

TECHNICKÁ UNIVERZITA V LIBERCI

FAKULTA TEXTILNÍ



Margit Žaloudková

**Sledování pórovitosti C-C kompozitů v procesu přípravy
obrazovou analýzou v korelaci s jejich mechanickými
vlastnostmi**

AUTOREFERÁT DISERTAČNÍ PRÁCE

Název disertační práce: **Sledování pórovitosti C-C kompozitů v procesu přípravy obrazovou analýzou v korelaci s jejich mechanickými vlastnostmi**

Autor: **Margit Žaloudková**

Obor doktorského studia: textilní materiálové inženýrství

Forma studia: kombinovaná

Školící pracoviště: TUL, Katedra textilních materiálů

Školitel: doc. Ing. Bohumila Košková, CSc.

Školitel specialista: Ing. Zuzana Weishauptová, DrSc.

Liberec 2006

1 Předmět a cíl práce

Kompozity uhlík-uhlík (C-C) sestávají z uhlíkových vláken a uhlíkové matrice; tedy jejich složky jsou na bázi jednoho prvku. Navzdory tomu, vlastnosti tohoto druhu kompozitů jsou velmi rozmanité a závisí nejen na druhu uhlíkových vláken, ale i na typu výztuže, jejím objemovému podílu, ale také na druhu prekursoru matrice a především na podmínkách přípravy těchto kompozitů [2]. Ta je poměrně složitá, převážně mnohastupňová a je v zájmu každého výrobce či výzkumného pracovníka ověřovat výsledek každého kroku přípravy těchto materiálů. Kvalita kompozitů úzce souvisí s jejich pórovitostí, která ovlivňuje jeho další požadované vlastnosti. Systém pórů a trhlin v kompozitu má z hlediska výroby a podle následného použití kompozitů své výhody i nevýhody, otevřené póry například umožňují vhodnou reakci jejich povrchu s buňkami v případě využití kompozitu jako biomateriálu [18]. Otevřené póry a trhliny je možné dále impregnovat. Zásadní problém nastává u tzv. delaminačních trhlin na styčných plochách jednotlivých vrstev použité textilie, které mohou být rozsáhlé a vést k úplnému rozpadnutí kompozitu i při minimálním zatížení.

Cílem této práce je ověřit možnost použití obrazové analýzy nejen ke kontrole postupných kroků přípravy kompozitních materiálů uhlík-uhlík ale zejména k hlubšímu objasnění vztahu mezi strukturou a mechanickými vlastnostmi těchto kompozitů. Tato práce má za úkol detailně rozpracovat stanovení pórovitosti C-C kompozitu metodou obrazové analýzy, a to po každém jednotlivém kroku přípravy. Korelace stanovených pórovitostí s mechanickými vlastnostmi by měla ověřit úzkou souvislost mezi mechanickými vlastnostmi C-C kompozitů a složitým systémem pórů a trhlin v tomto materiálu.

Obrazová analýza prochází neustálým vývojem a zaměřuje se zejména na vytváření obecně použitelných algoritmů, zvyšování rychlosti zpracování obrazu a zautomatizování zpracování velkého množství dat, které zdokonaluje statistickou spolehlivost měření [1]. Žádný z těchto algoritmů však doposud neřeší specifickou problematiku složitého porézního systému C-C kompozitů.

2 Přehled současného stavu řešení problematiky

V současné době jsou pro stanovení pórovitosti C-C kompozitů používány metody fyzikálně-chemické, které vycházejí ze stanovení skutečné a zdánlivé hustoty porézního materiálu. Skutečná hustota se stanovuje pyknometricky, kdy penetračním médiem mohou být jak pyknometrické plyny, tak kapaliny. Zdánlivá hustota se stanovuje pomocí rtuťové pyknometrie. Další možností je velmi náročná, a proto zřídka používaná metoda stereometrického stanovení, založená na přímém geometrickém proměření dokonale pravidelného tělesa.

Při přípravě C-C kompozitů je v současné době standardně používána metoda stanovení pórovitosti dle ASTM C20-87, kde je penetračním médiem voda [50].

Z přehledu metodiky vyplývá, že doposud používané metody závisí na schopnosti penetračního média proniknout do složitého systému pórů a trhlin v kompozitu, čímž jsou, kromě dalších omezení, z měření zcela vyloučeny uzavřené póry a trhliny. Tato práce si proto klade za cíl tuto mezeru doplnit přípravou metody přímého měření pórovitosti pomocí světelné mikroskopie, kde značné zjednodušení práce a zdokonalení měření přináší obrazová analýza.

Detailním kvalitativním popisem typů trhlin a dutin 2D kompozitu a jejich kvantitativním vyhodnocením pomocí obrazové analýzy se zabývali například Gao et al. [39, 40], kteří ve své studii rozdělili vady ve 2D kompozitu do čtyř základních skupin podle toho, mezi jakými úrovněmi (stavebními jednotkami kompozitu) se nacházejí a podle jejich velikosti a orientace. Jsou to trhliny mezi vrstvami a trhliny mezi svazky, které jsou

orientovány v rovině nebo kolmo k jednotlivým vrstvám prepregu; a trhliny ve vláknech a póry uvnitř vláken, které jsou popsány jako vady materiálu [39, 40].

U kompozitů na bázi pryskyřic a smol dochází při přípravě ke vzniku pórů všech velikostí v důsledku unikání pyrolytických plynů, zejména kyslíku a vodíku jako vedlejších produktů při karbonizaci prekurzoru matrice [8]. Jortner ve své práci [28] označuje tyto póry jako „bubble pores“. Rozsáhlý systém trhlín v kompozitu je způsoben různou tepelnou roztažností uhlíkových vláken a matrice a velkou pyrolýzní ztrátou hmoty matrice při karbonizaci [29]. Trhliny v kompozitu vznikají jak při zahřívání tak při chladnutí produktu.

3 Použité metody

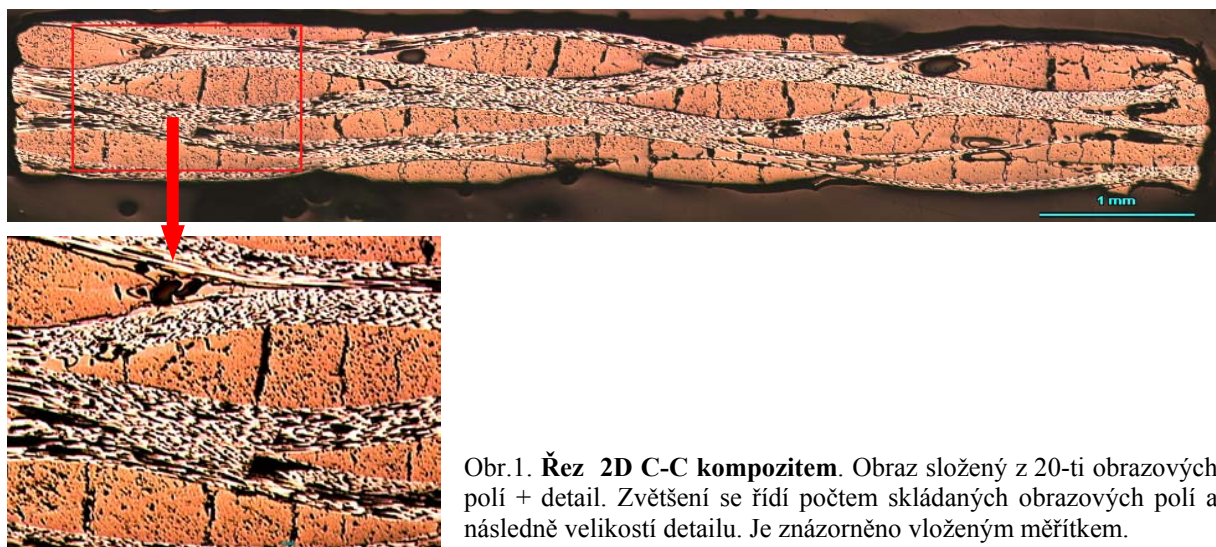
Tato práce se zaměřuje zejména na kvantitativní stanovení pórovitosti C-C kompozitu po jednotlivých krocích přípravy. Detailně popisuje přípravu kompozitů a mechanismus vzniku trhlín a pórů při zpracování. Metoda obrazové analýzy co do rozsahu měření není jako jediná omezená použitým penetračním médiem používaným v ostatních metodách. Umožňuje na řezu materiálem změřit veškerou pórovitost, jak otevřenou, tak uzavřenou a zastoupení pórů a trhlín ve velikostních třídách [38].

3.1 Obrazová analýza

Metoda obrazové analýzy spočívá v sejmutí obrazu a jeho převedení do digitální podoby a následné analýze. Optický systém, v tomto případě mikroskop s kamerou, sejme optický signál, který je pomocí CCD sensoru transformován na elektrický, a tento analogový signál je převeden pomocí video-digitizéru do podoby digitálního obrazu, který je dále zpracováván a následně analyzován. Na výstupu poskytuje výsledky v podobě dat a nebo v podobě názorného zobrazení, kterým je zpracování naměřených hodnot do grafu [45].

Metodika klasifikace a měření byla zpracována na vzorcích průmyslově vyráběného kompozitu SIGRABOND CC 1501 D, teplota karbonizace do 1000°C, německé firmy Sigri Great Lakes Carbon GMBH, D86400 Meitingen s dvaceti vrstvami výztuže z textilie tkané z pramenů vysokomodulových uhlíkových vláken.

2D C-C kompozity pro analýzu byly připraveny v laboratořích ÚSMH AV ČR klasickou prepregovou technologií z textilní výztuže Cramer z komerčních uhlíkových vláken TORAYCA T800H (Toray Industries Inc., Japonsko) v plátňové vazbě a matrice z fenolformaldehydové pryskyřice UMAFORM LE (SYNPO, Česká republika) [8]. Nábrusy pro snímání obrazů byly pořízeny standardní technikou. Obraz řezu C-C kompozitem pořízený pomocí mikroskopu a obrazového analyzátoru Lucia v celkovém pohledu a v detailu znázorňuje obr. 1.



Obr.1. Řez 2D C-C kompozitem. Obraz složený z 20-ti obrazových polí + detail. Zvětšení se řídí počtem skládaných obrazových polí a následně velikostí detailu. Je znázorněno vloženým měřítkem.

Byly proměřeny kompozity po jednotlivých krocích přípravy, které jsou stručně popsány v tabulce 1, spolu označením vzorků zavedeným v této disertační práci.

Tabulka 1. Označení a popis vzorků

Označení	Popis
P	Vytvrzený vzorek
C1	Vzorek po 1. karbonizaci
I1C2	Vzorek po 1. opakované impregnaci a 2. karbonizaci
I2C3	Vzorek po 2. opakované impregnaci a 3. karbonizaci
I3C4	Vzorek po 3. opakované impregnaci a 4. karbonizaci
I3C4G	Vzorek po 3. opakované impregnaci, 4. karbonizaci a grafitizaci
I3C4GPyC	Vzorek po 3. opakované impregnaci, 4. karbonizaci a grafitizaci, pokrytý pyrolytickým uhlíkem

Pro obsažení celého systému pórů a trhlin od nejmenších až po největší bylo nutné rozdělit měření do čtyř intervalů s použitím různých zvětšení, a to dle velikosti měřených dutin. Tyto intervaly spolu s počty měření jsou popsány v tabulce 2.

Tabulka 2. Rozdělení dutin pro měření v použitých zvětšeních

<i>Plocha dutiny [μm^2]</i>	<0,37 – 10)	<10 – 200)	<200 – 50.000)	<50.000, ∞)
Použitý objektiv	100x	20x	5x	5x
Celkové zvětšení	1000x	200x	50x	Skládané obrazy
Nejmenší měřitelný detail	0,37 μm	1,53 μm	6,1 μm	-
Počet měřených polí na nábrusu	50	20	5	1
Počet nábrusů jednoho vzorku	4	4	6	4
Celkový počet měření na vzorku	200	80	30	4

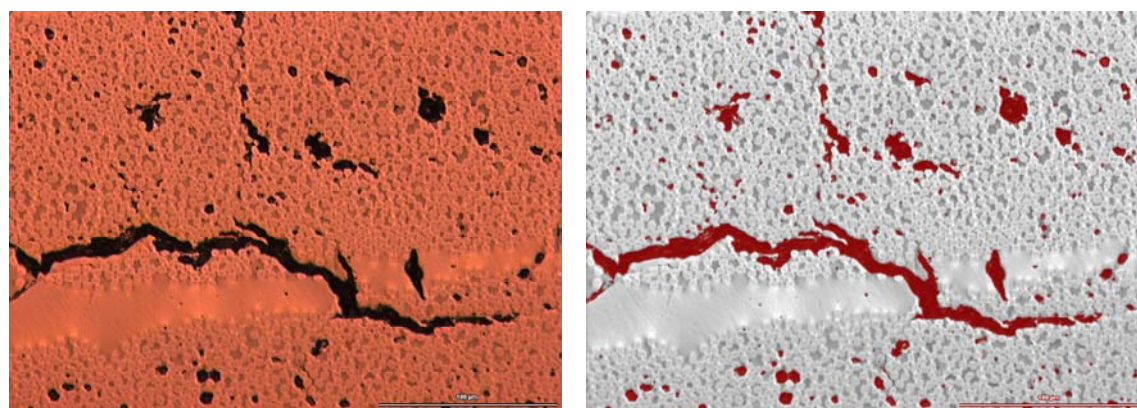
Pro zachování standardních podmínek snímání obrazů byl sestaven interaktivní inicializační makroprogram, který vede uživatele jednotlivými kroky. Nejprve je kontrolováno nastavení kamery, následně je pomocí sond intenzity zelené složky obrazu upraveno nastavení aperturní clony mikroskopu. Intenzita zelené složky obrazu je měřena na třech kruhových sondách vynesných libovolně v obraze, program vypočte průměrnou hodnotu intenzity zelené složky obrazu, výsledek je u správného seřízení mikroskopu v rozmezí 210 – 215. Pokud tomu tak není, vyzve program uživatele k upravení clony mikroskopu.

Pro každý materiál v každém jednotlivém zvětšení muselo být sestaveno vlastní inicializační makro pro maximální odlišení dutin v kompozitu. Jako nejvhodnější byl zvolen obraz v odraženém polarizovaném světle, v němž dutiny výrazně kontrastují s pozadím, tj. v tomto případě s vlákny a matricí. V inicializačním makru je možné současně provést nastavení příznaků měření (měřených vlastností), měřicího rámce, masky a restričních kritérií. To je však vhodné pouze v případě, kdy je inicializační makro přímo součástí makroprogramu pro měření a po sejmutí každého obrazu dochází přímo k jeho proměření. Vzhledem k rozsahu vlastního měření, byly v tomto případě snímky nejprve nasnímány a následně analyzovány. Inicializační makro pro snímání obrázků bylo použito samostatně.

Pro snímání obrazů byl k dispozici objektiv s nejmenším zvětšením 5x, se kterým nebylo možné sejmut nábrus kompozitu jako celek. Z měření by tak byly vyloučeny velké delaminační trhliny procházející po celé délce nábrusu a velké dutiny nedostatečně prosycené matricí. Systém LUCIA 4.60 umožňuje skládání obrazů z více záběrů. Celý nábrus je po

jednotlivých obrazových polích nasnímán s objektivem 5x a složen, v tomto případě až z 38 obrazů. Analýza dutin souměřitelných s velikostí jedné vrstvy kompozitu je prováděna přímo v tomto obraze, popř. v jeho jednotlivých navazujících sekcích.

Další transformace obrazu a jeho proměření bylo zpracováno do hlavního makroprogramu pro měření pórovitosti. Obraz byl nejprve převeden do odstínů šedé. Šedé obrazy jsou speciálními případy barevných obrazů, jedná se o obrazy odvozené. Hodnoty obrazových bodů (pixelů) šedého obrazu se mění od 0 do 255, jsou však stejné pro všechny tři složky v každém obrazovém bodu. Původnímu obrazu u všech sledovaných materiálů nejlépe odpovídala transformace separací jedné z barevných složek obrazu. Dalším krokem bylo zvýšení kontrastu pomocí lineární bodové transformace obrazu. Separace jednotlivých složek obrazu a zvýšení kontrastu je u jednotlivých materiálů a zvětšení různé vzhledem k odlišnosti materiálů jako takových a vzhledem k rozdílným optickým podmínkám pro snímání nastaveným jednotlivými inicializačními makry. Obrazy v odstínech šedé byly dále převedeny do binární podoby – segmentovaného obrazu. Segmentované neboli binární obrazy mají jen dvě možné hodnoty, 0 pro pozadí a maximální hodnotu 255 pro objekty a struktury [46]. Výsledkem naprahování je tedy „dvoubarevný obraz“ kde jsou na pozadí vláken a matrice znázorněny dutiny v kompozitu, viz obr. 2.



Obr. 2. Obraz grafitizovaného C-C kompozitu sejmutý kamerou a obraz v odstínech šedé po naprahování

Matrice i vlákna kompozitu vykazují vysokou optickou odrazivost, jak dokumentuje tabulka 3., světlejší uhlíková vlákna a uhlíková matrice jsou v obraze poměrně snadno odlišitelné od tmavých pórů a trhlin. K přesnému vykreslení dutin přispívají i již dříve provedené úpravy obrazu – vytažení jedné z barevných složek a zvýšení kontrastu. Výsledný překryvový obraz odpovídá vyobrazení dutin v původním zdrojovém obraze.

Tabulka 3. Optická odrazivost **R** vláken a matrice v C-C kompozitech stanovená podle ČSN ISO 7404-5

	VI.T 800		Vytvrzený kompozit		C-C karbonizovaný		C-C grafitizovaný	
	vlákna	matrice	vlákna	matrice	vlákna	matrice	vlákna	matrice
R [%]	4,02 ±0,16	4,01±0,16	1,42 ±0,14	5,35 ±0,23	4,46±0,36	4,24±0,11	4,82 ±0,24	

V některých mezních situacích, například při okraji nábrusu nebo v případě výskytu velkých trhlin nedojde k dokonalému překrytí segmentovaného a původního obrazu. Tuto skutečnost je v daném případě nutné posoudit subjektivně porovnáním původního obrazu s binárním pomocí nedestruktivního překrytí obou obrazů. Po posouzení následuje úprava a zpracování binárního obrazu pomocí morfologických operací, které jsou součástí systému Lucia 4.60.

Pro měření charakteristik dutin v kompozitu byly pro další zpracování předvoleny příznaky popisující zastoupení dutin co do velikosti a z hlediska případného rozlišení pórů a trhlin i co do tvaru měřených útvarů. Póry jsou z hlediska tvaru přednostně eliptické až kruhové, kdežto trhliny ve všech velikostních třídách jsou protáhlé. Tento faktor by bylo možné využít v nastavení restričních kritérií minimální kruhovosti nebo elongace měřených útvarů.

Měření v binárním obraze bylo provedeno automaticky, na aktuálním binárním obraze byl změřen soubor nadefinovaných příznaků, a to pouze na objektech, jejichž velikost odpovídá nastavenému restričnímu kritériu, viz tab. 2. Naměřená data byla postupně automaticky ukládána do předem připravených souborů v programu Microsoft Excel, spolu se základní statistikou vytvořenou programem Lucia.

Po seřazení dle použitých zvětšení byly hodnoty plochy dutin rozděleny do ekvidistantních tříd. Četnost dutin v jednotlivých velikostních třídách byla vztažena k celkové proměřené ploše pro každé zvětšení. Výsledkem je četnost dutin dané velikostní třídy na μm^2 a jejich plošný podíl, resp. pórovitost.

3.2 Mechanické vlastnosti

Mechanické vlastnosti zkoumaných vzorků byly měřeny metodou rezonančních frekvencí běžně používanou v ÚSMH AV ČR [49]. Z rezonančního spektra podélných kmitů ortotropního deskového pásu je určován podélný modul v tahu, Poissonova konstanta a případně příčný modul v tahu. Z rezonančního spektra příčných kmitů je potom možno získat smykový modul. Přednostmi této metody jsou především vysoká přesnost získaných výsledků, experimentálně snadné a poměrně rychlé určení rezonančních frekvencí, jednoduchost a relativně nízká pořizovací cena měřicího zařízení. Tato metoda je zcela nedestruktivní, což jí předurčuje pro použití při vývoji nákladných materiálů [49].

Měření rezonančních frekvencí mechanických kmitů vzorků byla provedena na přístroji Erudite (resonant frequency tester) CNS Electronics Ltd., London, UK. Na budící elektrodu je přivedeno střídavé napětí harmonického průběhu s amplitudou 400 V o požadované budící frekvenci 10 Hz až 100 kHz. Na elektricky vodivý vzorek, který je uzemněn, působí elektrostatická síla vyvolaná tímto napětím. Tato síla potom budí mechanické kmity. Elektrodynamické poměry na kontaktu vzorku s elektrodou jsou obdobné jako na kondenzátoru a při střídavém napětí vzorkem protéká elektrický proud. To umožňuje snímání signálu mechanických kmitů vzorku na stejném principu jako buzení.

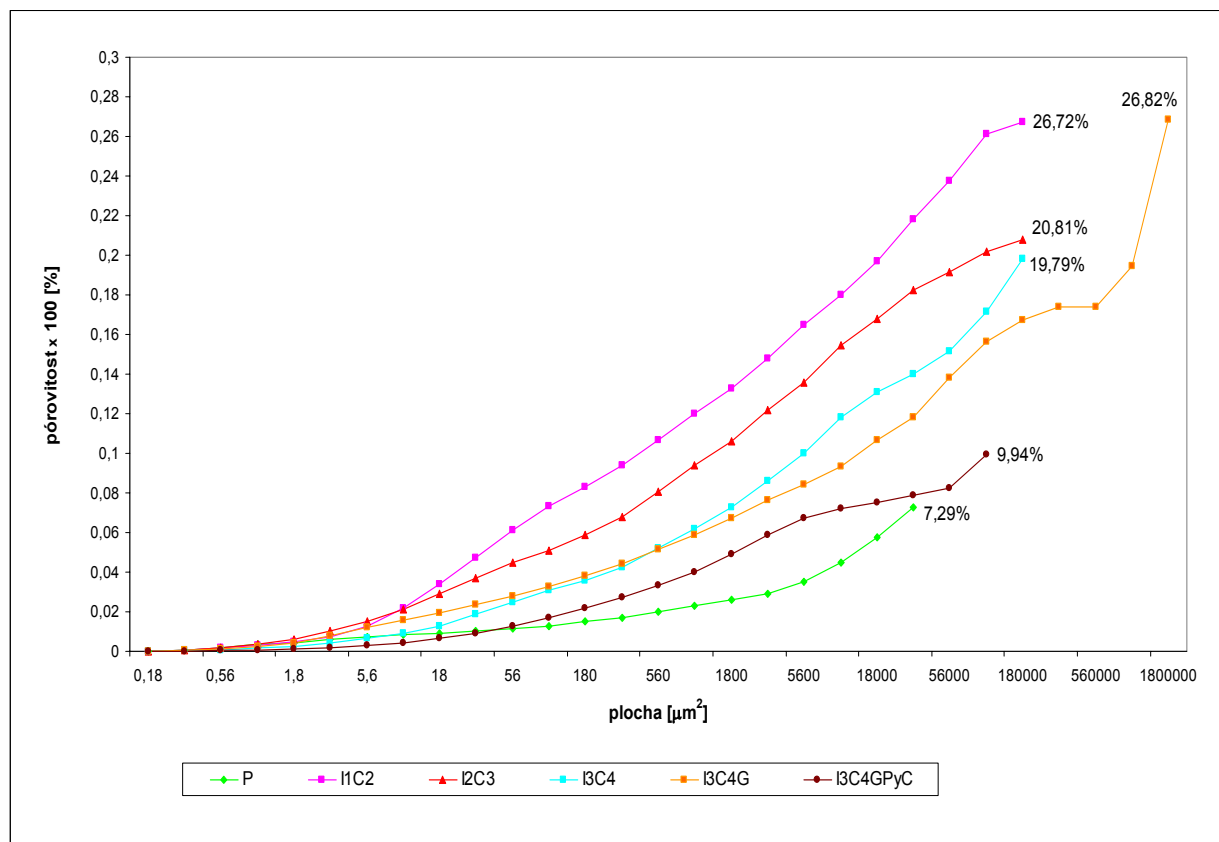
Mechanická pevnost studovaných materiálů byla měřena v třibodovém ohybu při rozpětí podpor 40 mm. Pro tento experiment bylo použito zařízení Inspekt 50 kN (fy. Hegewald & Peschke, SRN) se siloměrem 5 kN [49].

4 Přehled dosažených výsledků

Omezený rozsah tezí nedovoluje hodnotit a diskutovat všechny dosažené nové výsledky popsané systémem grafů, který dokumentuje vývoj četnosti pórů a trhlin v jednotlivých velikostních třídách po postupných krocích přípravy sledovaného kompozitu. Průběhy pórovitostí jednotlivých výrobních kroků C-C kompozitu byly společně zakresleny do souhrnného grafu obr. 3. Stupeň po první karbonizaci C1 není v grafu uveden, jelikož kompozit po 1. karbonizaci se ukázal pro měření metodou obrazové analýzy nepoužitelný. Po tepelném zpracování došlo k velkému hmotnostnímu úbytku matrice, a v kompozitu jsou rozsáhlé trhliny všech velikostí. Nebyly měřeny ani mechanické vlastnosti tohoto kompozitu vzhledem k nedostatečné soudržnosti trámek určených pro měření.

Ze srovnání výsledků vykazujících pokles pórovitosti ve všech krocích opakované impregnace a karbonizace dochází k postupnému zaplňování pórů a trhlin maticí. Zastoupení dutin v jednotlivých velikostních třídách s dalšími kroky impregnace a karbonizace postupně

klesá. Obecně je četnost dutin v nejmenších velikostních třídách nejvyšší, avšak tyto drobné dutiny se na celkové stanovené pórovitosti kompozitu výrazně neprojevují.



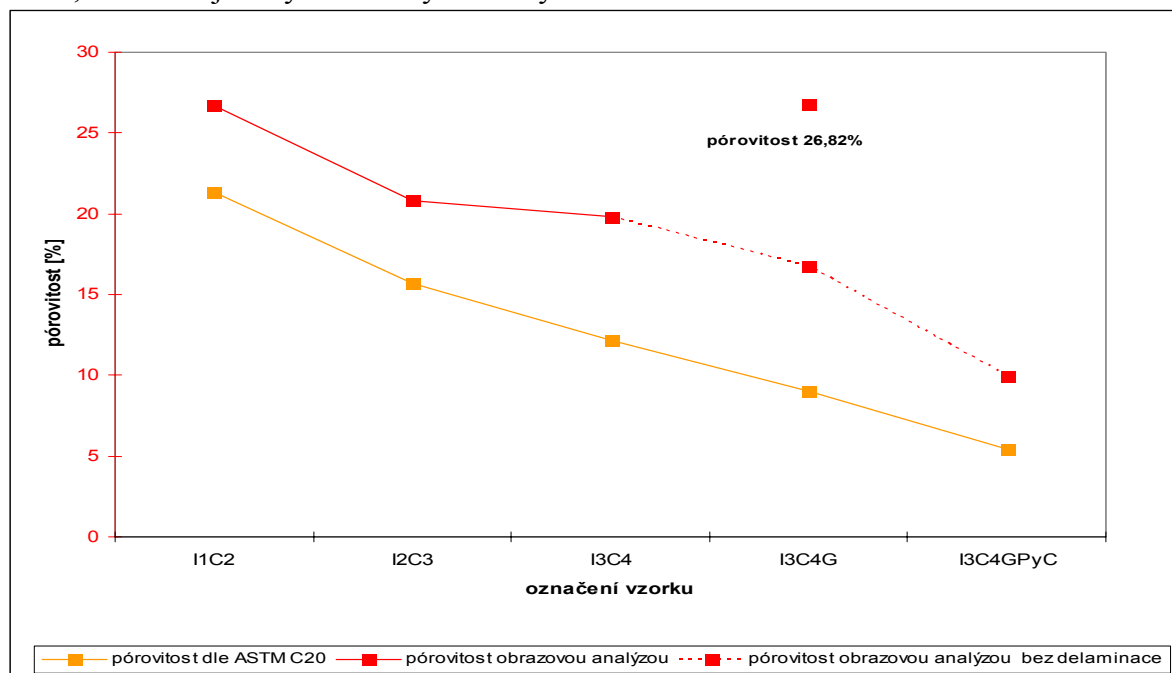
Obr. 3. Přehled pórovitostí měřených obrazovou analýzou

Pórovitost vzorků výrazně klesá až do fáze třikrát karbonizovaného C-C kompozitu. Zde byla hodnota pórovitosti stanovena na 20,81%. Pokles pórovitosti po čtvrté karbonizaci již není výrazný, klesá pouze na 19,79%. Porovnání celkové pórovitosti a průběhu kumulativní křivky pórovitosti kompozitů I2C3 a I3C4 dokazuje minimální vliv 3. impregnace a 4. karbonizace na pórovitost kompozitu. Po 4. karbonizaci však dochází k dvojnásobnému zvýšení podílu velkých dutin měřitelných pouze ve skládaném obraze. Začíná se projevovat výrobní vada a počínající delaminace. Při skládání kompozitu v prvním kroku přípravy pravděpodobně došlo k přesycení materiálu prekurzorem matrice. Jednotlivé vrstvy po té po sobě při lisování sklouzly a došlo ke vzniku „kapes“, ve kterých byla pouze matrice. Vzhledem ke značné objemové změně matrice při pyrolýze (tzn. objemovému smrštění okolo 40% [12, 16], způsobenému jak pyrolýzní ztrátou vlastní hmoty, tak zvýšením objemové hmotnosti při pyrolýze) došlo v místech přesycení ke vzniku velkých dutin. Vzniklé dutiny zůstaly částečně uzavřené dalším impregnacím a vedly k selhání kompozitu po grafitizaci.

U grafitizovaného kompozitu došlo v místě přesycení k delaminaci některých vzorků. Při pokusu o pokrytí a infiltraci pyrolytickým uhlíkem v následujícím kroku přípravy vzorek delaminoval. Byl použit vzorek z jiné řady připravený stejným postupem, který byl pokryt pyrolytickým uhlíkem a byla na něm změřena pórovitost a mechanické vlastnosti. Hodnoty stanovené na tomto vzorku I3C4GPyC odpovídají hodnotám předpokládaným u vzorků pokrytých pyrolytickým uhlíkem. Pyrolytický uhlík zcela zaplňuje menší otevřené póry a trhliny do okamžiku uzavření ústí těchto dutin postupným ukládáním PyC. Větší otevřené dutiny jsou po infiltraci zaplněny částečně.

4.1 Porovnání s hodnotami pórovitosti dle ASTM C20

V následujícím grafu obr. 4. a tabulce 4. je provedeno porovnání hodnot pórovitosti vzorků metodou obrazové analýzy a dle normy ASTM C20. Hodnoty pórovitosti dodatečně připraveného vzorku pokrytého pyrolytickým uhlíkem jsou v grafu zobrazeny přerušovanou čarou, v tabulce jsou tyto hodnoty uvedeny odděleně.



Obr. 4. Hodnoty pórovitostí podle obrazové analýzy a ASTM C20

Hodnota pórovitosti u všech kroků přípravy C-C kompozitu metodou obrazové analýzy je dle předpokladů vyšší, neboť se stanoví celková hodnota pórovitosti (uzavřená i otevřená pórovitost), metodou ASTM C20 se stanoví pouze pórovitost otevřená.

Tabulka 4. Hodnoty pórovitostí obrazovou analýzou a dle ASTM C20

Vlastnost / Vzorek	P	C1	I1C2	I2C3	I3C4	I3C4G	I3C4GPyc
Pórovitost obrazovou analýzou [%]	7,29		26,72	20,81	19,79	26,82	9,94
Pórovitost ASTM C20 [%]	5,41	27,4	21,34	15,7	12,18	9,04	5,43
Rozdíl [%]	1,88		5,38	5,11	7,61	17,78	4,51

Z porovnání rostoucího rozdílu hodnot pórovitosti naměřených oběma metodami u čtyřikrát karbonizovaného vzorku (7,61 %) a grafitizovaného vzorku (17,78%) vyplývá, že při měření pórovitosti dle ASTM C20 se počínající delaminace vzorků neprojeví, hodnota pórovitosti stanovená touto metodou po grafitizaci klesá a kompozit je možno považovat za strukturně ideální. Následnou delaminaci při pokryvu pyrolytickým uhlíkem pak není možné vysvětlit.

Stanovení pórovitosti dle normy ASTM C20 vychází z vážení vzorků suchých, vzorků ponořených do vroucí vody a vzorků po vyjmutí. Před vážením po vyjmutí z vroucí vody jsou vzorky zlehka otírány vlhkou bavlněnou tkaninou [50]. Při tomto otírání pravděpodobně došlo k odsátí vody z velkých delaminačních trhlin v grafitizovaném kompozitu a jejich zastoupení se na pórovitosti změřené dle ASTM C20 neprojevilo.

4.2 Mechanické vlastnosti

Na vzorcích kompozitu byly po jednotlivých krocích přípravy měřeny mechanické vlastnosti. Byl měřen Youngův modul E , smykový modul G a pevnost v ohybu Rm .

Mechanické vlastnosti byly měřeny v sérii vzorků počínaje vzorkem po druhé karbonizaci. Hodnoty vzorku s povlakem pyrolytickým uhlíkem jsou v tabulce uvedeny odděleně.

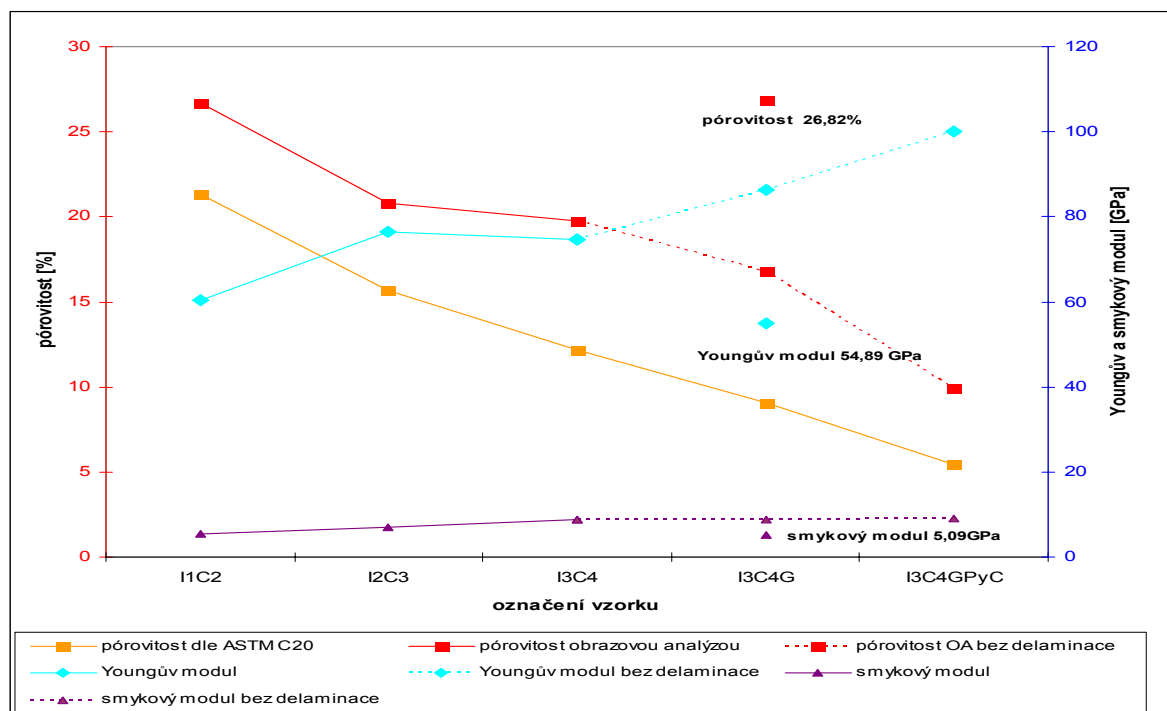
Tabulka 5. Mechanické vlastnosti analyzované série vzorků

Vzorek / Vlastnost	E [GPa]	G [GPa]	Rm [MPa]
I1C2	60,3	5,36	93,94
I2C3	76,47	6,89	109,34
I3C4	74,58	8,70	84,56
I3C4G	54,89	5,09	76,68
Náhradní vzorek			
I3C4GPyC	100,08	9,08	244,25

Sledovaná série vzorků vykazuje očekávanou tendenci vývoje elastických konstant (Youngův modul, smykový modul) v jednotlivých stupních impregnace. Po grafitizaci však zde dochází k snížení zhruba o 30 %. Tento výsledek není typický. Také pevnost v ohybu se snížila, přestože při správné technologii výroby dochází po grafitizaci k jejímu zvýšení.

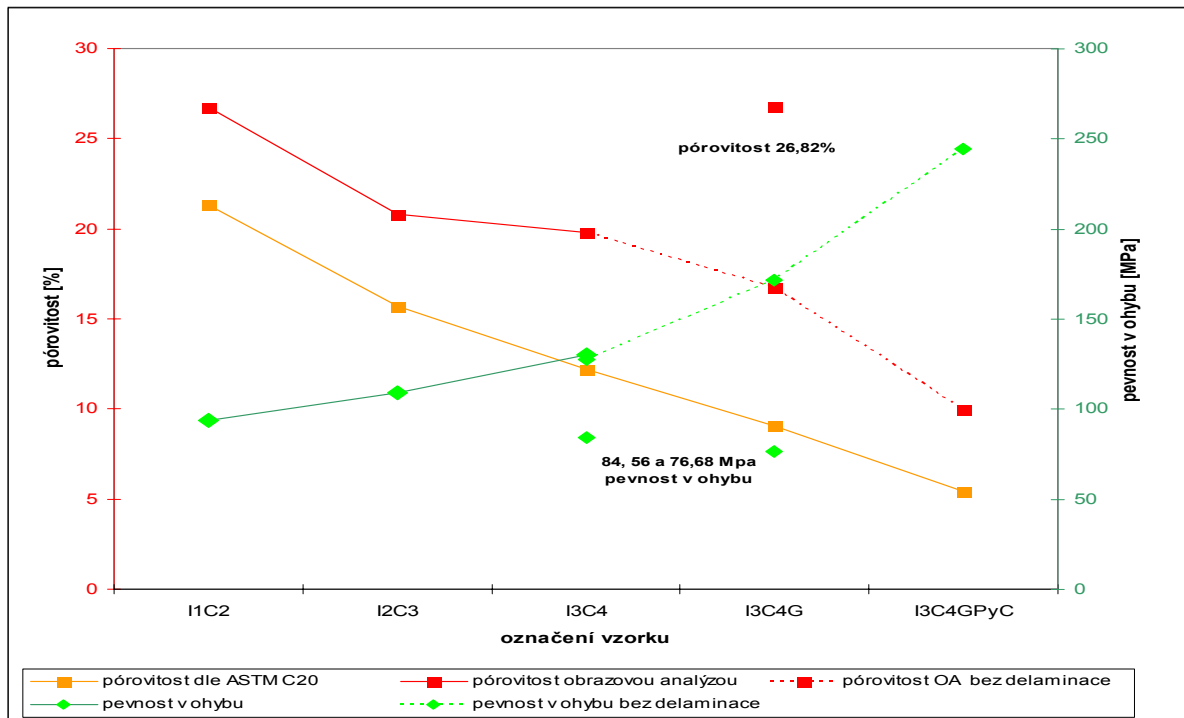
4.3 Korelace pórovitostí a mechanických vlastností

Na grafech obr. 5. a 6. a ve zdrojové tabulce 5. je porovnán průběh naměřených pórovitostí na jedné straně a mechanických vlastností na straně druhé. Hodnoty odpovídající dodatečně připravenému vzorku s povlakem pyrolytickým uhlíkem I3C4GPyC jsou v grafu vždy doplněny přerušovanou čarou v barvě odpovídající zobrazované veličině. Tato přerušovaná čára zároveň dokumentuje, jaký je předpokládaný vývoj dané veličiny s vyloučením technologické chyby při přípravě. Hodnoty grafitizovaného vzorku I3C4G s delaminací jsou v grafu vyneseny samostatnými body v barvě odpovídající zobrazované veličině a jsou pro přehlednost doplněny popiskem. V tabulce jsou hodnoty odpovídající vzorku s povlakem pyrolytickým uhlíkem I3C4GPyC uvedeny odděleně.



Obr. 5. Korelace pórovitostí a elastických konstant E a G

Vývoj Youngova a smykového modulu vykazuje předpokládanou tendenci až do čtvrté karbonizace, čtvrtou karbonizací se hodnoty Youngova a smykového modulu, stejně jako pórovitost stanovená metodou obrazové analýzy, výrazně nemění. Po grafitizaci dochází k prudkému zlomu průběhu jak elastických konstant tak pórovitosti měřené obrazovou analýzou, jak je dokumentováno samostatnými body jednotlivých veličin v obou grafech. Předpokládaná tendence dalšího vývoje jednotlivých veličin u běžného vzorku bez delaminace je znázorněna přerušovanou čarou.



Obr. 6. Korelace pórovitostí a pevnosti v ohybu

U hodnot pevnosti v ohybu dochází ke zlomu v tendenci vývoje již u měření po čtvrté karbonizaci u vzorku I3C4, hodnota tohoto měření pevnosti v ohybu je v grafu také vynesena samostatným bodem. Negativně se zde projevují nově vzniklé velké dutiny ve čtyřikrát karbonizovaném kompozitu měřitelné pouze v padesátinásobném zvětšení, jejichž zastoupení je v tomto vzorku dvakrát vyšší než u předchozích kroků přípravy. U grafitizovaného vzorku dochází k dalšímu poklesu pevnosti v ohybu.

Tabulka 6. Souhrnná tabulka pórovitostí a mechanických vlastností

Vlastnosť / Vzorek	P	C1	I1C2	I2C3	I3C4	I3C4G	I3C4GPyc
Pórovitosť obrazovou analýzou [%]	7,29		26,72	20,81	19,79	26,82	9,94
Pórovitosť ASTM C20 [%]	5,41	27,4	21,34	15,70	12,18	9,04	5,43
E [GPa]			60,3	76,47	74,58	54,89	100,08
G [GPa]			5,36	6,89	8,70	5,09	9,08
Rm [MPa]			93,94	109,34	84,56	76,68	244,25

5 Zhodnocení výsledků a nových poznatků

V této disertační práci byla podrobně zpracována problematika přípravy C-C kompozitů a vzniku pórovitosti jako třetí fáze kompozitu, která významným způsobem ovlivňuje užité vlastnosti materiálu. Byl vypracován detailní postup stanovení pórovitosti materiálů metodou obrazové analýzy, a to po jednotlivých krocích přípravy, kdy se kromě mechanických a strukturních vlastností mění i optická odrazivost materiálu. Vlastní snímání a analýza jednotlivých mikrosnímků byla zcela zautomatizována vytvořením komplexního systému pořizování, analýzy a archivace obrazů pomocí makroprogramů. Vytvořením těchto uživatelských makroprogramů byla vyřešena časová náročnost prováděných měření a zejména standardnost stanovení pórovitosti v rámci této metody. Připravená metoda umožňuje také stanovit zastoupení dutin v jednotlivých velikostních třídách, což je praktické například v případě ověřování vhodnosti použití kompozitu jako biomateriálu.

Nově bylo zjištěno, že po druhé impregnaci a třetí karbonizaci se již kompozit další opakovanou impregnací a karbonizací výrazně nemění a tento krok z přípravy C-C kompozitů v našich podmínkách je možné vyloučit. Celá příprava materiálu pro další použití se tím urychlí a také zlevní. Pórovitost stanovená metodou obrazové analýzy klesá u vzorku po třetí impregnaci a čtvrté karbonizaci již pouze o 1,02% (při stanovení dle ASTM C 20 je tento rozdíl 3,14%), tomu odpovídají i sledované mechanické vlastnosti, jejichž hodnoty se při srovnání těchto dvou vzorků také výrazně nemění. Z toho vyplývá, že třetí impregnace a čtvrtá karbonizace kompozitu již nejsou pro maximální zlepšení užitečných vlastností kompozitu nijak významné, převážná část porézního systému je již uzavřená a prekurzor matrice do materiálu nepronikne natolik, aby se jeho pórovitost výrazně změnila.

Již dříve zmíněnou výhodou stanovení pórovitosti metodou obrazové analýzy je možnost obsažení pórovitosti celé – otevřené i uzavřené, což doposud používané metody neumožňují. V tomto konkrétním případě se projevilo zejména neodhalení delaminace u grafitizovaného vzorku, dle ASTM C 20 je tento vzorek ideální a hodnoty pórovitosti odpovídají předpokládanému vývoji po grafitizaci. Metodou ASTM C 20 není možné změřit velké delaminační trhliny, ze kterých voda jako penetrační médium buďto samovolně nebo po otření vytéká. Při použití metody obrazové analýzy je tato delaminace zřetelně patrná již na skládaném obraze pořízeném jen v padesátinásobném zvětšení. Počínající delaminace sledovaného materiálu je pozorovatelná již u vytvrzeného materiálu. Při přípravě jednotlivých vrstev kompozitu pravděpodobně došlo k přesycení prepregů prekurzorem matrice a jejich následnému vzájemnému posuvu při skládání a lisování. Metoda obrazové analýzy umožňuje odhalení této technologické chyby již na samotném počátku přípravy.

Korelace pórovitostí stanovených metodou obrazové analýzy se zjištěnými mechanickými vlastnostmi kompozitu po jednotlivých stupních přípravy potvrdila zlom v průběhu elastických konstant (Youngova a smykového modulu) u grafitizovaného vzorku s počínající delaminací. Pevnost v ohybu klesá již u vzorku po třetí impregnaci a čtvrté karbonizaci, projevují se zde nově vzniklé velké dutiny popsané u vzorku I3C4.

Porovnání se standardně měřenými hodnotami pórovitosti dle ASTM C 20, podle kterých je kompozit zdánlivě ideální, tento pokles všech sledovaných hodnot mechanických vlastností nevysvětluje, stejně jako následné selhání a úplnou delaminaci vzorků při pokusu o pokryv pyrolytickým uhlíkem.

Nezpochybnitelnou předností metody obrazové analýzy je i možnost detailního popisu porézního systému v kompozitu co do velikosti, orientace a uspořádání dutin v materiálu. K dalšímu studiu této problematiky je již nyní k dispozici rozsáhlý soubor dat pořízených v rámci analýzy jednotlivých mikrosnímků. Zpracování těchto dat může být dalším cílem využití metody obrazové analýzy při podrobném popisu systému pórů a trhlín v kompozitu.

6 Práce autora se vztahem ke studované problematice

- [1] Burešová, M.: Měření objemového podílu vláken v 1D C-C kompozitech metodou obrazové analýzy. In Proceedings of *STRUTEX'97*, Liberec 1997, s. 85 -92
- [2] Burešová, M.: Image analysis - fibre volume fraction and mutual resolution of fibres and matrix in C-C composites. In Proceedings of the *TEXTSCI'98*, Liberec, 1998, s. 576 – 578
- [3] Burešová, M., Černý, M.: Relation between fibre volume fraction and mechanical properties of C-C composites. In Proceedings of the *Eurocarbon'98*, Strasbourg 1998, s. 491-492
- [4] Burešová, M.: Klasifikace a rozdělení pórů a trhlin ve 2D C-C kompozitech. Obrazová analýza. In Proceedings of *STRUTEXI'98*, Liberec 1998
- [5] Burešová, M.: Využití analýzy obrazu pro měření strukturních parametrů C-C kompozitů (1998). Seminář *Laboratory Imaging 1998*, Praha 1998
- [6] Glogar, P., Černý, M., Krula, M., Burešová, M.: Elastic properties of carbon-carbon cylindrical shells with braided reinforcement. In Proceedings of the *3rd International Conference on New Product and Production Technologies for a New Textile Industry'99*, Gent, s. 122-128
- [7] Glogar, P., Burešová, M., Manocha, L.: Studies on change in void structures in ceramic impregnated CFRC with heat treatment using Image analysis, In Proceedings of *Eurocarbon 2000*, Berlín 2000, SRN, s. 209-210
- [8] Balík, K., Burešová, M.: Obrazová analýza kompozitních materiálů. Studium struktury. Ve sborníku *Digitální zobrazování v biologii a medicíně*. České Budějovice, 2000, s. 16, ISBN: 80-901250-5-0
- [9] Burešová, M., Balík, K.: Study of the surface properties of C-C composites as biomaterials. In Proceedings of *Biomaterialy w medycynie i weterynarii*, Ryto 2000, Polsko, s. 15, grant č.106/99/0491
- [10] Burešová, M., Balík, K.: Study of the surface properties of C-C composites as biomaterials. *Engineering of Biomaterials 12/III*, s. 28-30 (2000), ISSN 1429-7248
- [11] Balík, K., Burešová, M., Machovič, V., Novotná, M., Pešáková, V., Sochor, M.: Biocompatibility of C-C composites covered with PyC and pHEMA, In proceedings of *Biomaterials in medicine and veterinary*, Ryto 2001, Polsko
- [12] Burešová, M.: Použití obrazové analýzy při měření strukturních charakteristik C-C kompozitů., *Seminář Laboratory Imaging 2001*, Praha 2001
- [13] Burešová, M.: Digitalizace a skládání velkých obrazů pro měření pórovitosti kompozitů., In Proceedings of *Digitální zobrazování v biologii a medicíně 2001*, České Budějovice, s. 31
- [14] Žaloudková, M.: Image analysis of the fibre volume fraction and the porosity of carbon-carbon composite materials. Bulletin České společnosti pro uhlíkové materiály 1/2001
- [15] Burešová, M., Balík, K., Machovič, V., Novotná, M., Pešáková, V., Hulejová, H., Sochor, M.: Biocompatibility of C-C composites covered with PyC and pHEMA. *Engineering of Biomaterials 20*. s. 3-5 (2002), ISSN 1429-7248

7 Literatura

- [1] Kelly, A., Zweben, C.: *Comprehensive Composite Materials*, Elsevier Science under the Pergamon imprint, 2000, ISBN: 0-08-042993-9
- [2] Vix-Guterl, C., Shah, S., Dentzer, J., Ehrburger, P., Manocha, L.M., Patel, M., Manocha, S.: Carbon/carbon composites with heat-treated pitches II. Development of porosity in composites. *Carbon* 39, 673-683 (2001), ISSN: 0008-6223/01
- [3] Marsh, H., Rodríguez-Reinoso, F.: *Sciences of Carbon Materials*, University of Alicante Secretariado de Publicaciones, 2000 Spain, ISBN: 84-7908-544-4
- [4] Meissner, B., Zilvar, V.: *Fyzika polymerů*, SNTL, Praha 1987
- [5] Savage, G.: *Carbon – Carbon Composites*, Chapman & Hall, 1993, ISBN: 008 0437133
- [6] Agarval, B.D., Broutman, L.J.: *Vláknové kompozity*, SNTL, Praha 1987
- [7] Bareš R. A.: *Kompozitní materiály*, SNTL, Praha 1988
- [8] Fitzer, E., Manocha, L. M.: *Carbon Reinforcements and Carbon/Carbon Composites*, Springer 1998, ISBN: 3-540-62933-5
- [9] Dresselhaus, M. S., Dresselhaus, G., Sugihara, K., Spain, I. L., Goldberg, H. A.: *Graphite fibers and Filaments*, Springer 1988, ISBN: 3-540-18938-6
- [10] Burešová, M., Černý, M.: Relation between fibre volume fraction and mechanical properties of C-C composites. In Proceedings of the *Eurocarbon '98*, Strasbourg 1998, s. 491-492
- [11] Burešová, M.: Image analysis - fibre volume fraction and mutual resolution of fibres and matrix in C-C composites. In *Proceedings of the TEXTSCI'98*, Liberec, 1998, sborník s. 576 – 578
- [12] Thomas, C. R.: *Essential of Carbon-Carbon Composites*, The Royal Society of Chemistry, 1993, ISBN: 0 –85186-804-5
- [13] Inagaki, M.: *New Carbons – Control of Structure and Function*, Elsevier Science, 2000, ISBN: 0 08 043713 3
- [14] Ismail, M.K.I.: On the reactivity, structure, and porosity of carbon fibers and fabrics, *Carbon* 29, s. 777-792 (1991), ISSN: 0008-6223/91
- [15] Rellick, G. S., Adams, P.M.: TEM studies of resin-based matrix microstructure in carbon/carbon composites. *Carbon* 32, s. 132 – 137 (1994), ISSN: 0008-6223/94
- [16] Figueiredo, J.L., Bernardo, C. A., Baker, R. T. K., Huttinger, K. J.: *Carbon Fibers Filaments and Composites*, Netherlands 1990, ISBN: 0-7923-0602-3
- [17] McEnaney, B.: Adsorption and structure in microporous carbons. *Carbon* 26, s. 267-274 (1988), ISSN: 0008-6223/88
- [18] Balík, K., Burešová, M.: Obrazová analýza kompozitních materiálů. Studium struktury In *Digitální zobrazování v biologii a medicíně: sborník konference*. České Budějovice, 2000, s. 16, ISBN: 80-901250-5-0
- [19] Glogar, P., Černý, M., Krula, M., Burešová, M.: Elastic properties of carbon-carbon cylindrical shells with braided reinforcement. In *Proceedings of the 3rd International Conference on New Product and Production Technologies for a New Textile Industry '99*, Gent, s. 122-128, grant číslo No. 106/99/0096
- [20] Klučáková, M.: *Impregnace kompozitních materiálů uhlík-uhlík z kapalné fáze: disertační práce*, VŠCHT Praha, 1998, 197 s.
- [21] Reinhart, T. J.; Dostal, C. A.; Woods, M. S.; *Engineered Materials Handbook, Volume 1, Composites*. 4th ed. ASM International, 1993. 983 s. ISBN 0-87170-279-7
- [22] Kuo, H.H., Chern Lin, J.H., Ju, C.P.: Effect of carbonization rate on the properties of a PAN/phenolic-based carbon/carbon composite. *Carbon* 43, s. 229-239 (2005), ISSN: 0008-6223/05

- [23] Delhaes, P.: Chemical vapor deposition and infiltration processes of carbon materials. *Carbon 40*, s. 641 - 957 (2002), ISSN: 0008-6223/02
- [24] Ermel, R., Beck, T., Vöhringer, O.: Mechanical properties and microstructure of carbon fibre reinforced carbon materials produced by chemical vapour infiltration. *Material Science and Engineering A 387-389* (2004), s. 845-851
- [25] Dong, G.L., Hüttinger, K.J.: Consideration of reaction mechanisms leading to pyrolytic carbon of different textures. *Carbon 40*, s. 2515 - 2528 (2002), ISSN: 0008-6223/02
- [26] Oh, S.M., Lee, Y.L.: Structure of pyrolytic carbon matrices in carbon/carbon composites. *Carbon 26*, s. 763 - 768 (1988), ISSN: 0008-6223/88
- [27] Je, J.H., Lee, J.Y.: A study on the deposition of pyrolytic carbons from hydrocarbons. *Carbon 22*, s. 563 - 570 (1984), ISSN: 0008-6223/84
- [28] Jortner, J.: Macroporosity and interface cracking in multi-directional carbon-carbons. *Carbon 24*, s. 603-613 (1986), ISSN: 0008-6223/86
- [29] Matzinos, P.D., Patrick, J.W., Walker, A.: The void structure of 2-D C/C preforms and composites: Effects of the nature of the matrix precursor coal-tar pitch. *Carbon 35*, s. 507-513 (1997), ISSN: 0008-6223/97
- [30] Jortner, J.: Microstructure of cloth-reinforced carbon-carbon laminates. *Carbon 30*, s. 153-163 (1992), ISSN: 0008-6223/92
- [31] MacGibbon, B.S., Mulvaney, P.T., Yurgartis, S.W.: Quantification of microcracks in carbon-carbon composites with the use of digital image processing techniques. In *Proceedings of the American Society of Composites*, s. 189-198, 1991
- [32] Weishauptová, Z.: Principles of the porous structure description of coals, semicokes and activates. *Acta Montana IRSM AS CR*, Ser. B, 4 (94), s. 55 - 63
- [33] Weishauptová, Z., Medek, J.: Metody stanovení skutečné a zdánlivé hustoty uhlí a koksů. *Sborník 23. koksárenské konference*, Řeka, 1990
- [34] Medek, J.: Stanovení zdánlivé hustoty hrubě porézních látek. *Chemické listy 62*, Praha 1968, s. 334 - 339
- [35] Dubinin, M. M.: *Industrial Carbon and Graphite*, London 1958, 219
- [36] Medek, J.: Uhlí 24, 1976, 26; Fuel 56, 1977, s. 131
- [37] Straka, P.: Stanovení objemu hrubých pórů v porézních materiálech analýzou obrazu. *Chemické listy 89*, Praha 1995, s. 513-516
- [38] McEnaney, B., Mays, T.J.: Characterization of macropores using quantitative microscopy. *Characterization of Porous solids III, Studies in Surface Science and Catalysis 87*, s. 327-337, Elsevier Science 1994
- [39] Gao, F., Patrick, J.W., Walker, A.: The characterisation of cracks and voids in two-dimensional carbon-carbon composites. *Carbon 31*, s. 103-108 (1993), ISSN: 0008-6223/93
- [40] Gao, F., Patrick, J.W., Walker, A.: Towards the optimatisation of the densification of PAN-based carbon-fibre-reinforced carbon laminates. *Composite Science and Technology 57*, s. 483-490 (1997), ISSN: 0266-3538/97
- [41] Marsh, H., Heintz, E. A., Rodríguez-Reinoso, F.: *Introduction to Carbon Technologies*, University of Alicante Secretariado de Publicaciones, 1997 Spain, ISBN: 84-7908-317-4
- [42] Chlopek, J., Blazewicz, S.: Effect of processing variables on the properties of carbon-carbon composites. *Carbon 29*, s. 127-131 (1991), ISSN: 0008-6223/91
- [43] Jalůvková, K.: *Obrazová analýza delaminačních trhlin v tkaninových kompozitech s plátňovou vazbou: diplomová práce*, TUL Liberec, 2000, 84 s.
- [44] Balík, K., Žižka, S., Weishauptová, Z., Černý, M.: A study of C/C composites infiltrated and covered with pyrolytic carbon in a tumbling bed. In *Extended Abstract*

- and Programme of the Eurocarbon'98, Strasbourg 5-9 July,. GFEC, AAK, 1998, s. 655-656*
- [45] Pitas, I.: *Digital Image Processing Algorithms and Application*, A Wiley-Intercience Publication, 2000 USA, ISBN: 0-471-37739-2
- [46] Laboratory imaging s. r. o. Praha.. *System for Image Processing and Analysis Lucia M.* 1998-2005. 312 s.
- [47] Olšovec, P.: *Hodnocení struktury kompozitů uhlík-uhlík pokocí obrazového analyzátoru TESCAN/LUCIA: diplomová práce*, ČVUT FS Praha, 1997, 65 s., 8 příl.
- [48] Exner, H. E., Hougardy, H. P.: *Quantitative Image Analysis of Microstructures*, DGM Informationsgesellschaft mbH, 1988 SRN, ISBN: 3-88355-132-5
- [49] Černý, M.: *Měření elastických konstant ortotropních materiálů ve tvaru desek a trubek metodou rezonančních frekvencí: disertační práce*, ČVUT FS Praha, 2000, 87 s.
- [50] ASTM C 20-87. *Standard test methods for apparent porosity, water absorption, apparent specific gravity and bulk density of burned refractory brick and shapes by boiling water.* 1987

8 Summary

V této disertační práci z oboru materiálového inženýrství byla podrobně zpracována problematika přípravy C-C kompozitů a vzniku pórovitosti jako třetí fáze kompozitu, která významným způsobem ovlivňuje užité vlastnosti materiálu. Byl vypracován detailní postup stanovení pórovitosti materiálů metodou obrazové analýzy po jednotlivých krocích přípravy. Byly vytvořeny uživatelské makroprogramy, které řeší časovou náročnost prováděných měření a zejména standardnost stanovení pórovitosti v rámci této metody. Připravená metoda umožňuje také stanovit zastoupení dutin v jednotlivých velikostních třídách, což je praktické například v případě ověřování vhodnosti kompozitu jako biomateriálu. Výhodou stanovení pórovitosti metodou obrazové analýzy je možnost obsažení pórovitosti celé – otevřené i uzavřené, což doposud používané metody neumožňují. Pórovitosti stanovené metodou obrazové analýzy byly korelovány se zjištěnými mechanickými vlastnostmi kompozitu po jednotlivých stupních přípravy. Průběh elastických konstant (Youngova a smykového modulu) odpovídá předpokládanému vývoji .

The present dissertation thesis from a material engineering field deals in detail with the problems of preparation of C-C composites and creation of porosity as the third phase of a composite, which significantly affects utilizable properties of a material. A detailed procedure for determination of material porosity by the method of image analysis has been worked out following separate preparation steps. User defined macros were prepared by which; time demandingness of measurements performed and namely a standard way of porosity determination within this method have been solved. The method developed allows also determination of cavity distribution into individual size classes, which is practical, e.g., in case of checking suitability of using a composite as a biomaterial. The advantage of the porosity determination by the image analysis method is a possibility to include the complete porosity - open and closed, which has not been enabled by the previously used methods. Correlation of the porosities determined by the image analysis method with the mechanical properties of a composite observed after single preparation steps was done. The course of elastic constants (Young and shear modulus) follows supposed development.