacji wprowadzono wiele różnorodnych deskryptorów charakteryzujących sygnały EA [10,11]. Zestawienie głównych grup tych parametrów przedstawiono w tabeli 1.

**Tabela 1.** Zestawienie głównych parametrów charakteryzujących sygnały EA

1. Ilość impulsów lub zdarzeń
2. Kształt impulsu
3 Energia impulsów lub zdarzeń
4. Widmo częstości emitowanych fal

Należy zaznaczyć, że w materiałach węglowych w zależności od ich rodzaju mogą wystąpić dwa podstawowe efekty: Kaisera [12] lub Felicity [13]. Występują one w materiałach podczas działania naprężeń. Zaobserwowanie jednego z tych efektów w badanym materiale daje możliwość bezpośredniego i jednoznacznego stwierdzenia, który z mechanizmów zmian mikrostruktury w nim dominuje. Zaobserwowanie zjawiska Felicity jest potwierdzeniem założenia, że w badanym ośrodku w przypadku zmniejszania naprężenia zachodzą zjawiska mikrostrukturalne odwrotne do zjawisk destrukcyjnych.



### **3. Technologia wytwarzania kompozytów na bazie grafitu ekspandowanego**

Pierwszy etap prac technologicznych obejmował wytworzenie prekursorów skompresowanego grafitu ekspandowanego (SGE) w postaci zadanych kształtek. Użyto szczególnej technologii opisanej w pracach [14,15]. Użyto w niej płaskich monokryształów grafitu o mikronowej grubości, tak zwanego grafitu eksfoliowanego. Przyłożenie jedosiowego naprężenia ściskającego powoduje sprasowanie materiału do założonej z góry gęstości. Otrzymuje się kostkę materiału o anizotropowych własnościach, przy czym wymuszona tekstura jest prostopadła do kierunku przyłożonego naprężenia.

Drugi etap technologii obejmował procesy impregnacji ekspandowanego grafitu alkoholem furfurylowym. Proces ten był prowadzony w reaktorze pod obniżonym ciśnieniem. Następnie wykonano proces polimeryzacji próbki.

Trzeci etap prac technologicznych polegał na karbonizacji uprzednio otrzymanego materiału. Pyrolizę prowadzono w temperaturze 820 K.

Próbki do badań wytworzono w kształcie prostopadłościanów o różnej gęstości, porowatości i sprężystości.

### **4. Analiza własności kompozytów na bazie grafitu ekspandowanego metodą EA**

Badania własności trzech opisanych wyżej grup materiałów po każdym kolejnym procesie technologicznym wykonano przy użyciu metody emisji akustycznej. Ze względu na anizotropowość, próbki badano w dwu podstawowych geometriach — równoległej i prostopadłej do płaszczyzny uwarstwienia wymuszonej tekstury. Podczas każdego pomiaru rejestrowano wiele różnych parametrów charakteryzujących generowane impulsy EA. Rejestrowanymi parametrami EA były: tempo zliczeń, tempo zdarzeń, suma zliczeń, suma zdarzeń, wartość szczytowa napięcia impulsu, suma wartości szczytowych napięcia impulsów, średnia wartość skuteczna sygnału (RMS), suma RMS. Przeprowadzono także analizę rozkładu widma częstotliwości emitowanych impulsów metodą transformaty Fouriera. Układ badawczy umożliwia także wykonanie analizy oraz porównania uzyskanych sygnałów poprzez zastosowanie metody sieci neuronowych. Podstawowa zaleta użytej metody polega na tym, że rejestrowane sygnały EA zawierają informacje o procesach fizycznych i chemicznych zachodzących w badanych materiałach. W celu interpretacji i korelacji uzyskanych wyników z budową wewnętrzną przeprowadzono także analizę strukturalną i chemiczną oraz pomiary gęstości rzeczywistej i pozornej, a także porowatości badanych materiałów.

Pomiary wykonywano przy użyciu szerokopasmowego przetwornika rejestrującego impulsy EA w zakresie częstotliwości (100–2000) kHz. W przedziale tym w materiałach kruchych emitowane jest maksimum energii sygnałów EA.

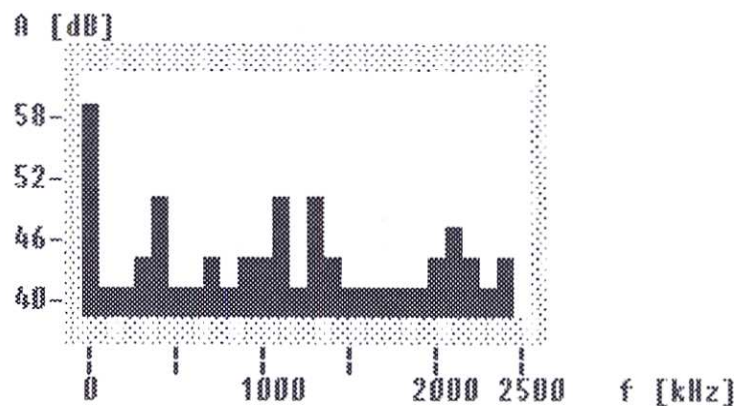
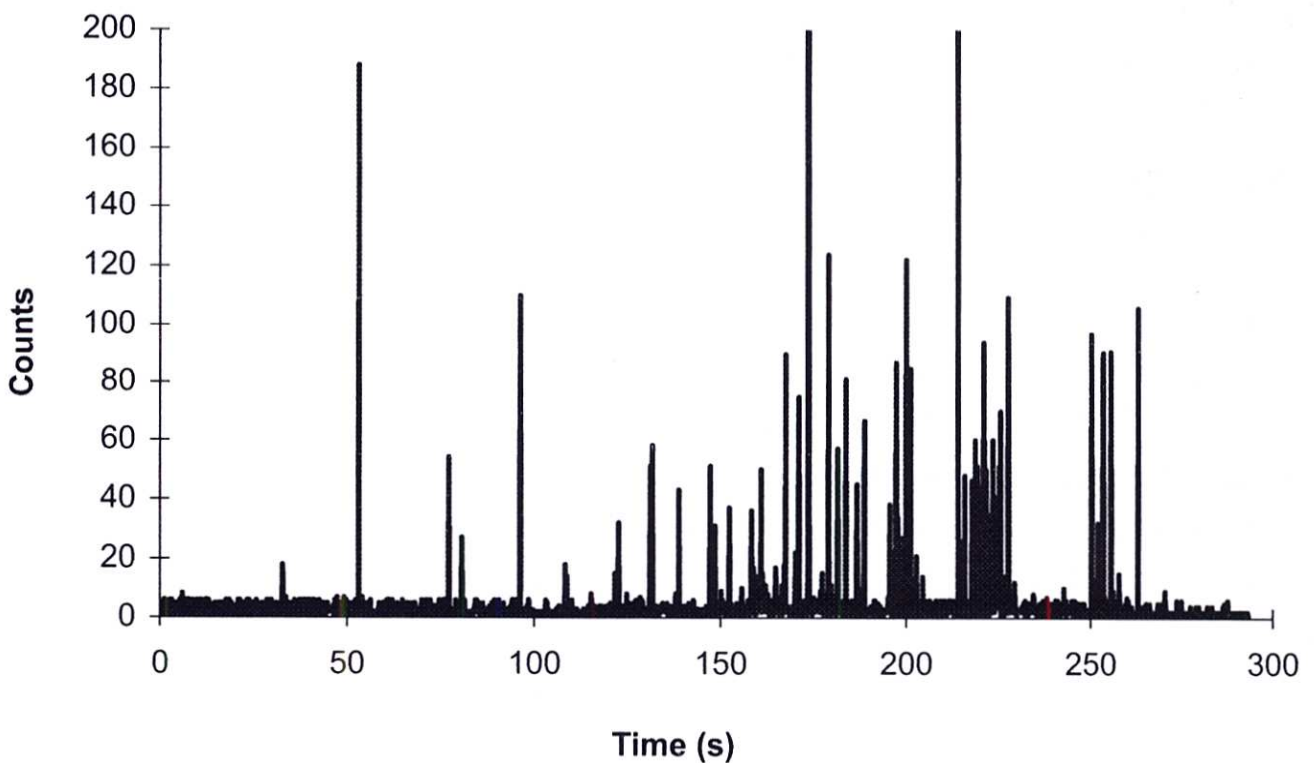


## 5. Badanie EA w kompozytach po impregnacji, polmeryzacji i pyrolizie

Poniżej przedstawiono wyniki pomiarów szybkości zliczeń impulsów emisji akustycznej w próbkach po kolejnych, omówionych w części 3 etapach procesu technologicznego. Badane grupy próbek różniły się gęstością wyjściowych prekursorów. Podczas wszystkich pomiarów przez początkowe 50 s mierzono szum i jest to dobrze widoczne na wykresach.

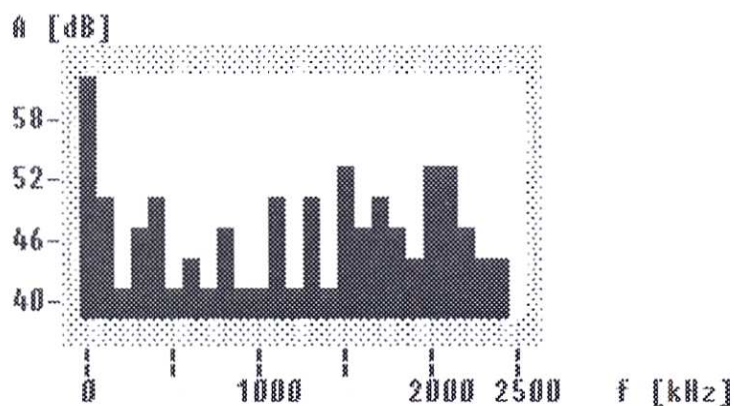
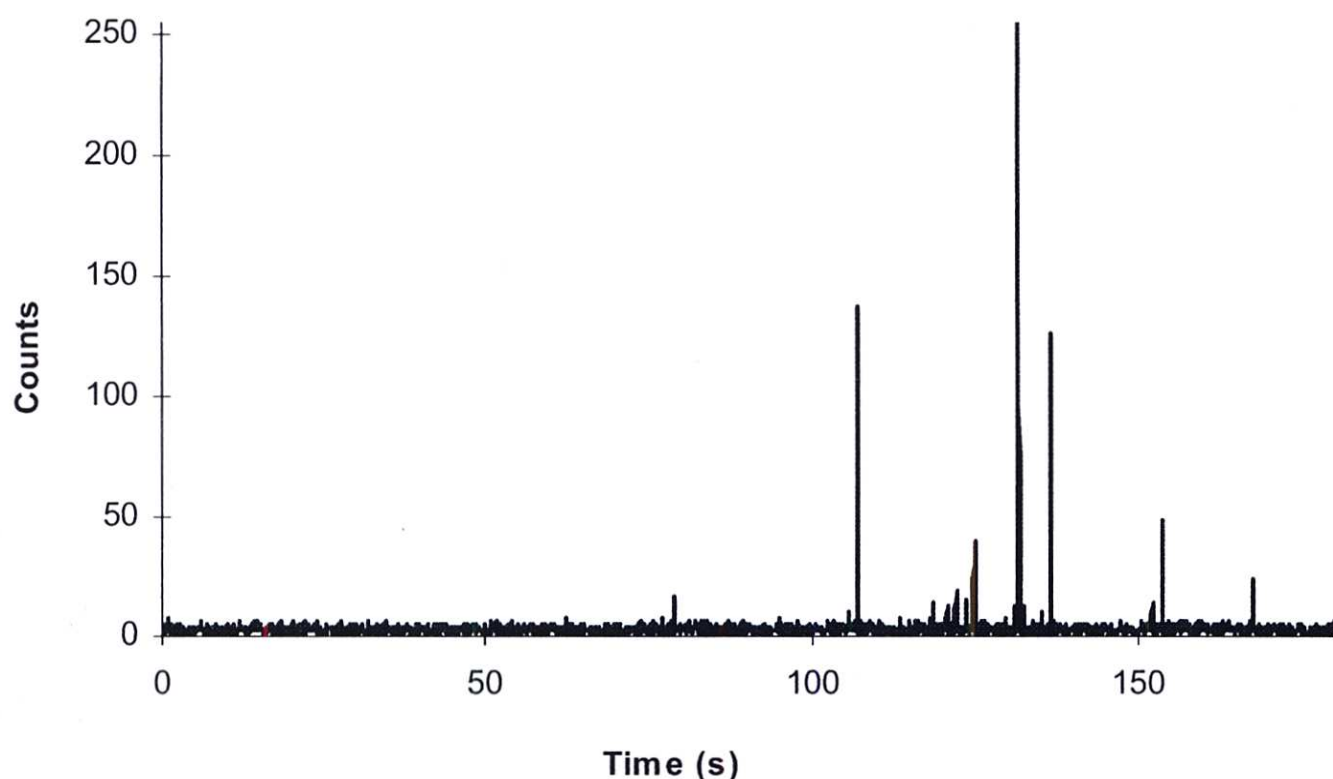
Rys. 1 przedstawia zarejestrowaną szybkość zliczeń EA w próbce skompresowanego grafitu ekspandowanego (SGE) o gęstości  $d = 112 \text{ mg/cm}^3$ . Próbkę poddano jednoosiowemu naprężeniu ściskającemu w kierunku równoległym względem płaszczyzny uwarstwienia. Próbka po 220 s uległa makropęknięciom.

Specjalne oprogramowanie umożliwiło wykonanie analizy fourierowskiej kształtu i widma zarejestrowanych impulsów. Otrzymane wyniki analizy pokazano poniżej na rysunku przedstawiającym diagram słupkowy.



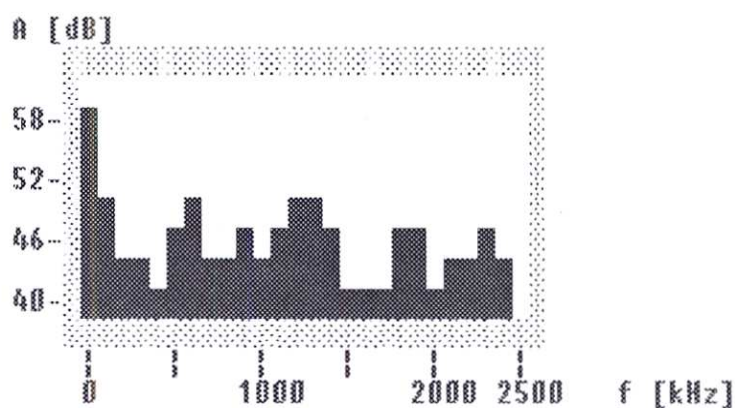
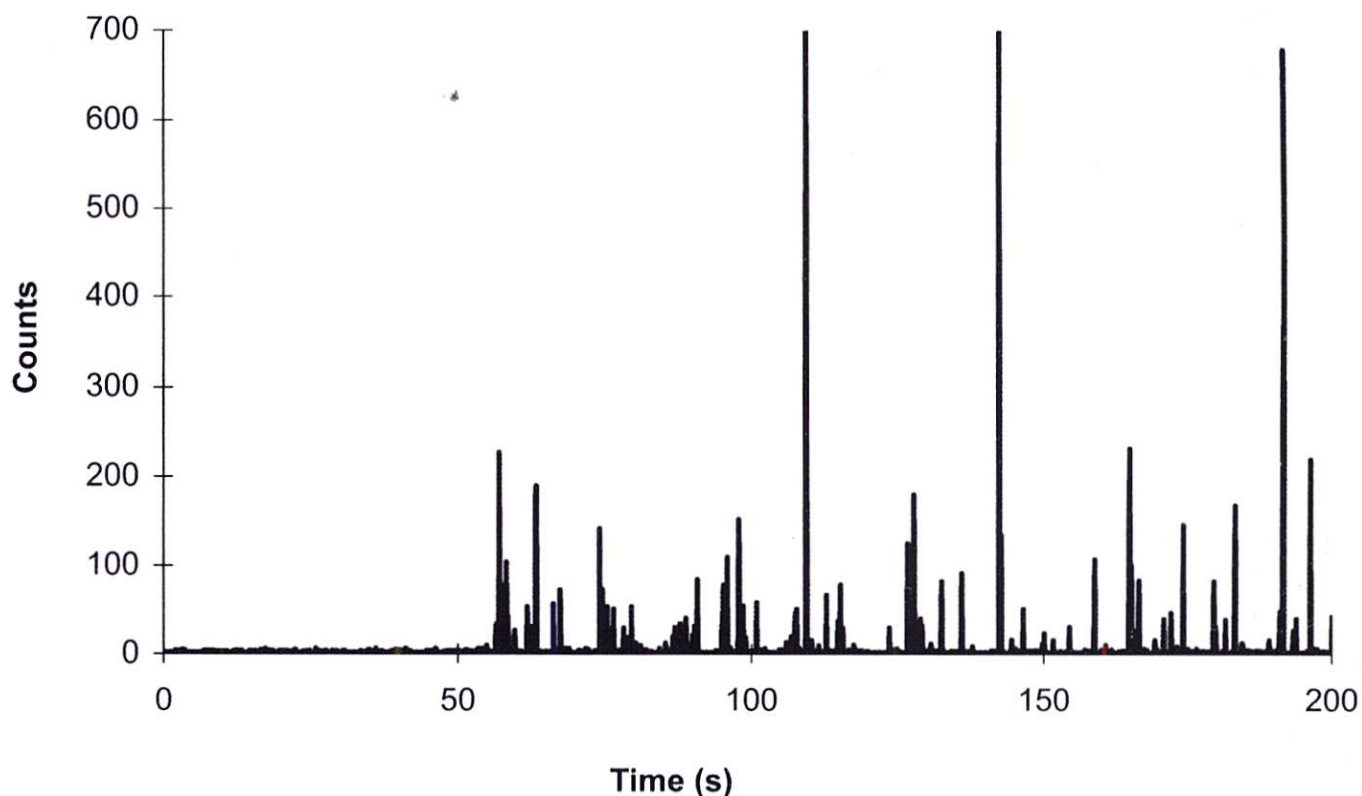
Rys. 1. Szybkość zliczeń EA oraz widmo fourierowskie zarejestrowanych impulsów w próbce SGE o gęstości  $d = 112 \text{ mg/cm}^3$ , naprężenie ściskające w kierunku równoległym

Zarejestrowana szybkość zliczeń EA w próbce impregnowanego ekspandowanego grafitu poddanego procesowi polimeryzacji próbki dla obu podstawowych kierunków naprężeń została przedstawiona na rys. 2a i 2b. Ilość zarejestrowanych impulsów jest mała, ponieważ w spolimeryzowanych kompozytach grafitowych tłumienie impulsów ultradźwiękowych jest duże, ponadto materiały te są znacznie bardziej elastyczne aniżeli prekursorzy skompresowanego grafitu ekspandowanego, a także od materiałów spolimeryzowanych po procesie pyrolizy, które to próbki są kruche. Na rysunkach pokazano także widmo fourierowskie zarejestrowanych impulsów.



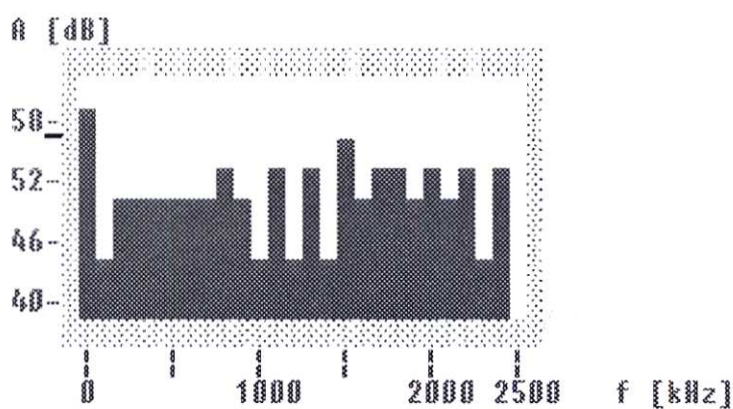
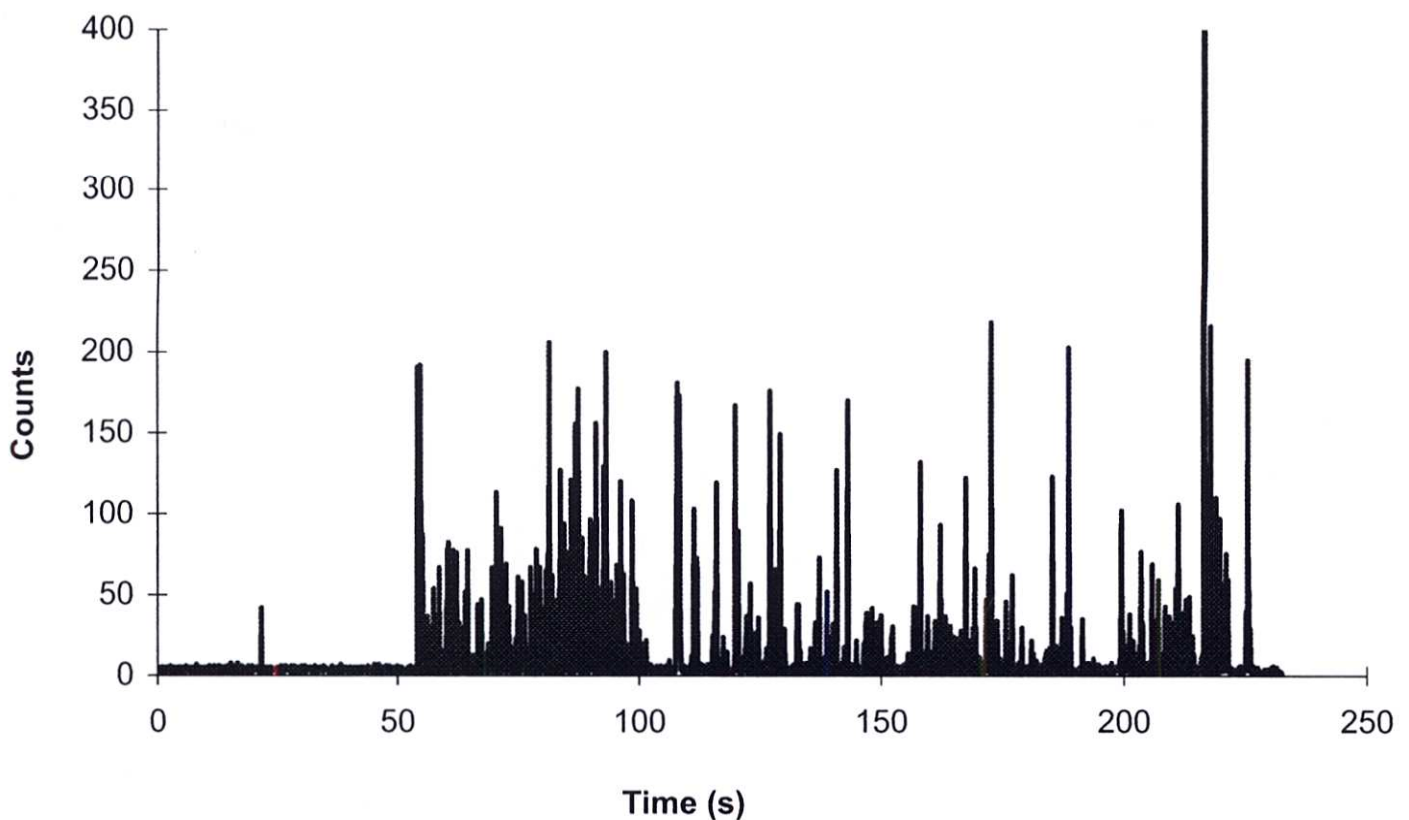
**Rys. 2a.** Szybkość zliczeń EA oraz widmo fourierowskie zarejestrowanych impulsów w próbce POL o gęstości  $d = 660 \text{ mg/cm}^3$ , naprężenie ściskające w kierunku równoległym





**Rys. 2b.** Szybkość zliczeń EA oraz widmo fourierowskie zarejestrowanych impulsów w próbce POL o gęstości  $d = 660 \text{ mg/cm}^3$ , naprężenie ściskające w kierunku prostopadłym

Szybkość zliczeń impulsów EA w materiale poddanym procesowi karbonizacji dla obu podstawowych kierunków naprężeń względem płaszczyzn uwarstwienia przedstawiają rys. 3a i 3b. Ilość zarejestrowanych impulsów jest dla obu geometrii bardzo duża tak, że widmo ma charakter widma ciągłego. Wyjaśnienie tych zjawisk może stanowić charakterystyka mechaniczna badanego materiału, który równocześnie jest twardy i kruchy. Na rysunkach pokazano także widmo fourierowskie zarejestrowanych impulsów.

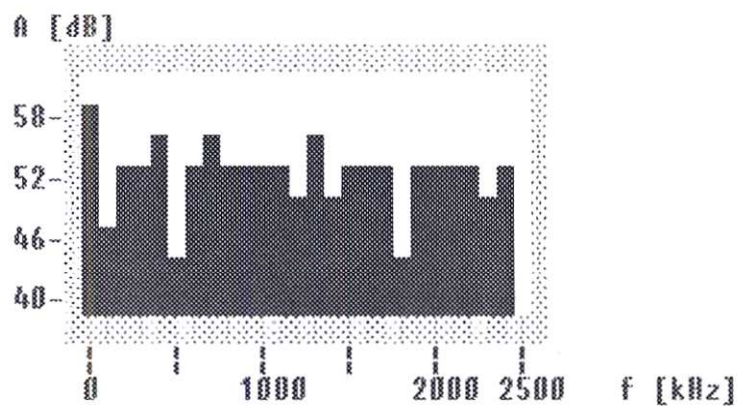
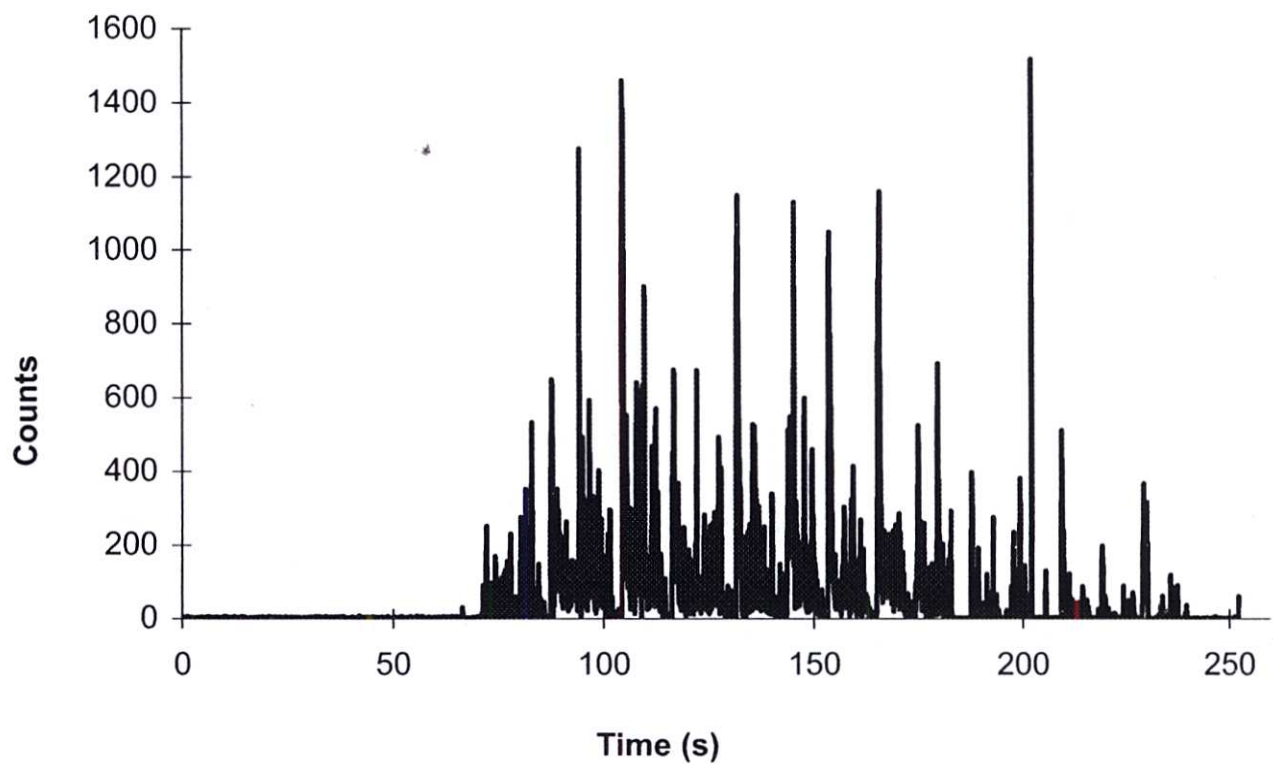


**Rys. 3a.** Szybkość zliczeń EA oraz widmo fourierowskie zarejestrowanych impulsów w próbce KAR o gęstości  $d = 498 \text{ mg/cm}^3$ , naprężenie ściskające w kierunku równoległym

## 6. Wnioski

Analizując wyniki pomiarów emisji akustycznej w badanych trzech grupach materiałów kompozytowych otrzymanych na bazie sprężonego grafitu ekspandowanego, znaleziono jednoznaczne zależności pomiędzy ich własnościami mechanicznymi a mierzonymi parametrami EA. Po procesach impregnacji i polimeryzacji sprężystość i elastyczność SGE bardzo znacznie wzrosły i są one większe niż dla materiału po procesie pyrolizy. Najmniejszą sprężystość posiada grafit SGE, a największą POL.





**Rys. 3b.** Szybkość zliczeń EA oraz widmo fourierowskie zarejestrowanych impulsów w próbce KAR o gęstości  $d = 498 \text{ mg/cm}^3$ , naprężenie ściskające w kierunku prostopadłym

Po procesie polimeryzacji jest także bardzo maskowana anizotropia materiału SGE wykazującego płaszczyzny uwarstwienia wymuszonej tekstury i stwierdzono, że POL wykazuje quasi-izotropową strukturę. Po procesie karbonizacji materiał wykazuje częściowy powrót do struktury warstwowej.

Porównanie uzyskanych wyników widma impulsów EA dla trzech grup badanych materiałów wykazało bardzo znaczne różnice między nimi. Szybkość zliczeń impulsów EA w materiałach SGE oraz POL wykazuje charakter dyskretny, natomiast w kompozycie KAR dla obu geometrii ma charakter widma ciągłego.

Stwierdzono, że parametry EA zmieniają się tylko nieznacznie ze wzrostem gęstości lub porowatości w graficie SGE. Natomiast w kompozytach POL i KAR wartości tych parametrów rosną ze wzrostem gęstości.



## Literatura

1. Green R.E., *Encyclopedia of Science and Technology* ed. Mc Graw-Hill, New York, **vol.1**, 63, 1987.
2. Burchell T.D., Cooke R.G., Mc Enaney B., Pickup I.M., *Carbon*, **23**, 739, (1985).
3. Oakden M.M., Cotton R., *Carbon'88* ed. Mc Enaney B., Mays T.J., IOP Publishers, Bristol, UK, p. 440, 1988.
4. Rose A.P., *Carbon*, **23**, 387, (1985).
5. Yin Y., Cooke R.G., Mc Enaney B., *Carbon*, **29**, 1221, (1991).
6. Gorman M.R., *J.Composite Matls.* **25**, 703, (1991).
7. Thompson D.O., Chimenti D., *Review of Progress in Quantitative Non-destructive Evaluation*, Plenum Pres, New York, 1984.
8. J. Berdowski, E. Berdowska, *Karbo*, **42**, 126, (1997).
9. J. Berdowski, M. Krzesińska, Proc. Seminaire Franco-Polonais Carbochimie Materiaux Carbones Fonctionnalisés, Zakopane, 100, (1997).
10. Malecki I., Ranachowski J., *Emisja akustyczna*, PASCAL, Warszawa, 1994.
11. Ranachowski Z., *Pomiary i analiza sygnału emisji akustycznej*, Prace IPPT PAN, **6**, Warszawa, 1996.
12. Kaiser J., Ph.D. thesis, Technische Hochschule, München, 1950.
13. Fowler T.J., *Development of an Acoustic-Emission Test for FRP Equipment*, American Society of Civil Engineering, New York, 1973.
14. G. Furdin, Laboratoire de Chimie du Solide Mineral, UA CNRS No. 158, Université Nancy I, France (1997).
15. G. Furdin, J. F. Mareche and A. Herold, French Pat. No 91-12663 (1991).

**E. BERDOWSKA, J. BERDOWSKI, F. AUBRY**

### **Properties of Composites on the Base Expanded Graphite by Investigated of Acoustic Emission Method**

#### **Summary**

Acoustic emission methods are valuable for studying many properties of carbon materials and they are very useful tool for investigations of many heterogeneous phenomenon which occur at these materials. The analysis of the respective acoustic emission parameters gives possibility to determine the micro-structural and macro-structural changes of materials.

This research work deals with application of acoustic emission method for the investigations of physical and chemical properties of compressed expanded graphite and their composites products after impregnation and carbonization. Applications of these materials as catalyst with high specific surface make them very interesting subject of study. The mechanical and structural characteristics of compressed expanded graphite and their derived materials after each technological process are presented and discussed. The samples were subjected to uniaxial compression in two different basic directions. The measurements of acoustic emission parameters were carried out at wide range of wave frequency.

