

ФРАКТАЛЬНАЯ СТРУКТУРА УГЛЕРОДНЫХ ВОЛОКОН

С.Г.Богданов, Э.З.Валиев, А.Н.Пирогов

Институт физики металлов, Уральское отделение РАН

620219, Екатеринбург, Россия

Поступила в редакцию 25 мая 1992 г.

После переработки 5 августа 1992 г.

Анализ экспериментальных данных по малоугловому рассеянию нейтронов (МУРН) на образце ткани из углеродных волокон выявляет структуру волокон, типичную для объемного и поверхностного фракталов. Причем объемная фрактальная размерность (Φ Р) D и Φ Р поверхности D_s , совпадают в пределах экспериментальной погрешности и равны $D \approx D_s \approx 2,7$. Эти факты естественным образом объясняются, если предположить, что волокна ткани состоят из фрактальных кластеров размерностью $D \approx 2,7$ и радиуса $R_c \approx (200 \div 400)\text{\AA}$ образованных частицами углерода радиуса $r_0 \approx 18\text{\AA}$.

В настоящее время в медицине, химической промышленности и в других областях широко используются ткани из углеродных волокон, являющиеся сорбентами с развитой пористой структурой. Для анализа структуры углеродных сорбентов (УС) обычно используют сорбционные методы¹. Однако они не позволяют получить однозначные данные о пространственном строении углеродного скелета УС. Такие данные необходимы как для понимания сорбционных свойств УС, так и для прогнозирования новых областей применения.

В данной работе предпринята попытка исследовать пространственную структуру УС с помощью метода МУРН.

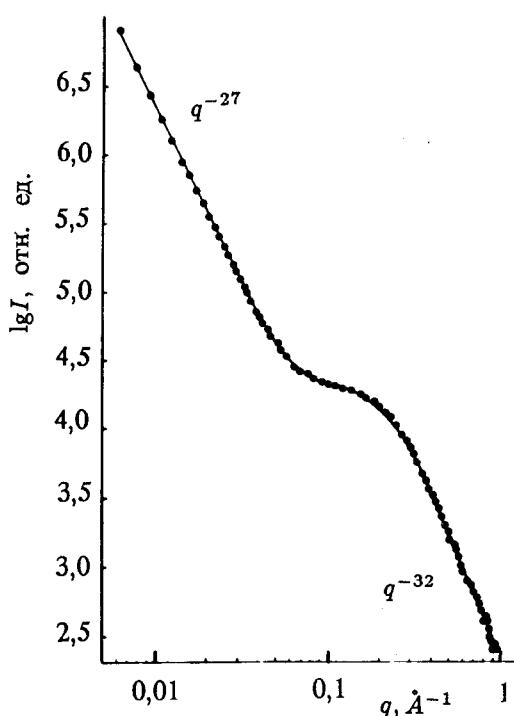
Исследуемый образец представлял собой ткань из углеродных волокон. Пористая структура ткани получена с помощью стандартной технологии приготовления активированных углей. Исходным сырьем являлась нитрат-целлюлозная ткань, которая после пропитки антиприреном выдерживалась при температуре $(200 - 300)^\circ\text{C}$. Затем проводилась карбонизация (нагрев при 600°C без доступа воздуха) и активация в водяном паре при $\sim 850^\circ\text{C}$.

Плотность углеродной ткани составляет $\rho = 0,48\text{ г}/\text{см}^3$.

МУРН измеряли на приборах, установленных на горизонтальных каналах реактора ИВВ-2М. Измерения в интервале векторов рассеяния $q = (0,006 - 0,13)\text{\AA}^{-1}$ проводили на установке МУРН со средней длиной волны $\bar{\lambda} = 4,5\text{\AA}$, $\Delta\lambda/\bar{\lambda} \approx 30\%$, а в интервале $q = (0,09 - 1,0)\text{\AA}^{-1}$ – на установке с монохроматическим пучком нейтронов $\lambda = 2,42\text{\AA}$. Для определения кристаллической структуры материала ткани снимали нейtronограммы и рентгенограммы в области больших углов. Все измерения проведены при комнатной температуре.

Результаты экспериментов. Из данных дифракции нейтронов на большие углы следует, что атомы углерода образуют гексагональную решетку с параметрами элементарной ячейки $c \approx 7,40\text{\AA}$, $a \approx 2,55\text{\AA}$. Ширины брэгговских отражений соответствуют радиусу областей когерентного рассеяния $r_0 \approx 18\text{\AA}$. Эти данные позволяют сделать вывод, что углеродные волокна образованы ансамблем микрочастиц углерода с радиусом $r_0 \approx 18\text{\AA}$, имеющим плотность $\rho_0 \approx 1,9\text{ г}/\text{см}^3$.

На рисунке в логарифмическом масштабе приведена зависимость интенсивности МУРН I от волнового вектора $q = 4\pi \sin \theta / \lambda$. Как видно из рисунка,



Угловая зависимость интенсивности рассеянных нейтронов в логарифмическом масштабе

имеются два участка с линейной зависимостью $\lg I$ от $\lg q$: $q = (0,006 - 0,02) \text{ \AA}^{-1}$ и $q = (0,4 - 1,0) \text{ \AA}^{-1}$. На этих участках

$$I \sim q^{-n}. \quad (1)$$

При малых q показатель степени $n = 2,7 \pm 0,1$, а при больших q $n = 3,2 \pm 0,1$.

Закон рассеяния (1) является типичным для фрактальных структур ². Для области рассеяния $q = (0,006 - 0,02) \text{ \AA}^{-1}$, соответствующей большим расстояниям, $n = D$, а для области $q = (0,04 - 1,0) \text{ \AA}^{-1}$, соответствующей малым расстояниям, $n = 6 - D_s$, где D и D_s – размерности объемного и поверхностного фракталов, соответственно. Таким образом, для исследуемого углеродного волокна $D \simeq D_s \simeq 2,7$.

Чтобы объяснить этот результат, рассмотрим модель фрактального кластера, состоящего из частиц радиуса r_0 и плотности ρ_0 ³. Число частиц в сфере радиуса $r \gg r_0$ задано соотношением:

$$N(r) = (r/r_0)^D, \quad 1 < D < 3. \quad (2)$$

Из (2) следует средняя массовая плотность вещества в сфере радиуса r :

$$\rho(r) = \rho_0 \left(\frac{r}{r_0} \right)^{3-D}, \quad (3)$$

а площадь поверхности частиц, заключенных в сфере радиуса r :

$$S(r) = r_0^2 \left(\frac{r}{r_0} \right)^D. \quad (4)$$

Соотношения (3) и (4) есть определение объемных и поверхностных фрактальных свойств на расстояниях $r \gg r_0$ ⁴. Причем размерность, определяющая объемные и поверхностные фрактальные свойства, одна и та же, как и для исследованного нами образца. Поэтому можно сделать вывод, что углеродные волокна образованы из фрактальных кластеров.

Реальные фрактальные кластеры имеют конечный размер R_c . Размер кластера в нашем случае можно было бы определить по значению волнового вектора q_x , на котором при $q \rightarrow 0$ интенсивность рассеяния отклоняется от закона q^{-2} .⁷ Но конечное разрешение нашей установки не позволяет этого сделать. Из данных малоуглового рассеяния следует только, что $R_c > q_{min} \simeq 170 \text{ \AA}$. Размер R_c можно оценить из выражения (3), полагая $\rho(R_c) = \bar{\rho}_B$, где $\bar{\rho}_B$ – средняя плотность волокна, $\bar{\rho}_B \simeq (1,5 + 2)\bar{\rho}$, $\bar{\rho}$ – плотность ткани. Тогда из (3):

$$R_c = r_0(\rho_0/\bar{\rho}_B)^{1/(3-D)} \simeq 18\left(\frac{1,9}{0,96 \div 0,72}\right)^{3,33} \text{ \AA},$$

$$R_c \simeq (175 \div 450) \text{ \AA}.$$

Таким образом, из результатов наших измерений следует, что углеродное волокно состоит из фрактальных кластеров, и в интервале размеров $18 \text{ \AA} < r < (175 \div 450) \text{ \AA}$ обладает как объемными, так и поверхностными фрактальными свойствами. На масштабах $r > (175 \div 450) \text{ \AA}$ волокно в среднем однородно.

Предложенная нами модель позволяет также оценить сорбционные характеристики углеродной ткани. Из³ известно, что в области размеров $r_0 < r < R_c$ функция распределения пор по размерам для фрактальных кластеров $f(r) \sim r^{-D+2}$, а максимальный размер пор порядка R_c . Оценка удельной поверхности углеродной ткани по формуле $S = 3/(\rho_0 r_0)$ дает $S \simeq 900 \text{ м}^2/\text{г}$, что по порядку величины согласуется с результатом, полученным сорбционными методами.

Нами также были проведены измерения МУРН активных углей, полученных из фруктовых косточек. Результаты этих измерений показали, что такие УС как и углеродные волокна проявляют фрактальные свойства. Следовательно, можно ожидать, что фрактальная структура есть внутренняя характеристика широкого класса УС.

1. М.М.Дубинин, Углеродные сорбенты и их применение в промышленности . М.: Наука, 1983, с.100.
2. Д.Шефер, К.Кефер, Труды VI Международного симпозиума по фракталам. Триест, 1985, М.: Мир, 1988, с.62. (*Proceedings of the Sixth Trieste International Symposium on Fractals in Physics, ICTP, Trieste, Italy, 1985*).
3. Б.М.Смирнов, УФН, 152, 133 (1987).
4. Б.М.Смирнов, УФН, 149, 177 (1986).