

ФЕДЕРАЛЬНОЕ ГОСУДАРСТВЕННОЕ БЮДЖЕТНОЕ ОБРАЗОВАТЕЛЬНОЕ
УЧРЕЖДЕНИЕ ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ
«МОСКОВСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ
ИМЕНИ М.В. ЛОМОНОСОВА»

На правах рукописи



Нащокин Антон Владимирович

**ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА УГЛЕРОДНЫХ ВОЛОКОН,
ПРОШЕДШИХ ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНУЮ ОБРАБОТКУ, И АРМИРОВАННЫХ
ИМИ УГЛЕРОД-УГЛЕРОДНЫХ МАТЕРИАЛОВ НА ОСНОВЕ ФЕНОПЛАСТА**

2.6.11. Технология и переработка синтетических
и природных полимеров и композитов

Диссертация
на соискание ученой степени
кандидата технических наук

Научный руководитель:
кандидат химических наук
Малахо Артем Петрович

Москва 2024

Оглавление

Введение	4
1. Обзор литературы.....	10
1.1 Углеродные и графитированные волокна. Свойства и методы получения	10
1.2 Полимерные композиционные материалы	18
1.2.1 Классификация композиционных материалов, типы адгезионной связи.....	18
1.2.2 Особенности композиционных материалы на основе коротких волокон	20
1.2.3 Методы изготовления композиционных материалов	24
1.3 Фенолформальдегидная смола.....	25
1.3.1 Механизм отверждения фенолформальдегидной смолы	26
1.3.2 Химия карбонизации фенолформальдегидной смолы	28
1.4 Карбонизация реактопластов, армированных углеродными волокнами	35
1.4.1 Усадка матрицы.....	36
1.4.2 Изменение прочностных характеристик матрицы	39
1.4.3 Влияние адгезионного взаимодействия волокно-матрица на механизм разрушения ..	40
1.5 Модификация поверхности углеродных волокон и её влияние на межфазную границу волокно-матрица в композиционных материалах	42
1.5.1 Модификация поверхности углеродных волокон с изменением ее структуры	43
1.5.2 Модификация поверхности углеродных волокон без изменения ее структуры	43
2. Экспериментальная часть.....	47
2.1 Материалы	47
2.2 Методы получения образцов	48
2.2.1 Удаление аппрета с волокна.....	48
2.2.2 Термообработка волокон	48
2.2.3 Получение заготовок углерод-углеродных композиционных материалов на основе фенолформальдегидной смолы и рубленого углеродного волокна	50
2.2.4 Пиролиз модельных образцов.....	52
2.2.5 Нанесение слоя пироуглерода на поверхность углеродных волокон	53
2.3 Методы исследования	55
2.3.1 Рентгенофазовый анализ	55
2.3.2 Термогравиметрический анализ	56
2.3.3 Оптическая микроскопия	57
2.3.4 Растровая электронная микроскопия	57
2.3.5 Исследование прочностных характеристик волокон.....	58
2.3.6 Определение прочности при изгибе исходных и термообработанных образцов композиционного материала	60
2.3.7 Дифференциально сканирующая калориметрия	60
2.3.8 Гидростатическое взвешивание	61
2.3.9 Определение плотности волокна	62
2.3.9.1 Ртутная порометрия.....	62
2.3.9.2 Определение кажущейся плотности волокон методом градиентной колонки	62
2.3.9.3 Определение истинной плотности методом гелиевой пикнометрии	62

2.3.10	Определение пористости и распределения пор по размерам в исходных и термообработанных волокнах	63
2.3.11	Определение прочности межфазного взаимодействия методом фрагментации волокна в полимерной матрице	63
2.3.12	Определение прочности межфазного взаимодействия методом вытягивания монофиламента из капли	66
3.	Обсуждение результатов	68
3.1	Физико-химические превращения в углеродном ПАН волокне при высоких температурах	68
3.1.1	Изменение площади сечения волокон с ростом температуры. Усадка волокон и увеличение кажущейся плотности.....	69
3.1.2	Изменения внутренней структуры волокон. Рентгеновские измерения и степень графитации ПАН волокна	75
3.1.3	Изменения поверхности волокон и внутреннего порового пространства.....	79
3.1.4	Механические характеристики волокна	87
3.1.5	Выводы	90
3.2	Физико-химические изменения в композитах, обусловленные превращениями в матричном материале – фенол-формальдегидной смоле.....	91
3.2.1	Термогравиметрический анализ образцов	92
3.2.2	Изменение пористости, кажущейся и истинной плотности.....	97
3.2.3	Изучение изменений, происходящих со структурой, образцов и с межфазной границей волокно-матрица, в материалах, армированных волокном разного типа, с увеличением температуры обработки	101
3.2.4	Выводы	108
3.3	Механические характеристики и характер разрушения углерод-углеродных композитов	109
3.3.1	Влияние термической обработки на прочность и характер разрушения композитов, армированных исходным волокном	109
3.3.2	Влияние термической обработки на прочность и характер разрушения композитов, армированных волокном, термообработанным при 2200 и 2400°С	115
3.3.3	Выводы	120
3.4	Нанесение пироуглеродного покрытия на поверхность углеродного волокна для достижения оптимального интерфейса волокно-матрица в заготовках углерод-углеродных композитов	121
3.4.1	Анализ характеристик волокон, покрытых слоем пироуглерода	122
3.4.2	Оценка влияния пироуглеродного покрытия волокон на интерфейс волокно-матрица	124
3.4.3	Анализ механических характеристик образцов, армированных волокнами, покрытыми слоем пироуглерода	128
3.4.4	Морфология композитов, армированных волокнами с пироуглеродным покрытием	131
3.4.5	Выводы	135
4.	Заключение	136
	Список сокращений	137
	Список литературы	138
	Приложение А.....	147
	Приложение Б.....	148

Введение

Актуальность работы.

Композиционные материалы, армированные углеродным волокном, обладают уникальным сочетанием высоких физико-механических свойств и низкой плотности, благодаря которым они широко применяются в различных высокотехнологичных отраслях промышленности. Одним из примеров таких композитов являются углерод-углеродные материалы, обладающие высокой термической стойкостью - до 450°C на воздухе и до 3000°C в инертных средах, а также радиационной и абляционной стойкостью, износостойкостью и др. Такие характеристики обуславливают применение этих материалов в аэрокосмической технике (средства выведения и корабли многоразового использования) и атомной промышленности.

Важной задачей является установление взаимосвязи технологических параметров получения и свойств углерод-углеродных композиционных материалов. Исходными компонентами для таких материалов являются связующее и армирующая фаза. Связующими для получения углерод-углеродных композиционных материалов являются каменноугольные или нефтяные пеки, а также фенолформальдегидные смолы, которые в свою очередь подразделяются на новолачные и резольные. Армирующей фазой в углерод-углеродных композиционных материалах выступают карбонизованные или графитированные ПАН-волокна или вязкие волокна, которые могут быть непрерывными (в виде жгутов или тканей) или дискретными. Поверхность волокон может обрабатываться для улучшения адгезионного взаимодействия с матрицей методами окисления, нанесения различных аппретов, созданием шероховатостей с помощью лазерной обработки или выращивания наноструктур на поверхности волокна и др. В процессе получения конечного материала связующее претерпевает химические превращения – карбонизацию, что приводит к изменению структуры, морфологии и свойств материала. В этой связи важно понимание процессов и изменений, происходящих в композиционных материалах на различных стадиях карбонизации. Такие исследования могут быть крайне полезны для создания материалов с заданными функциональными характеристиками, где обычные полимерные композиционные материалы по мере воздействия на них высоких температур, постепенно переходят в углерод-углеродные материалы. Во многом механические характеристики таких материалов зависят от свойств границы раздела волокно-матрица, поэтому исследование факторов, влияющих на её свойства, занимает особое место.

Из литературы известно [1], что высокая адгезия матрицы к волокну приводит к образованию существенных напряжений в матрице при карбонизации заготовок материала и, как следствие, к растрескиванию материала. В результате происходит существенная потеря

механических свойств материала. Это обусловлено тем, что прочность волокна намного выше прочности карбонизованной матрицы. Таким образом наиболее актуальной является проблема модификации поверхности волокна с целью создания такой границы раздела, которая бы амортизировала напряжения, возникающие в результате карбонизации матрицы. Использование пироуглерода, как покрытия для армирующих волокон может привести к созданию границы раздела, которая позволит задействовать как прочностные свойства волокна, так и матрицы.

Степень разработанности темы исследования.

Несмотря на практическую и научную значимость и существование большого количество работ, посвященных исследованию углерод-углеродных материалов, свойства таких материалов на промежуточных стадиях их получения практически не исследованы. Нет четкого понимания, как изменяется взаимодействие волокно-матрица, и как этот параметр влияет на свойства материала в процессе карбонизации полимерной матрицы во время первичного обжига.

Целью работы являлось установление закономерностей физико-химических превращений в углеродных волокнах, обработанных при 2200 и 2400°C, и влияние свойств поверхности исходных и термообработанных волокон на характеристики углерод-углеродных композиционных материалов, армированных ими, а также изучение влияния термообработки на трансформацию материала и межфазной границы волокно-матрица при переходе от полимерной матрицы к углеродной путем анализа свойств образцов на отдельных стадиях первичного обжига.

Согласно поставленной цели в работе следовало решить следующие задачи:

1. Изучение влияния температуры обработки углеродных волокон на основе полиакрилонитрила на их свойства при переходе от карбонизованного к графитированному волокну.
2. Получение модельных образцов композиционного материала на основе дискретных углеродных волокон, обработанных при температурах 200-900°C.
3. Изучение состава, структуры и морфологии полученных образцов и характера адгезионного взаимодействия между волокном и матрицей, в зависимости от температуры обработки материала и особенностей поверхности армирующих волокон.
4. Влияние физико-механических свойств углеродных волокон на особенности адгезионного взаимодействия между волокном и матрицей на различных стадиях карбонизации.
5. Оптимизация параметров межфазного взаимодействия с матрицей и получение материалов с заданными прочностными характеристиками.

Научная новизна работы.

На основании результатов оценки величины межфазной адгезии, полученных при исследовании образцов волокон Formosa TC-35K, отвержденных в эпоксидной смоле, методом

фрагментации впервые продемонстрировано, что использование углеродного волокна с пироуглеродным покрытием его поверхности позволяет добиться высоких прочностных характеристики углерод-углеродных композиционных материалов на основе фенопластов за счет сохранения их структурной целостности на промежуточных этапах карбонизации. Полученные заготовки углерод-углеродных материалов после первичного обжига имеют плотность 1.58 г/см^3 , что соответствует плотности заготовок серийно производимого материала после одного этапа пропитки и карбонизации под давлением равной 1.61 г/см^3 . Таким образом данный подход может существенно снизить длительность технологического процесса производства углерод-углеродных материалов.

Впервые продемонстрирована эволюция свойств фенопластов на промежуточных этапах карбонизации при их трансформации в углеро-углеродный композиционный материал и показано, как именно влияет прочность адгезионного контакта на процессы, происходящие с материалом при карбонизации. Установлено, что уже на ранних стадиях карбонизации прочный адгезионный контакт между волокном и матрицей приводит к существенному растрескиванию заготовок. Так прочность заготовок, армированных волокном с низкой адгезией к связующему более, чем на 15% выше, чем у заготовок, армированных необработанным карбонизованным волокном и более, чем на 60% выше, чем у заготовок, армированных графитированными волокнами, адгезия которых к матрице в два раза выше.

Установлено, что для промежуточных полуфабрикатов углерод-углеродных композиционных материалов отсутствует ожидаемая корреляция прочностных характеристик с прочностными характеристиками армирующих волокон. Впервые на примере материалов, армированных как высокопрочными, так и высокомодульными углеродными волокнами, проведен детальный анализ зависимости свойств промежуточных полуфабрикатов углерод-углеродных композиционных материалов от комплекса свойств армирующих волокон и продемонстрировано, что механические свойства углерод-углеродных материалов определяются не столько прочностными характеристиками волокон, сколько состоянием их поверхности и интерфейса взаимодействия с матрицей. Так прочность заготовок, армированных термообработанными волокнами с прочностью 4.3 ГПа, на 30% ниже, чем прочность заготовок, армированных исходными карбонизованными волокнами с прочностью 3.8 ГПа.

Теоретическая и практическая значимость работы.

Теоретическая значимость работы состоит в изучении влияния различных видов обработки углеродных волокон на свойства углерод-углеродных композиционных материалов на стадии их получения из полимерных заготовок. Полученные данные позволят прогнозировать параметры таких заготовок после стадии первичного обжига.

Практическая значимость состоит в том, что установленные в работе зависимости свойств С/С композиционных материалов от свойств исходных компонентов на разных стадиях карбонизации могут быть крайне полезны для создания материалов для аэрокосмической области с заданными функциональными характеристиками, где обычные полимерные композиционные материалы по мере воздействия на них высоких температур, вызванных трением и горением ракетного топлива, постепенно переходят в углерод-углеродные материалы.

Данные, полученные для образцов, армированных волокнами с нанесенным на поверхность слоем углерода, могут быть использованы для получения С/С композитов с улучшенными механическими характеристиками, а также сократить количество процессов пироуплотнения, необходимое для получения плотных материалов за счет высокой плотности заготовок после карбонизации.

Практическая значимость работы подтверждается использованием результатов исследования при совершенствовании технологии получения фрикционных композиционных углеродных материалов в ходе выполнения договора между АО НПО «УНИХИМТЕК» и ФГБОУ ВО МГУ имени М.В. Ломоносова по проведению научно-исследовательских, опытно-конструкторских и технологических работ по изучению в лабораторных условиях отдельных стадий технологических процессов получения фрикционных композиционных материалов, разработке и созданию комплекса экспериментальных стендов и оснастки для Химического факультета МГУ имени М.В. Ломоносова в рамках реализации Постановления Правительства РФ № 218. Полученные данные используются при производстве углеродных фрикционных материалов, предназначенных для авиационных тормозных дисков.

Диссертационная работа выполнена при финансовой поддержке комитета Тульской области по науке и инноватике в рамках соглашения №10 от 07.09.2022.

Методы и методология исследования. Проведен сбор и анализ литературных данных, спланированы предварительно обоснованные исследования. Основными объектами исследования являлись углерод-углеродные композиты и углеродное волокно. Для изучения свойств и структуры объектов исследования использовали различные физико-химические методы исследования: рентгенофазовый анализ, термогравиметрический анализ, сканирующая электронная микроскопия, спектроскопия комбинационного рассеяния, низкотемпературная адсорбция азота, комплекс методов для исследования механических характеристик, метод гидростатического взвешивания.

Положения, выносимые на защиту:

- Результаты исследований пористости и поверхности углеродного волокна на основе ПАН, усадок в нём, а также изменений его физико-механических характеристик в зависимости от его температуры обработки.

- Результаты исследований характеристик углерод/углеродных композитов, армированных дискретным углеродным волокном, в зависимости как от температуры термообработки волокна, так и от температуры термообработки углеродного композита.

- Способ создания более совершенной структуры поверхности углеродного ПАН волокна за счет напыления слоя пироуглерода, ведущий к существенному улучшению механических характеристик заготовок углерод-углеродных композитов, армированных таким наполнителем.

Степень достоверности результатов. Достоверность полученных результатов исследований и выводов на их основе обеспечиваются применением современных и высокоточных экспериментальных методов по исследованию структурных и физико-механических свойств углеродных волокон и композиционных материалов, большим объемом экспериментальных данных, согласованностью полученных результатов с результатами опубликованных работ других исследователей.

Апробация работы. Основные результаты работы представлены на международных и всероссийских конференциях: Основные результаты были представлены на международной конференции «Ломоносов» (Москва, 2011), на третьей выставке инновационных проектов (Москва, 2011), на международной конференции “NANOSMAT 2011” (Польша, Краков, 2011), на международной конференции Carbon 2012 (Польша, Краков, 2012) и на международной конференции «Ломоносов» (Москва, 2020), на международной конференции «Углерод: фундаментальные проблемы науки, материаловедение, технология» (Москва, 2024).

Публикации. Материалы диссертации изложены в 9 печатных работах, 8 из которых входят в списки журналов, рекомендованных ВАК, и 7 тезисах докладов на российских и зарубежных конференциях. По теме работы получены 3 патента Российской Федерации.

Работа выполнена на кафедре Химической технологии и новых материалов химического факультета МГУ имени М.В. Ломоносова.

Личный вклад автора состоял в участии в постановке цели и задач работы, поиске, анализе и систематизации литературных данных, планировании, подготовке и проведении экспериментальных исследований, обсуждении, анализе и интерпретации полученных результатов, формулировке выводов, подготовке и оформлении публикаций и докладов.

Объем и структура работы. Диссертационная работа состоит из введения, обзора литературы, экспериментальной части, обсуждения полученных результатов, выводов и списка литературы из 107 наименований. Диссертация изложена на 148 страницах машинописного текста, содержит 101 рисунок, 12 таблиц и 2 приложения.

Соответствие паспорту специальности. Выполненная диссертационная работа соответствует паспорту специальности 2.6.11. Технология и переработка синтетических и природных полимеров и композитов, а именно по пп. 2, 3, 6 направлений исследования.

Автор выражает глубокую признательность и благодарность научному руководителю к.х.н. А.П. Малахо за ценные советы при планировании и позиционировании исследования. Автор также считает своим долгом выразить искреннюю благодарность д.х.н., профессору В.В. Авдееву, д.т.н. А.Л. Юркову, д.х.н., профессору С.Ю. Хашировой за помощь в проведении исследований и обсуждении полученных результатов.

1. Обзор литературы

1.1 Углеродные и графитированные волокна. Свойства и методы получения

Появление углеродных и графитированных волокон знаменовало собой начало новой эпохи в развитии композиционных материалов. Уникальное сочетание высоких прочностных характеристик в сочетании с низким весом обеспечили их применение в различных высокотехнологичных областях, таких как атомная, аэрокосмическая промышленность и другие [2]. В 1959 сотрудники под руководством А. Шиндо в Индустриальном исследовательском институте в Осаке, Япония, стали первыми, кто получил углеродные волокна из ПАН-прекурсора. Патенты были впервые получены в 1959 [3]. Запатентованные условия проведения процесса позволили получить хорошее ПАН-волокно из сополимера с содержанием акрилонитрила 90%. Одной из ключевых стадий было предварительное нагревание на воздухе при температуре 170-200°C (предокисление) до карбонизации. Были получены углеродные волокна с прочностью 0,1 ГПа.

Последующая работа Шиндо [4], опубликованная в 1961, включала улучшения условий процесса, которые позволили достичь существенных улучшений – наиболее важное среди них это прочность 0,49-0,98 ГПа. Согласно П.Е.Моргану [5], нет сомнений в том, что исследования Шиндо установили многие из основных правил для современного процесса получения углеродных волокон из ПАН-прекурсоров.

Биллу Ватту, Биллу Джонсону и Лесли Филлипсу, возглавлявшим с 1963 группу по получению углеродных волокон в Фарнборо, Великобритания, обычно приписывают получение углеродных волокон из ПАН в том виде, в котором они используются сегодня. Работая независимо от японцев, они рассмотрели ряд органических прекурсоров волокон, из которых наиболее многообещающим было негифрированное акриловое волокно. В 1964 они запатентовали практическое приложение, включающее методику для повышения ориентации волокон за счет ограничения естественной усадки при помощи приложения дополнительной вытяжки к прекурсорам во время предокисления. Прочности, достигнутые для полученных затем углеродных волокон, были существенно выше (1,5-2,8 ГПа), чем полученные в то же время японцами [6]. Ватт, Джонсон и Филлипс получили несколько патентов с 1965 по 1968 [7].

Углеродные волокна имеют сложную природу, определяемую материалами-прекурсорами, особенностями процессов карбонизации и последующей графитации, которые придают им различные структурные и физико-химические свойства [8].

Углеродные волокна (УВ) на основе полиакрилонитрила широко используются для армирования углерод-углеродных композиционных материалов конструкционного и фрикционного назначения [9]. Высокотемпературная обработка в диапазоне температур 2000-3000°C, проведенная в инертной атмосфере, позволяет получать так называемые графитированные углеродные волокна с высоким модулем упругости 200-700 ГПа [5, 10]. В то же время механические свойства графитированных волокон определяются не только температурой обработки, но также природой исходного углеродного волокна и прекурсора, использованного для его получения.

В литературе подробно исследована зависимость физико-химических характеристик углеродных волокон от температуры и времени термообработки [11, 12]. В частности, в работе [13] отмечается, что модуль упругости пропорционально возрастает с увеличением температуры, в то время как значения прочности имеют максимум в области температур 1300-1500°C и затем снижаются. Увеличение температуры обработки приводит к совершенствованию кристаллической структуры кристаллитов графита и увеличению их размеров [14, 15]. Сравнительный анализ углеродных волокон на основе вискозных, полиакрилонитрильных и пековых прекурсоров, проведенный в работе [16], позволяет сделать вывод об определяющем влиянии прекурсора на конечные характеристики углеродных волокон.

Классификация и свойства углеродных волокон имеют ключевое значение в области материаловедения, определяя их пригодность для множества применений - от аэрокосмической до автомобильной промышленности. Волокна классифицируются преимущественно по исходным материалам, таким как полиакрилонитрил, пек или вискоза, которые проходят ряд процессов, включая стабилизацию, карбонизацию и, в некоторых случаях, графитацию, чтобы достичь своей конечной формы [17]. Высокотемпературная обработка не только удаляет неуглеродные элементы, но и реструктурирует атомы углерода в более упорядоченные формы, повышая теплопроводность, прочность на разрыв и жесткость волокон [18]. На рисунке 1 приведена схема, отражающая основные отличия в свойствах волокон, полученных из различных прекурсоров и термообработанных при различных температурах.

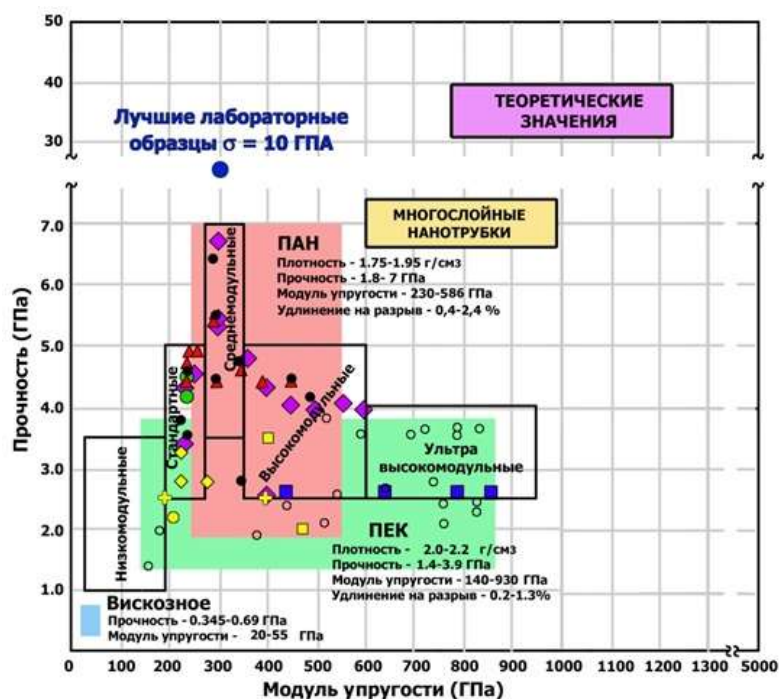


Рисунок 1. Соотношение значений прочности и модуля упругости для различных типов углеродных волокон

Характеристики углеродных волокон свидетельствуют о сложном взаимодействии между материалами-предшественниками, условиями обработки и конечной микроструктурой волокон [19]. Правильный выбор условий получения углеродных волокон и условий их термообработки в сочетании с их уникальным соотношением прочности и веса, а также термической стабильностью, делает их незаменимыми при изготовлении высокоэффективных композиционных материалов [20].

Углеродные волокна, полученные из различных прекурсоров, имеют отличающиеся микроструктуры; например, волокна на основе ПАН известны своей повышенной прочностью и модулем упругости благодаря фибриллярной структуре, а волокна на основе пека обладают превосходной теплопроводностью благодаря графитовым плоскостям, выровненным вдоль оси волокна [21] (рисунок 2).

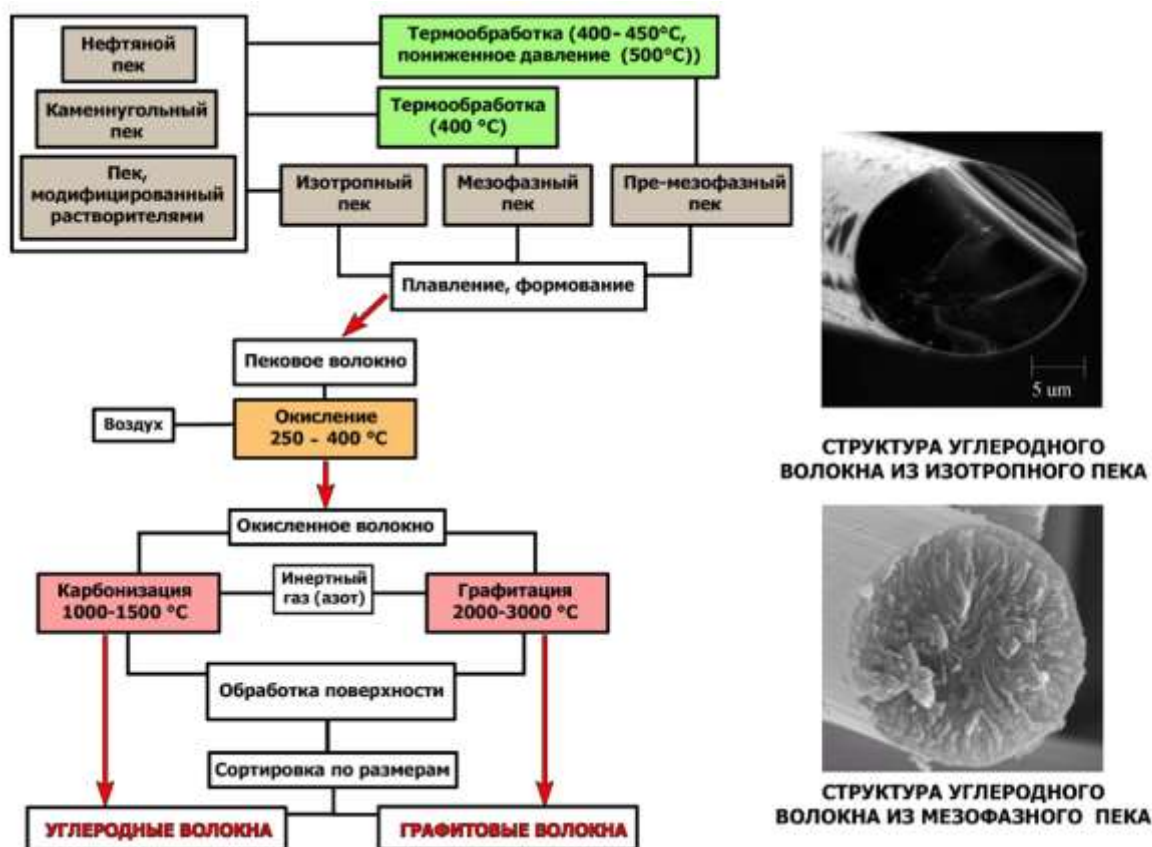


Рисунок 2. Принципиальная схема производства углеродных волокон из пекового прекурсора

Процесс графитации еще больше повышает эти параметры, превращая неупорядоченный углерод в трехмерную графитовую решетку, тем самым увеличивая модуль упругости и электропроводность волокон [22].

Механические свойства углеродных волокон, такие как прочность при растяжении и модуль упругости, тесно связаны с их микроструктурными характеристиками, такими как размер кристаллитов, ориентация и наличие дефектов. Высокотемпературная обработка способствует эволюции микроструктуры в более упорядоченную, повышая тем самым механическую прочность волокон [5].

Технологии, лежащие в основе получения углеродных волокон, представляют собой сложную комбинацию термохимических процессов, схема которых приведена на рисунке 3.

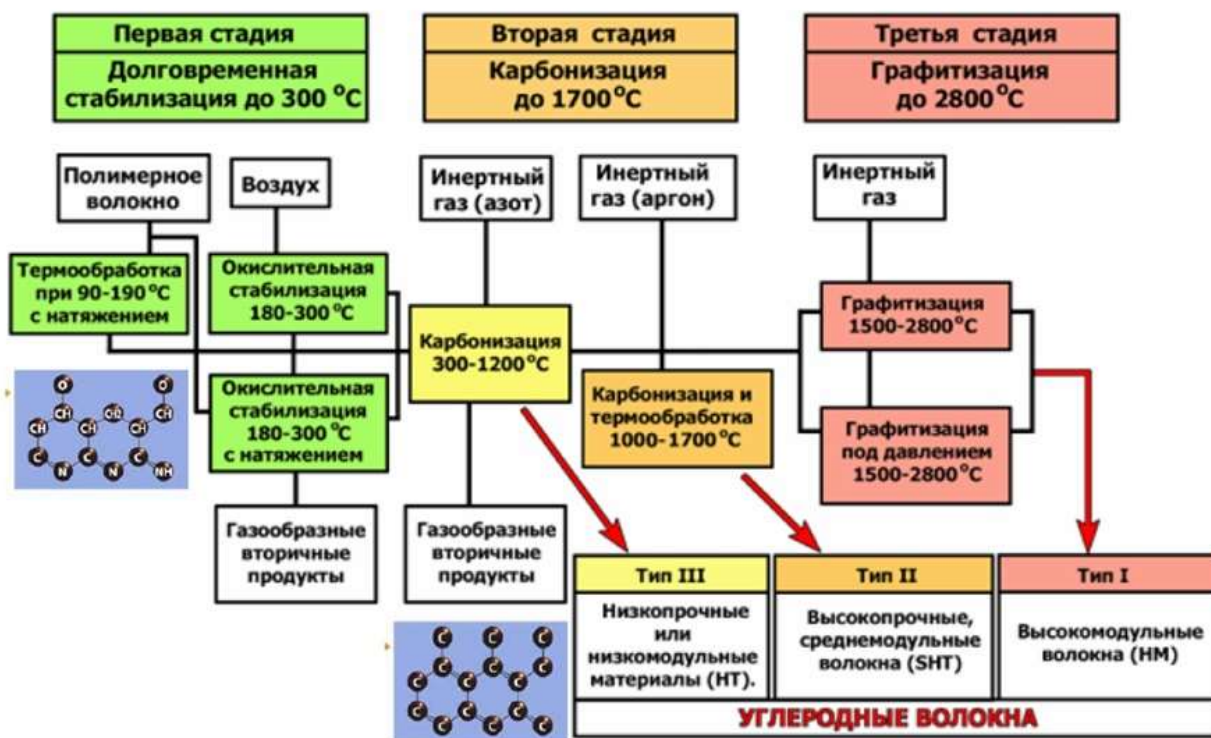


Рисунок 3. Принципиальная схема производства углеродных волокон из ПАН прекурсора

Начальный этап, известный как термостабилизация, включает в себя окисление исходных волокон в термически стабильную форму, что является необходимым условием для последующего процесса карбонизации. На этом этапе происходит образование поперечных связей между полимерными цепями, что предотвращает плавление и деформацию волокон в процессе карбонизации [17].

На последующем этапе карбонизации стабилизированные волокна подвергаются воздействию температур от 1000 до 1500 °C в инертной атмосфере, обычно азота или аргона. В ходе этого процесса удаляется большинство неуглеродных элементов, в первую очередь водород, кислород и азот, в результате чего образуется структура, состоящая преимущественно из атомов углерода, расположенных неупорядоченными слоями, напоминающими базальные плоскости графита [21]. Процесс карбонизации способствует повышению механической прочности и модуля упругости волокон за счет увеличения степени графитации углеродных слоев, хотя и в турбостратном состоянии, которое характеризуется отсутствием трехмерного порядка, присущего кристаллическому графиту [18].

Скорость нагрева и конечная температура, достигнутая в процессе карбонизации, в значительной степени изменяют размер и ориентацию кристаллитов в волокне. Постепенное повышение температуры способствует формированию более однородной и выровненной кристаллической структуры, повышая растяжимость и электропроводность волокон. Напротив, быстрый нагрев или слишком высокие температуры могут привести к появлению дефектов и

неоднородностей в углеродной решетке, что потенциально может нарушить механическую целостность волокна [10].

Графитация - необязательный, но критически важный для конкретных применений процесс - подразумевает воздействие на карбонизированные волокна температуры свыше 2000°C . Такая высокотемпературная обработка способствует переходу от турбостратного углерода к более упорядоченной графитовой структуре, что значительно повышает модуль упругости, тепло- и электропроводность волокон, но при этом обычно снижает их прочность на разрыв из-за роста кристаллитов в структуре волокон, поскольку более упорядоченная графитовая структура может быть более склонна к расщеплению по базальным плоскостям при растяжении [5], также термообработка волокон может сопровождаться образованием дефектов. Процесс графитации регулируется термодинамическими принципами перегруппировки атомов углерода, что приводит к образованию упорядоченных графитовых слоев, выровненных вдоль оси волокна [22]. Графитовые слои, содержащие sp^2 -связанные атомы углерода, придают волокнам повышенную теплопроводность и электропроводность - свойства, которые являются основными для применения в высокоэффективных композитах и системах терморегулирования [21]. Графитированные волокна обладают высоким модулем упругости и термостойкостью, что делает их незаменимыми в таких областях применения, как тормозные системы, космические аппараты и других [23]. Схема производства углеродных волокон приведена на рисунке 4.



Рисунок 4. Технологическая схема производства углеродных волокон из ПАН-прекурсора

Теплопроводность графитированных волокон, повышенная за счет упорядоченности графитовых слоев, способствует их использованию в системах терморегулирования, в отличие от неграфитированных углеродных волокон, менее упорядоченная структура которых обеспечивает более низкую теплопроводность, но их большая прочность обуславливает их применение в областях, где требуются высокопрочные материалы, например в авиастроении [24]. Различие в химическом составе поверхности этих двух типов волокон также влияет на их взаимодействие с матрицами в композиционных материалах; графитированные волокна с их химически инертной графитовой поверхностью могут потребовать обработки поверхности для улучшения адгезии в композиционной матрице, в отличие от неграфитированных углеродных волокон, которые по своей природе обладают более реакционноспособной поверхностью [25]. Вместе с тем поверхность карбонизованных углеродных волокон более гладкая в отличие от графитированных, в связи с тем, что при графитации волокна происходят усадки и выход летучих, поэтому с механической точки зрения лучшая адгезия к матрице достигается у графитированных волокон [26].

После графитации заметно повышается термическая стабильность волокон, что позволяет расширить возможности применения графитированных волокон в средах, подверженных высоким тепловым нагрузкам. Повышенная термическая стабильность также коррелирует с уменьшением коэффициента теплового расширения, что повышает размерную стабильность композитов, армированных этими волокнами, в условиях термоциклирования [18].

Уплотнение структуры волокна при графитации приводит к уменьшению количества пустот и дефектов внутри волокна, что, в свою очередь, может повлиять на механическую прочность. Хотя прочность волокна на разрыв может незначительно снизиться, общая структурная целостность остается надежной, что делает графитированные волокна пригодными для применения в конструкциях, где модуль упругости и тепловые свойства являются приоритетными по сравнению с пределом прочности на разрыв [27].

Модуль упругости, с другой стороны, определяет устойчивость волокон к деформации под действием напряжения, что позволяет судить об их жесткости и, как следствие, несущей способности. Этот параметр особенно важен для композитных материалов, где жесткость волокон вносит значительный вклад в общую структурную жесткость композита [18].

По сути, переход от карбонизованных углеродных к графитированным волокнам в результате высокотемпературной обработки приводит к значительным изменениям в их микроструктуре и, как следствие, физико-химических свойствах. Эта трансформация обуславливает различную полезность этих материалов: карбонизованные углеродные волокна предпочтительнее из-за их высокой прочности и электропроводности, а графитированные - для применений, требующих высокого модуля упругости и теплопроводности [25].

Исследование свойств углеродных и графитированных волокон проводится преимущественно с помощью различных спектроскопических методов, включая РЭМ (растровую электронную микроскопию), рентгеновскую дифракцию и рамановскую спектроскопию (спектроскопию комбинационного рассеяния), которые позволяют получить представление о кристаллической структуре волокон, морфологии поверхности и плотности дефектов [28]. Механические характеристики определяются в основном испытаниями на растяжение и позволяют выяснить структурную целостность волокон и их реакцию на внешние нагрузки, тем самым определяя их пригодность для различных инженерных применений [29].

В области материаловедения механические характеристики углеродных и графитированных волокон имеют первостепенное значение, требуя проведения тщательных испытаний для определения их прочности на разрыв и модуля упругости. Эти параметры являются важнейшими для определения механической прочности и жесткости волокон, тем самым определяя их пригодность для множества применений, от аэрокосмической до автомобильной промышленности. Прочность при растяжении, указывающая на максимальное напряжение, которое может выдержать волокно до разрушения, неразрывно связана с внутренней микроструктурной целостностью волокна и наличием дефектов или разрывов [29].

На взаимодействие углеродных волокон с различными матричными материалами в композитных структурах также оказывает существенное влияние морфология их поверхности и химическая функциональность, которая может быть изменена с помощью процессов обработки поверхности для повышения межфазной адгезии и эффективности передачи нагрузки [23].

Окружающая атмосфера, обычно инертные газы, такие как азот или аргон, играют решающую роль в смягчении окислительной деградации волокон в процессе карбонизации. Однако введение определенных реактивных газов на этом этапе может вызвать функционализацию поверхности волокна, тем самым изменяя его межфазные свойства для повышения адгезии в композитных матрицах. Регулирование химического состава поверхности может существенно повлиять на общие механические характеристики композита, в частности на его прочность при межслоевом сдвиге и характер разрушения [30].

Правильный подбор параметров термообработки углеродных волокон позволяет изменять характеристики их поверхности, улучшая их межфазное сцепление с различными матрицами в композиционных материалах. Процессы обработки поверхности, такие как окисление или покрытие пиролитическим углеродом, наделяют волокна функциональными группами или слоями, которые способствуют изменению природы механического и химического связывания с матрицей, тем самым повышая эффективность передачи нагрузки и общие механические характеристики композитов [31].

В целом, исследование углеродных и графитированных волокон в сочетании с совершенствованием методов их высокотемпературной обработки расширяет возможности создания композиционных материалов с заданными и прогнозируемыми свойствами. Скрупулезное изучение физико-химических свойств этих волокон, подкрепленное фундаментальными работами и современными исследованиями, по-прежнему играет ключевую роль в использовании их полного потенциала в различных высокотехнологичных областях применения.

Параметры термической обработки углеродных волокон определяют их микроструктурные характеристики и, как следствие, механические, электрические и термические свойства. Владение этими условиями обработки позволяет создавать углеродные волокна для конкретных применений, от аэрокосмической отрасли до аккумуляции энергии [25].

1.2 Полимерные композиционные материалы

Композиционными материалами называют материалы, которые состоят из двух и более фаз и обладают лучшими характеристиками, чем простые однородные материалы [32]. Данная особенность композиционных материалов обуславливает наличие у них свойств, отличных от свойств составляющих компонентов. Самым простым законом, применимым к некоторым свойствам композитов является правило смесей, которое выглядит следующим образом:

$$X_c = X_m v_m + X_f v_f,$$

где X_c – некоторая характеристика композита, v - объемная доля компонента, а индексы m и f относятся к матрице и наполнителю, соответственно. Впрочем, большинство параметров описывается сложными функциями, зависящими от множества переменных. Существенное влияние на свойства композиционного материала оказывает граница раздела между компонентами. Помимо этого, на свойства композита влияет форма, размер, ориентация и распределение наполнителя в объеме матрицы. Не менее важным фактором является гомогенность полученного композита. Неоднородности снижают прочность, так как разрушение инициируется в самой слабой части композита и приводит к разрушению материала в целом.

1.2.1 Классификация композиционных материалов, типы адгезионной связи

Композиционные материалы можно классифицировать в зависимости от свойств и типа наполнителя, а также матрицы. Матрицей называется непрерывная в объеме фаза, роль которой

заключается в передаче напряжений на другие компоненты композиционного материала. Наполнители, как правило, добавляются в матрицу с целью увеличения её прочностных характеристик (такие наполнители иногда называют армирующей фазой), износостойкости, уменьшения веса конечного материала и др. Наполнители по типу и форме можно классифицировать следующим образом: 1) порошкообразные наполнители, сплошные и полые микросферы и т.д.; 2) короткие (рубленые) волокна, нитевидные усы, элементарные волокна, волокнистые армирующие материалы; 3) ткани; 4) газообразные наполнители для пенопластов и т.д. [32]. На рисунке 5 схематично изображены композиционные материалы с различными армирующими наполнителями.

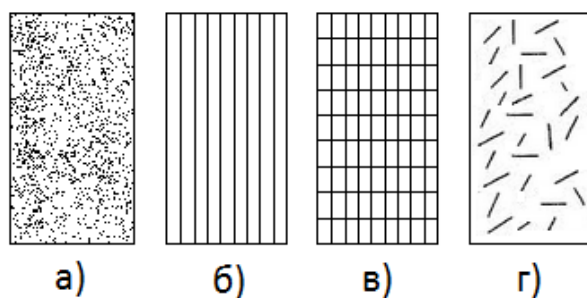


Рисунок 5. Композитные материалы на основе а) случайно распределенных частиц, б) однонаправленных непрерывных волокон, в) тканей, г) случайно ориентированных коротких волокон

При использовании полимерной матрицы, армированной волокнами, выделяют класс композиционных материалов, называемый волокнистые полимерные композиционные материалы (ВПКМ). Комплекс эксплуатационных свойств таких материалов определяется свойствами матриц, наполнителей, их микро- и макроструктурой, границей раздела, реакцией этих структур на внешние воздействия. Роль матрицы сводится к передаче нагрузки на волокна, остановке роста трещин, появляющихся при разрушении волокон за счет относительно высокой пластичности или местного отслоения волокна от матрицы. Матрица защищает наполнитель от воздействия внешних сред, определяет многие функциональные свойства (радиопрозрачность, химстойкость и т.д.), а также формирует межфазный слой при контакте с наполнителем. Межфазный слой или граница раздела – часть объема матрицы, в котором свойства под влиянием физического и химического взаимодействия с поверхностью наполнителя существенно изменились [33]. Создание прочного межфазного слоя занимает одну из ключевых ролей наравне с разработками высокоэффективных матриц и армирующих их волокон. От того, насколько прочно связаны между собой компоненты ВПКМ, зависит способность матрицы передавать напряжение волокну. Адгезия на границе раздела обусловлена механическими связями, вследствие проникновения полимера в шероховатости поверхности волокон, а также химическими связями между полимером и волокном (рисунок 6). Для достижения хорошего

адгезионного взаимодействия производят различную обработку поверхности волокон, например, частичное окисление, нанесение различных покрытий и др. Повышение прочности границы раздела увеличивает прочность и жесткость композита, в то же время, увеличивая его хрупкость.

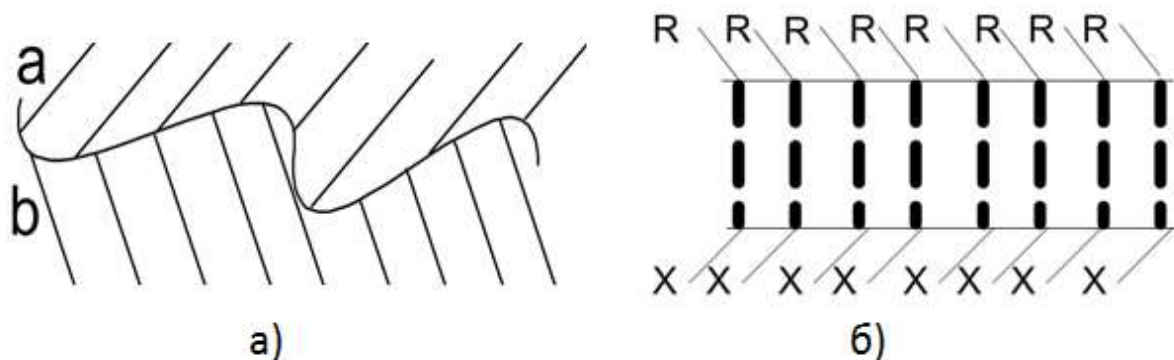


Рисунок 6. Схематический рисунок, иллюстрирующий образование межфазной связи. а) механическая связь, б) химическая связь

1.2.2 Особенности композиционных материалы на основе коротких волокон

Для описания механических свойств композитов существуют различные модели, отличающиеся для различных типов композитов. Известно, что свойства ВПКМ, армированных короткими волокнами, сильно отличаются от таковых, но армированных непрерывными волокнами или тканями. Считается, что адгезионные взаимодействия в ВПКМ, на основе рубленых волокон особенно важны, по сравнению с другими типами ВПКМ [33], как следствие, существенное влияние на свойства таких композитов оказывает длина волокна. Объясняется это тем, что в процессе разрушения материала преимущественное зарождение и прорастание трещин происходит по границе контакта матрицы с поверхностью волокон, что в свою очередь требует затраты энергии на межслоевой сдвиг, отрыв волокон от матрицы, выдергивание волокон, а также их разрушение. Таким образом, наибольший эффект от наличия армирующих волокон достигается в том случае, когда матрица и волокно имеют такую площадь контакта, при которой сдвиговое усилие, необходимое для отрыва матрицы от волокон, сопоставимо с прочностью волокон [34]. Определяющим параметром в этом случае является критическая длина волокна, которая определяется как минимальная длина, при которой возможно его разрушение и напряжение достигает предела прочности волокна. Увеличение адгезионного взаимодействия между волокнистым наполнителем и матрицей приводит к уменьшению критической длины волокна. Определение критической длины волокна позволяет оценивать адгезионное взаимодействие между компонентами композита. Ниже приведена формула для определения

критической длины волокон в ВПКМ, где D – диаметр волокна, τ – сдвиговая прочность, а σ – прочность волокна.

$$l_c = \sigma D / 2\tau$$

Эта формула получается приравниванием выражений для растягивающей силы в волокне и сдвиговой силы на границе раздела:

$$\text{растягивающая сила в волокне} = \sigma \pi D^2 / 4$$

$$\text{сдвиговые силы на границе раздела} = \tau \pi D l_c / 2$$

Концы волокон оказывают большое влияние на разрушение композита, в том числе поэтому свойства композитов, армированных короткими волокнами, отличаются. На рисунке 7 схематично изображена деформация матрицы вокруг волокна.

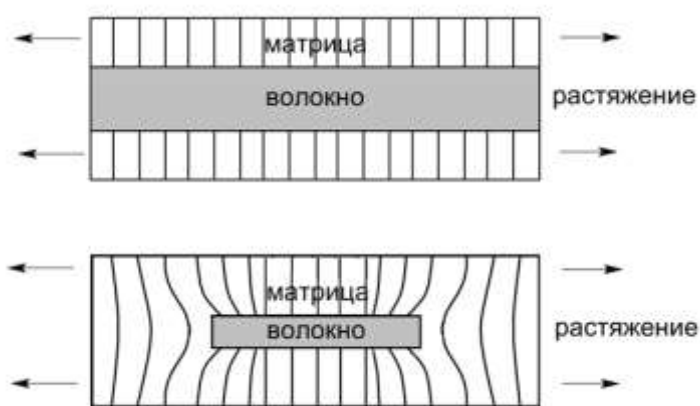


Рисунок 7. Деформация матрицы вокруг непрерывного и короткого волокна

Если предположить, что внешняя сила действует вдоль волокна, то при наличии хорошего адгезионного взаимодействия вместе с матрицей будет деформироваться и волокно, однако деформация волокна и матрицы различна в связи с различной жесткостью. Особенно сильно эта разница проявляется вблизи краев волокна. На границе раздела появляются сдвиговые напряжения, действующие вдоль оси волокна, но так как сдвиговая прочность границы раздела относительно низка, то волокну необходимо иметь достаточно большую длину, чтобы нагружаться до напряжений, сравнимых с его прочностью. Согласно графику, представленному на рисунке 8 [35], растягивающее напряжение в кончике волокна равно нулю и максимально в его середине, а сдвиговое напряжение максимально у кончика волокна и снижается почти до нуля в его середине [36].

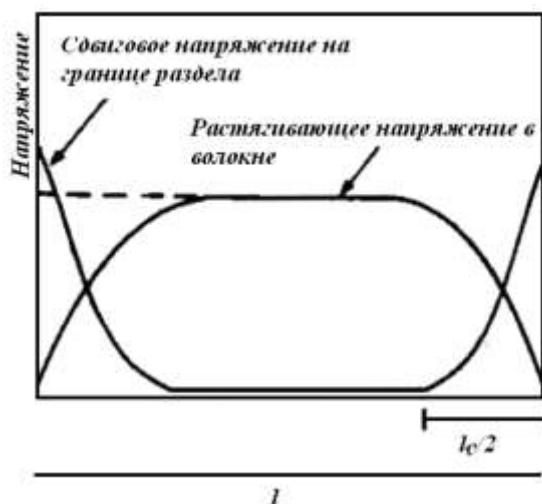


Рисунок 8. Изменение растягивающего напряжения в волокне и сдвигового напряжения на адгезионной границе

За счет этого эффекта короткие волокна армируют хуже непрерывных, но, если длина волокон значительно превосходит критическую длину, то данное отличие несущественно. Так, при десятикратном превышении критической длины, прочность композита, армированного однонаправленными волокнами, составляет 95% от прочности композита, армированного непрерывными волокнами [37].

Существуют различные подходы к математическому описанию свойств композитов, армированных короткими волокнами. Они различаются в зависимости от ориентации волокон. Базовой задачей в данном случае является описание композиционного материала, армированного однонаправленными дискретными волокнами. Для таких материалов авторами [38] было получено следующее выражение для прочности:

$$\sigma_c = \sigma_f V_f \left(1 - \frac{l_c}{2l}\right) + \sigma_m (1 - V_f),$$

где σ_f – прочность волокна на разрыв, σ_m – прочность на разрыв для матрицы, V_f – объемная доля волокон и l_c – критическая длина волокна. Данное уравнение хорошо работает для систем, в которых длина волокна превышает критическую, а матрица эластичнее армирующего наполнителя. Существуют и более сложные уравнения, учитывающие силу адгезионного взаимодействия и другие параметры [39].

Довольно часто волокна имеют в композите случайную ориентацию. В случае, когда волокна случайно распределены в плоскости, делается допущение, что в плоскости свойства композиционного материала изотропны. Одной из наиболее простых является модель, в которой случайно распределенные в плоскости волокна заменяются на множество слоев однонаправленных волокон, расположенных под различным углом. Тогда, согласно правилу смесей, прочность можно рассчитать по следующей формуле [40]:

$$S_r = \frac{2}{\pi} \int_0^{\frac{\pi}{2}} S_\theta d\theta,$$

где S_θ – прочность однонаправленного композита с волокном, уложенным под углом θ к направлению растяжения. Если же известна продольная прочность S_L и поперечная прочность S_T , то данное уравнение можно записать следующим образом:

$$S_r = \frac{4}{\pi} (S_L S_T)^{1/2}$$

В работе [41] авторы описывают такую модель, как модель «квазиизотропного ламината», в которой слои уложены в следующем порядке – 0/90/+45/-45 (указан угол поворота) (рисунок 9).

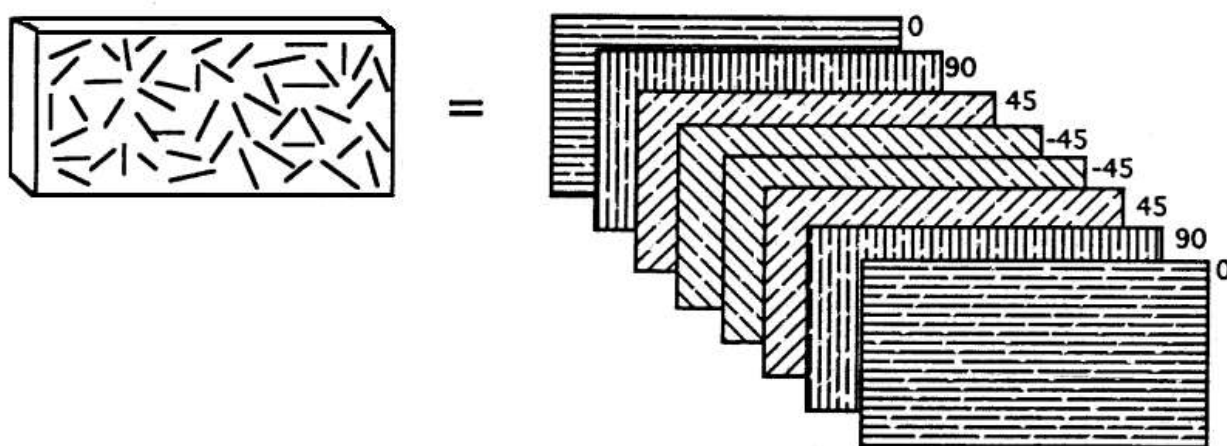


Рисунок 9. Изображение квазиизотропной укладки слоев для моделирования материала с дискретными волокнами, случайно распределенными в плоскости [39]

В композиционных материалах, армированных короткими волокнами можно наблюдать различные механизмы разрушения на микро-уровне. В их число входят образование трещин в матрице, разрушение волокон, разрушение интерфейса волокно-матрица с отслоением волокна и его последующим вытягиванием. Каждый из этих механизмов вносит различный вклад в диссипацию энергии при разрушении. Доля каждого механизма зависит от характеристик используемых компонентов: длины волокон, типа волокон и их поверхности, типа матрицы и т.д. Схематически данные механизмы разрушения изображены на рисунке 10.



Рисунок 10. Пути поглощения энергии разрушения в композиционном материале

1.2.3 Методы изготовления композиционных материалов

Выбор технологии получения армированных пластиков обуславливается, характеристиками перерабатываемых компонентов и требуемыми свойствами конечного продукта. Среди наиболее распространенных методов получения ВПКМ следует выделить следующие:

1. Производство многослойных изделий из препрегов. Данный способ заключается в ручной выкладке слоев препрега с последующим отверждением методами горячего формования в пресс-формах и автоклавах.
2. Формование в металлических пресс-формах. Вручную собираются пакеты из препрегов, которые затем послойно располагаются в металлической форме и прессуются при различной температуре, зависящей от типа связующего.
3. Автоклавное формование. Выкладка препрегов помещается в вакуумный мешок, который затем помещается в автоклав. В мешке при этом создается пониженное давление. Вследствие разницы давлений изделие в мешке формируется и отверждается.
4. Намотка трубчатых изделий. Однонаправленный или тканевый препрег наматывают при определенном натяжении на подогреваемую оправу, при этом может происходить относительный сдвиг, определяющий геометрию намотки.
5. Метод мокрой намотки. В данном методе углеродные волокнистые материалы перед намоткой на оснастку пропитываются связующим, затем происходит отверждение под действием повышенной температуры и отделение изделия от оправки. Метод мокрой намотки

наиболее технологичен и позволяет осуществлять программируемую намотку с точным заданием геометрии расположения волокон.

6. Пултрузия. Пропитанный пучок волокон протягивается через фильеру заданной геометрии, после чего отверждается и разрезается на необходимую длину. Также возможно совмещения данного метода с методом намотки.

7. Метод инъекционного формования. Часто используется для получения изделий сложной формы. В форму, которая соответствует геометрии изделия, помещают армирующий материал, а затем впрыскивают необходимое количество связующего [42].

Углерод-углеродные композиционные материалы получают при карбонизации предварительно полученных композиционных материалов на основе полимеров или пеков. Как правило, используются связующие, которые способны давать высокий коксовый остаток, и не имеющие существенных усадок при карбонизации. Наиболее часто используют пек и синтетические смолы, такие как фенолформальдегидная или фурановая. Основными технологическими процессами при получении с-с композитов являются:

- Пропитка различными типами пека или смол
- Термообработка до заданной температуры
- Уплотнение методом пропитки исходным связующим с повторной карбонизацией или уплотнение пиролитическим углеродом

Стадий уплотнения может быть несколько в зависимости от назначения материала, желаемой плотности и пористости, при этом эффективность каждого последующего уплотнения значительно снижается.

1.3 Фенолформальдегидная смола.

Фенолформальдегидная смола является первым синтетическим полимером, нашедшим широчайшее применение [43]. Это обусловлено сочетанием высоких полезных качеств полимера, а также его невысокой ценой и, как следствие, высокой доступностью. Изучение механизма отвержения данного полимера активно изучалось с самого момента создания данного вещества в 1907 году [44], так как условия протекания данной реакции оказывают существенное влияние на физико-механические свойства материала.

Фенолформальдегидная смола является продуктом поликонденсации фенола и формальдегида, однако, существует более широкое понятие – фенопласты, подразумевающее

под собой продукты поликонденсации фенолов и альдегидов, которые также могут содержать различные функциональные группы.

1.3.1 Механизм отверждения фенолформальдегидной смолы

Реакции, в ходе которых образуются продукты поликонденсации, называются реакциями отверждения. Отверждение может проходить до конца, с получением продукта полного отверждения – резита, либо частично. Реакцию получения фенолформальдегидных смол можно представить в виде следующих стадий [45] (рисунок 11):

- 1) Взаимодействие фенола и формальдегида с образованием орто- и пара-гидроксиметилфенола.
- 2) Присоединение гидроксиметилфенола в орто или пара положения фенола с образованием димера, либо взаимодействие с гидроксиметильной группой с образованием эфира.
- 3) Образование метиленовых мостиков по такому же механизму между мономерами, димерами и т.д.

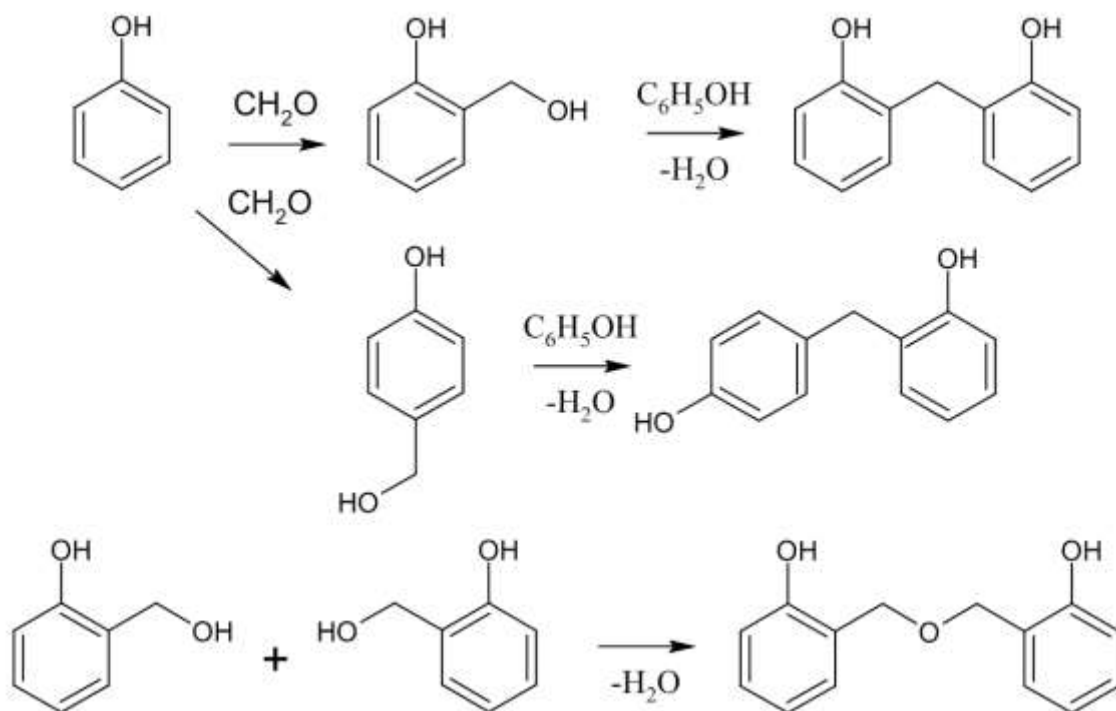


Рисунок 11. Механизм реакции получения фенолформальдегидных смол

В зависимости от среды проведения реакции и соотношения исходных компонентов получаются два разных класса фенолформальдегидных смол. Так, в кислой среде образуются

новолачные смолы, а в щелочной резольные. Резолы представляют собой растворимые и реакционноспособные продукты, способные при нагревании к самоотверждению за счет свободных гидроксиметильных групп. Такой тип полимера получается, если реакция поликонденсации протекает в щелочной среде с недостатком фенола, иначе говоря, отношение фенол/формальдегид < 1 .

При избытке фенола (фенол/формальдегид > 1) и использовании кислотного катализа, получаются новолачные смолы (рисунок 12). Новолачные смолы не имеют гидроксиметильных групп, поэтому, не способны к самоотверждению и полимеризуются только под действием отвердителя.

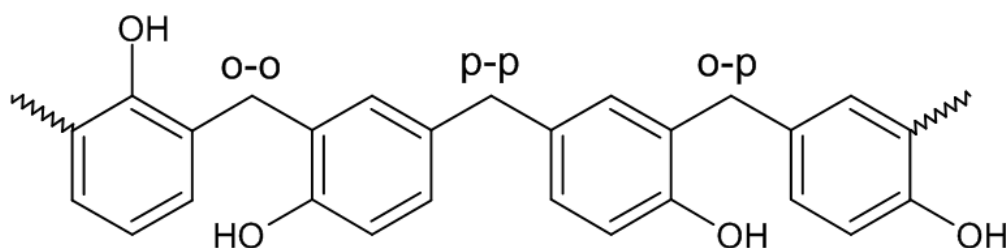


Рисунок 12. Фрагмент новолачной смолы

Наиболее широко используемым отвердителем для новолачных смол является уротропин (гексаметиленetetрамин) (рисунок 13).

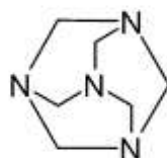


Рисунок 13. Уротропин

Основными плюсами использования уротропина в качестве отвердителя являются его низкая стоимость, стабильность и простота смешения со смолой. Механизм отверждения уротропином очень сложен и включает в себя большое количество промежуточных продуктов, таких как производные бензиламинов, кислородсодержащие гетероциклы [46] и другие соединения. При этом наименьшее количество побочных продуктов образуется при меньшем количестве уротропина в смеси. Таким образом, остается больше реакционноспособных положений, по которым идет реакция с образованием метиленовых мостиков, в противном случае образуются бензиламины. Установить данный механизм удалось с помощью изотопных меток [43, 44].

Можно выделить два основных этапа, которые приводят к конечной структуре полимера. Начальные интермедиаты образуются в результате реакции между новолачной смолой и

уротропином и являются в свою очередь различными замещенными бензоксазинами и бензиламинами. В дальнейшем эти вещества претерпевают разложение, окисление и/или участвуют в дальнейших реакциях, образуя метиленовые мостики между фенольными кольцами, а также различные амины, амиды, имиды, бензальдегид и другие структуры [43]. С повышением температуры количество побочных продуктов сокращается, однако, незначительное их количество обнаруживается даже после выдержки при 205 °С. Данный механизм схематично представлен на рисунке 14.

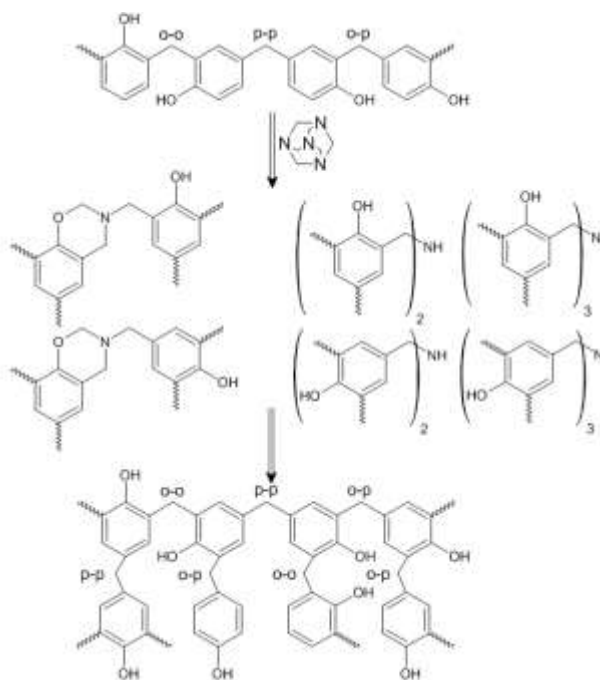


Рисунок 14. Механизм отверждения новолачной смолы уротропином

По мере протекания реакций отверждения меняются реологические свойства. Изначально новолачная смола является термопластом с довольно низкой температурой плавления. По мере нагревания он переходит в жидкое состояние, а затем в гель. Конечным состоянием является твердый, нерастворимый и устойчивый к воздействию температуры продукт. Данным состояниям соответствуют удлинение исходных цепочек полимера с последующим разветвлением и, наконец, сшивкой [47]. Знание этих процессов критично для правильного выбора режима отверждения и получения заданных свойств продукта.

1.3.2 Химия карбонизации фенолформальдегидной смолы

Фенолформальдегидная смола широко используется в качестве прекурсора для получения С-С композитов благодаря тому, что она позволяет достичь высоких выходов углерода при карбонизации. Во время карбонизации полимерная матрица превращается в аморфный углерод,

обладающий высокими термомеханическими свойствами. Предмет механизма карбонизации фенолформальдегидных смол до сих активно изучается, так как понимание данного механизма фундаментально для дальнейшего создания и модификации углеродных материалов [48]. На данный момент не существует четкого представления о реакциях, проходящих при карбонизации, поэтому существует достаточно большое количество работ, разносторонне описывающих данный процесс [49].

Реакции, протекающие при карбонизации, очень сложны и зачастую одновременно протекает несколько реакций, поэтому выделить отдельную реакцию, используя доступные на данный момент методы анализа крайне затруднительно [48]. В общем виде процесс карбонизации фенолформальдегидной смолы представляет собой химическое превращение сшитой сетки полимера в сопряженную систему множества бензольных колец, по сути представляющих собой структуру графита. Наиболее распространенным среди большинства исследователей [48, 49, 50, 51] является представление механизма карбонизации в виде трехстадийного процесса. Считается, что с ростом температуры последовательно происходят следующие стадии:

1. Образование дополнительных связей
2. Разрыв связей
3. Формирование полиароматической структуры

Первая область сопровождается реакциями постотверждения, выделением воды, фенола. Таблица 1. Распределение выделяющихся при карбонизации продуктов [49].

Выделение продуктов в различных областях реакции карбонизации (указан процент от общего кол-ва моль продуктов, выделившихся в данной области)					
Область I (300-550)°C		Область II (400-800)°C		Область III (560-900)°C	
Вещество	%	Вещество	%	Вещество	%
H ₂ O	49.8	H ₂	59.4	H ₂	85.7
Бензол/фенол	50.1	CH ₄	14.9	CO	9.5
CO ₂	0.1	CO	12.7	H ₂ O	4.7
		H ₂ O	12.7	CO ₂	0.1
		CO ₂	0.2		
		C ₂ H ₆	0.1		

Вторая область реакций характеризуется вторичным выделением воды, за счет взаимодействия двух гидроксильных групп с образованием кислородных мостиков. Также

происходит выделение водорода, связанное с разрушением связей углерод – водород в алифатической части, а также с взаимодействием выделяющихся веществ и метиленовых групп.

В третьей области доминирующим продуктом реакции является водород, что обусловлено отщеплением водорода от бензольного кольца с образованием полиароматической структуры.

Такое разделение на стадии подтверждается методом дифференциально сканирующей калориметрии (ДСК). Так, на ДСК кривых наблюдается три пика, соответствующих трем этапам деградации полимера [50]. Такое описание механизма карбонизации существенно его упрощает и требует уточнения. Существуют различные подходы для изучения механизма карбонизации и определения основных стадий этого процесса, но все они сводятся к анализу выделяющихся газов и/или твердого остатка смолы.

Один из вариантов механизма карбонизации фенолформальдегидной смолы был предложен авторами статьи [51], где данный процесс был изучен с использованием метода изотопных меток. В частности, атомы водорода были заменены на дейтерий в гидроксильных и метиленовых группах, также в метиленовых группах углерод заменили на его изотоп ^{13}C . Благодаря анализу газов, выделяющихся при карбонизации, было установлено, что до 400°C выделяется преимущественно вода, а при более высоких температурах – метан, оксид углерода(II) и водород. Более наглядно выделяющиеся газы и скорость газовыделения, при разных температурах, показаны на рисунке 15 [50].

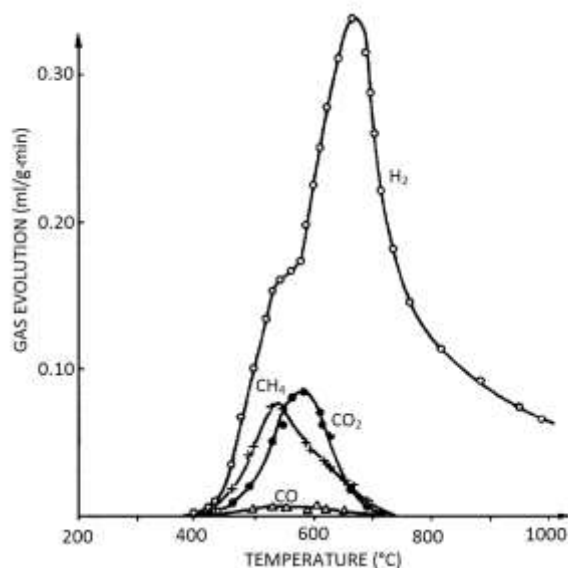


Рисунок 15. Газы, выделяющиеся при карбонизации фенолформальдегидных смол

Аналогичные результаты получены в статье [52] и представлены на рисунке 16 [51].

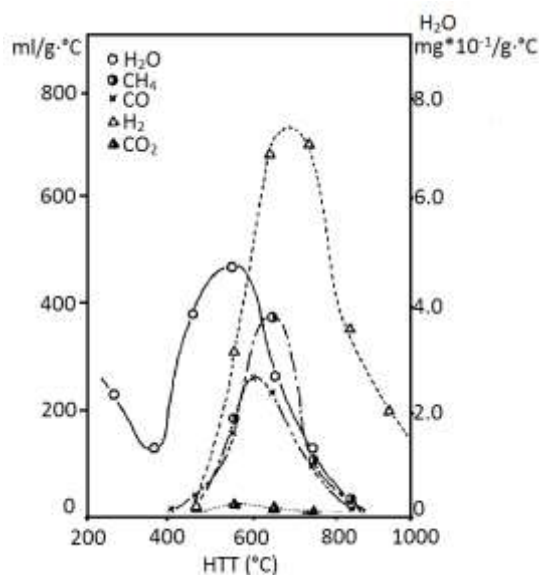


Рисунок 16. Газы, выделяющиеся при карбонизации фенолформальдегидных смол

Стоит также отметить, что в порошках и спрессованных образцах карбонизация протекает с некоторыми отличиями, что, вероятно, вызвано различным взаимодействием выделяющихся газов со структурой полимера [52].

Как видно из представленных выше графиков, процесс карбонизации является многостадийным, при этом изначально идут различные реакции дегидратации, при которых также образуются новые связи. Наиболее низкотемпературной является реакция, представленная на рисунке 17.

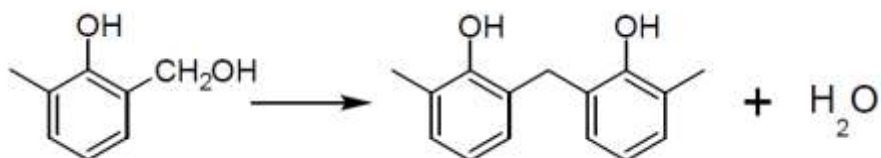


Рисунок 17. Реакция постотверждения с выделением воды

По мере увеличения температуры от 200°C до 400°C вклад этой реакции стремительно уменьшается и увеличивается доля реакции, представленной на рисунке 18.

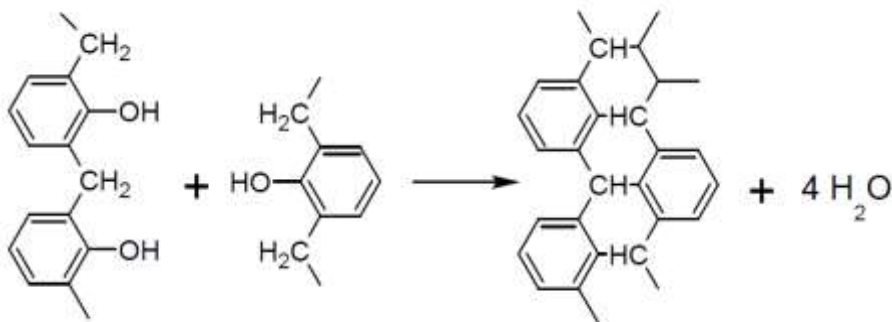


Рисунок 18. Реакция взаимодействия гидроксильной группы с метиленовым мостиком

Авторы [51] полагают, что около 71% метиленовых мостиков вступают в данную реакцию. После 400°C подавляющей является следующая реакция дегидратации (рисунок 19).

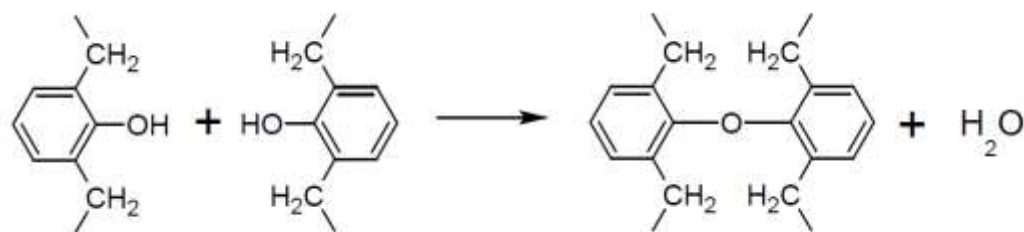


Рисунок 19. Реакция образования кислородных мостиков

Для объяснения выделения оксида углерода (I), максимум которого приходится на 600°C, авторами статьи [51], был предложен механизм, представленный на рисунке 20:

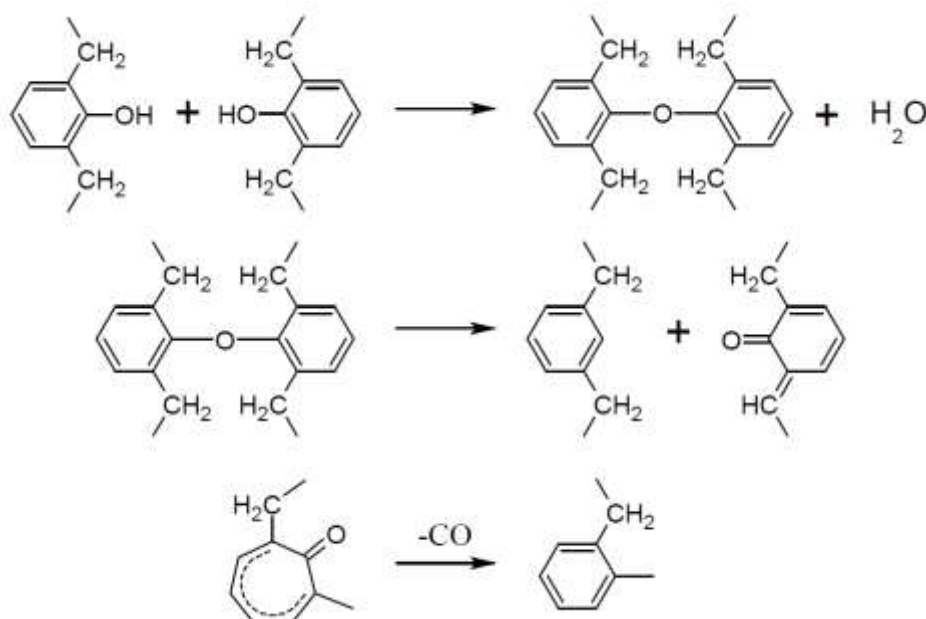


Рисунок 20. Предполагаемая последовательность реакция, приводящая к выделению СО

Описанный выше механизм удовлетворительно описывают реакции, происходящие в ходе карбонизации, однако предложенный механизм также не описывает всех явлений, наблюдающихся в ходе этого процесса. Таковыми является выделение целого ряда ароматических веществ и выделение оксида углерода (II). Статья [48] является одной из последних в данной области, и ее авторами на основании их собственных результатов, а также результатов прочих исследователей, предложен наиболее полный механизм, учитывающий экспериментальные данные, которые ранее никак не объяснялись. Одной из начальных реакций в данной модели, как и у других исследователей [49, 50, 53], является реакция взаимодействия гидроксильных групп с метиленовыми мостиками, представленная ранее на рис. 20. Стоит также заметить, что данная реакция не приводит к разрушению пластика, так как не разрушает структуру полимера, а наоборот создает дополнительную связь. Однако, для реакции

дегидратации, протекающей с участием гидроксильных групп, был предложен механизм, когда также происходит циклизация с образованием кислородного мостика (рисунок 21).

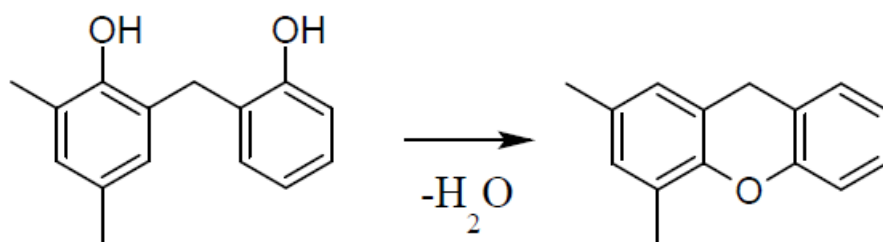


Рисунок 21. Реакция дегидратации с одновременной циклизацией

Такой механизм имеет подтверждение наличием продукта в масс-спектре [54]. Акцент в данном механизме сделан на то, что в процессе карбонизации происходит разрушение связей в метиленовом мостике. В целом, в последнее время механизм, в котором в основу реакций карбонизации входит разрушение метиленового мостика вытеснил популярный ранее механизм автоокисления [50]. К этому выводу приводит тот факт, что помимо воды основными выделяющимися веществами при 450°C являются фенол и его метил-замещенные производные. Очевидно, что конкретная структура определяется согласно месту разрыва связи, например, как это предложено на рисунке 22.

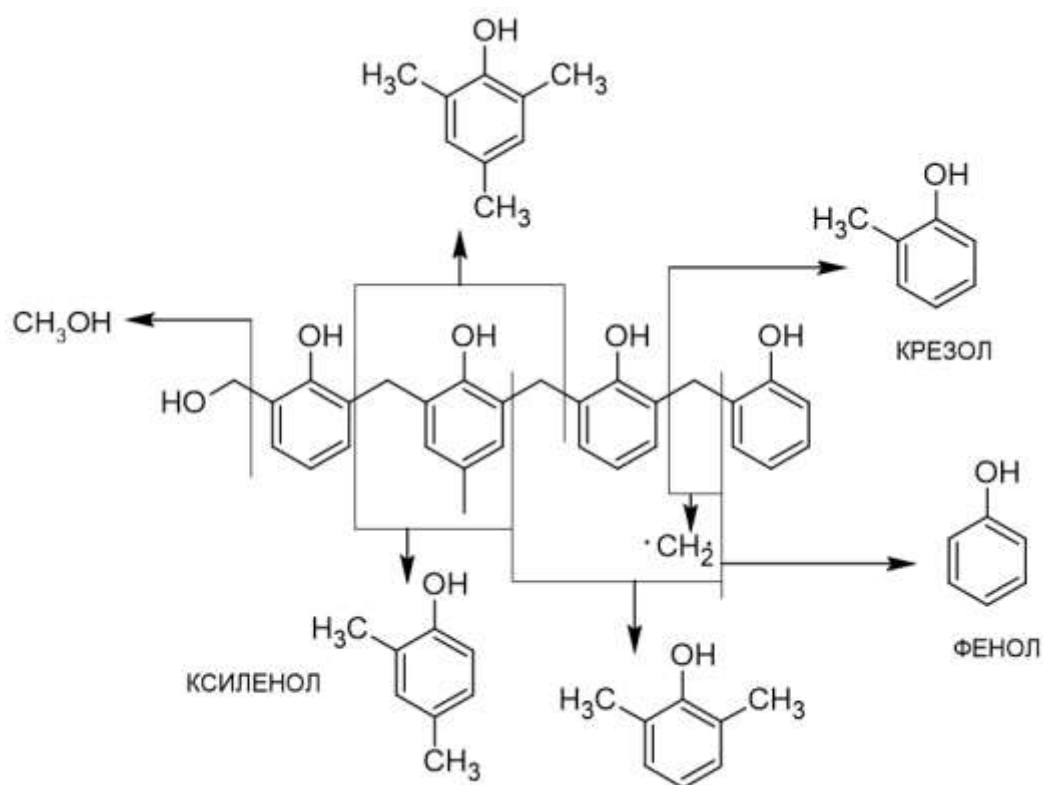


Рисунок 22. Различные пути разрушения метиленового мостика

Одним из участников реакций в процессе карбонизации является радикал водорода. Протекание реакций с участием радикала водорода также подтверждается авторами [50, 55].

Радикал водорода генерируется благодаря гетеролитическому разрыву связи метиленового мостика с последующим присоединением в орто-положение. Обычно отщепление метильной группы, как видно из структуры полимера, приводит к разрушению полимерного скелета, но можно выделить реакцию, при которой полимерная цепь сохраняется (рисунок 23).

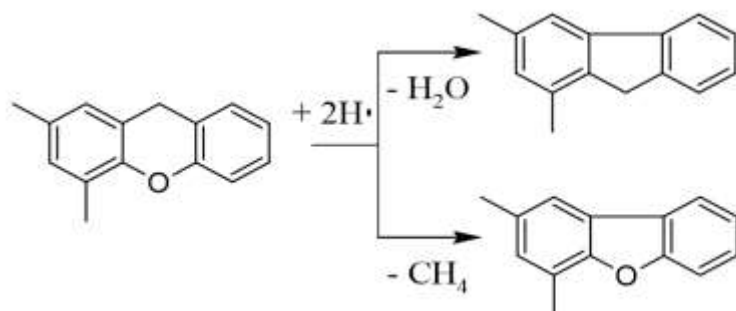


Рисунок 23. Реакции отщепления метильной группы с образованием пятичленных циклов

Данная реакция проходит с выделением воды и метана, что хорошо согласуется с экспериментальными данными, более того, сами продукты реакции зафиксированы в масс-спектре [48].

При температурах около 650°C наблюдается выделение бензола и его производных с метильной группой. Это может свидетельствовать об отщеплении гидроксильных групп и образовании гидроксильных радикалов, которые в свою очередь выступают в роли окислителя, реагируя с метиленовым мостиком и гидроксиметильной группой, образуя при этом карбоновую кислоту и кетон [48]. При этом получающийся кетон является достаточно устойчивым за счет эффекта сопряжения и разрушается только по мере дальнейшего увеличения температуры. Данная реакция (рисунок 24) не является основной и ее вклад в общую перестройку структуры по сравнению с реакциями разрушения метиленовых мостиков сравнительно мал.

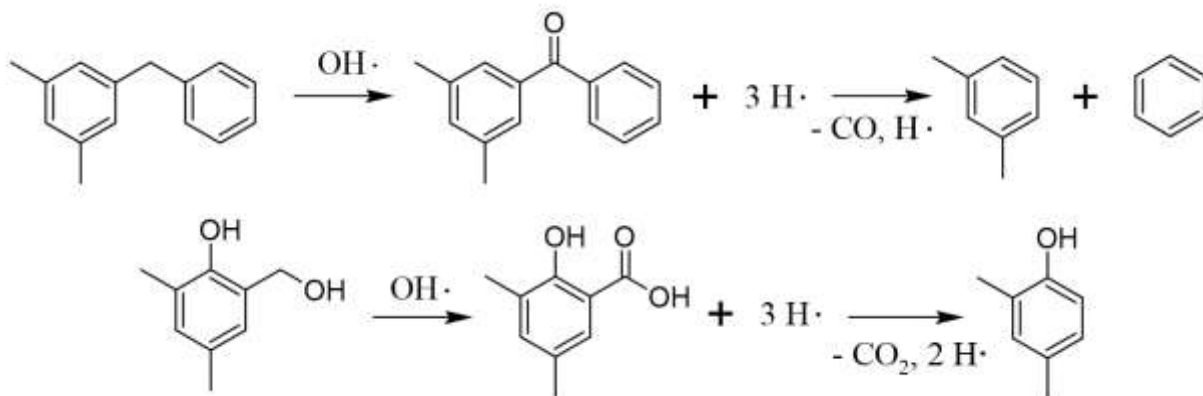


Рисунок 24. Реакции окисления с участием гидроксильного радикала

Именно реакции с участием гидроксильного радикала позволяют объяснить выделение оксидов углерода [50], что довольно затруднительно, если не предполагать реакции окисления.

Особенностью данного механизма также является предположение о возникновении в процессе карбонизации метильного бирадикала, что позволяет объяснить наличие таких летучих, как метанол, метан и этилен. Суммарная схема реакций, в предположении данного механизма, представлена ниже (рисунок 25) [48].

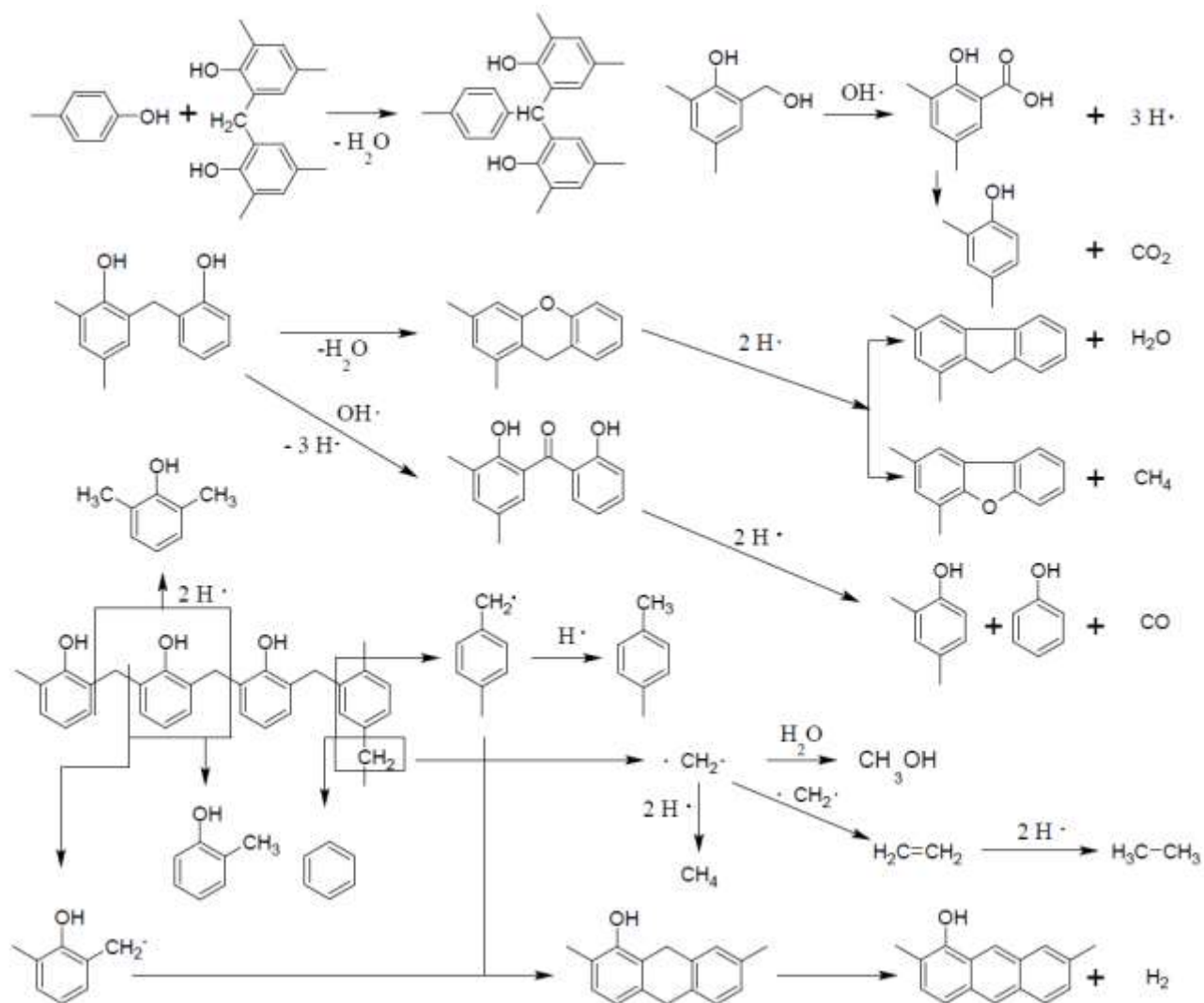


Рисунок 25. Предполагаемый механизм карбонизации фенолформальдегидной смолы

1.4 Карбонизация реактопластов, армированных углеродными волокнами

Как известно, углерод-углеродные композиционные материалы используются в областях техники, где необходимы выдающиеся механические характеристики, а также устойчивость к действию высоких температур. Данные материалы получают путем карбонизации определенных пластиков, армированных волокном. Выше были рассмотрены химические реакции, протекающие в фенолформальдегидной смоле в процессе карбонизации, однако композиционный материал является более сложной системой по сравнению с

фенолформальдегидной смолой. В композиционных материалах следует учитывать морфологию образца, а также возникновение различных дефектов, вызванных затрудненным оттоком газов и сокращением в объеме одного из компонентов. Все это приводит к необходимости уплотнения композита пироуглеродом либо импрегнацией смолой, или пеком, с последующей карбонизацией. Данные процессы являются энергозатратными и экономически выгодно достигать необходимой плотности в минимальное количество стадий. Это означает, что для разработки и создания подобных материалов важно понимать суть процессов, которые происходят при формировании структуры композита в процессе карбонизации.

1.4.1 Усадка матрицы

На свойства композита, как правило, влияют три компонента: свойства матрицы, свойства армирующего наполнителя, свойства межфазной границы. В связи с тем, что в интервале температур от 200°C до 1000°C волокно не претерпевает никаких превращений, основной вклад в изменение механических свойств образца вносит эволюция матрицы и границы раздела. При карбонизации происходит разрушение, конденсация и перестройка молекулярных цепей в полимере, что влечет за собой усадку матрицы во всех направлениях, что, очевидно, вызывает усадку композиционного материала. Однако наличие волокон делает этот процесс отличным от того, который можно наблюдать в чистом полимере [56]. В однонаправленном композите усадки в направлении параллельном волокнам практически нет, однако в перпендикулярном направлении изменения значительны. Считается, что максимальная усадка происходит в интервале от 450°C до 650°C. Присутствие волокна подавляет изотропное сокращение объема и тем самым вызывает образование большого количества пор и трещин. Различные исследователи по-разному выделяют и описывают этапы процесса карбонизации. Согласно работе [57], весь процесс карбонизации композиционного материала можно поделить на две области – до 500°C, когда волокна за счет адгезионного взаимодействия с матрицей препятствуют ее усадке и после 500°C, когда размер пор резко увеличивается, вследствие ослабления интерфейса волокно/матрица. Авторы [58] выделяют несколько иные области – область образования пор, при температурах до 600°C, связанная с разрушением фенольной матрицы, и область преимущественного растрескивания, которая начинается после 600°C, но природа возникновения дефектов одна и та же. В процессе карбонизации матрица сокращается в объеме,

напряжения, возникающие в матрице вокруг одного волокна, схематично представлены на рисунке 26 [59].

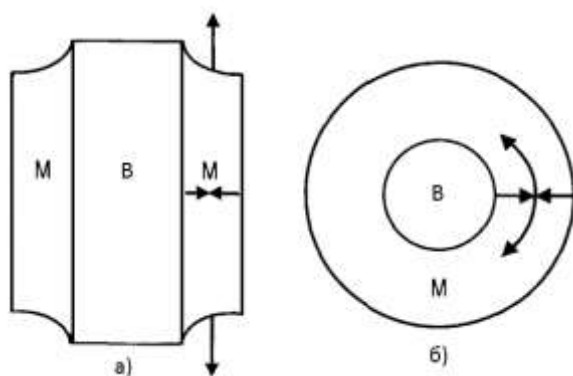


Рисунок 26. Схематическое изображение напряжений, возникающих в матрице в процессе карбонизации вокруг единичного волокна: а) продольное сечение б) поперечное сечение

В первую очередь возникает осевое растягивающее напряжение вследствие сокращения матрицы в объеме, а также высокого осевого модуля и малого термического расширения волокна. Помимо этого, в матрице возникает радиальное напряжение сжатия и растягивающее напряжение, действующее по окружности. Вследствие этого в композиционных материалах начинают развиваться трещины, которые вызваны расслоением его компонентов.

На рисунке 27 [60] представлена оптическая микрофотография 2-D композита, карбонизованного при 900 °С.

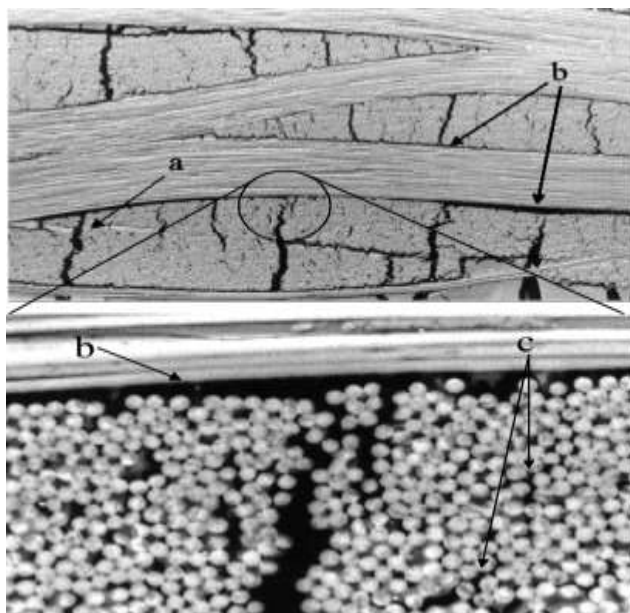


Рисунок 27. Сегментация композита при карбонизации: а) трещины в слое, б) расслоение, с) отделение волокон от матрицы

Данный метод исследования удобен в случае такого рода композиционных материалов и позволяет наблюдать изменения на макроуровне. Так данные фотографии позволяют контролировать процесс импрегнации и уплотнения композиционных материалов [61]. В Работе [58] авторы исследовали зависимость структуры 2-D композита от температуры карбонизации,

полученные ими фотографии наглядно иллюстрируют развитие дефектов в таких материалах по мере роста температуры обработки (рисунок 28).

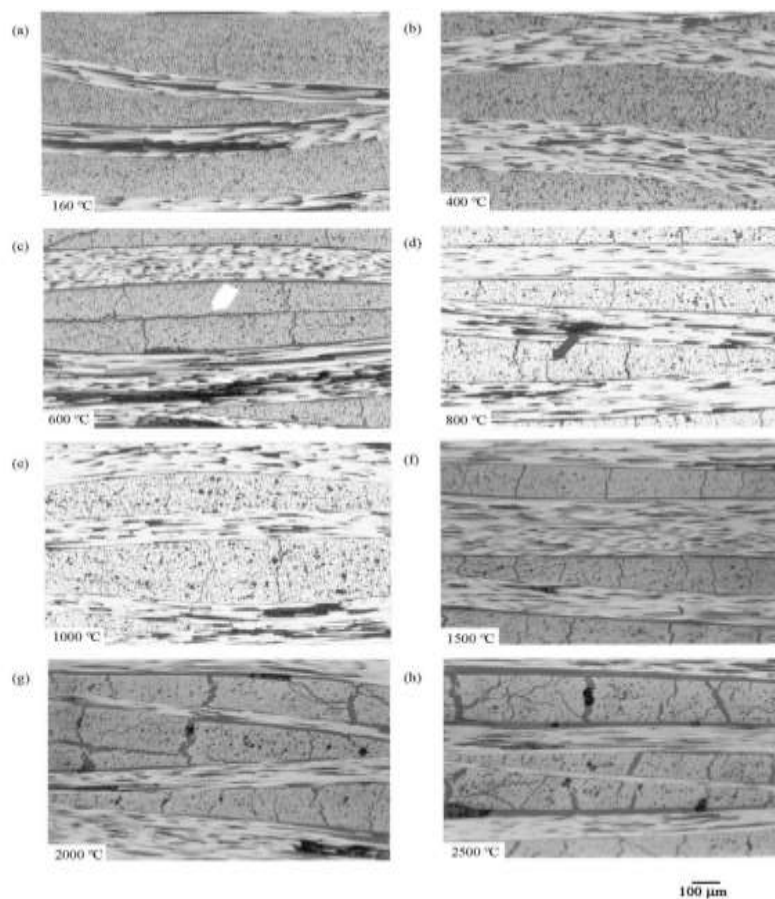


Рисунок 28. Оптические микрофотографии 2-D композитов на основе фенольной смолы, пиролизованных при разных температурах: (a) исходный, (b) 400°C, (c) 600°C, (d) 800°C, (e) 1000°C, (f) 1500°C, (g) 2000°C, (h) 2500°C

Следует отметить, что характер усадки и растрескивания матрицы в первую очередь зависит от связи волокно-матрица и ее изменения в процессе карбонизации, которая в свою очередь определяется типом и числом химически активных поверхностных групп или поверхностных неровностей в волокнах. Коммерчески доступные высокопрочные углеродные волокна обычно имеют температуру обработки в интервале от 1200°C до 1500°C и имеют достаточно большое количество поверхностных групп и гладкую поверхность, в отличие от высокомодульных волокон с большей температурой обработки, поверхность которых более шероховатая, а поверхностные группы наоборот удалены. Также наблюдается взаимосвязь направления сокращения объема матрицы от типа волокна – в случае обработанных волокон (с большим количеством групп на поверхности или с развитой шероховатой поверхностью) усадка происходит по направлению к волокну, для необработанных волокон наоборот. Вследствие этого, для композитов на основе необработанных волокон, имеющих плохую адгезию, после

карбонизации характерны протяженные поры вдоль волокон, отделяющие их от матрицы (рисунок 29) [62].

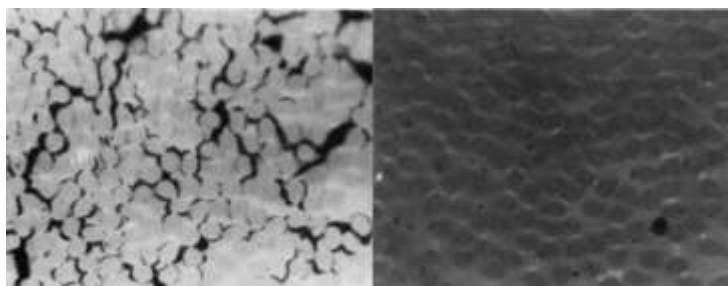


Рисунок 29. Оптические микрофотографии композитов после пиролиза при 600 °С. а) композит на основе поверхностно необработанных волокон, б) композит на основе поверхностно обработанных волокон

1.4.2 Изменение прочностных характеристик матрицы

Помимо дефектов матрицы, возникающих при ее карбонизации, необходимо учитывать и изменение механических характеристик самого материала матрицы. Так, для чистой фенол-формальдегидной смолы авторами статьи [52] были получены следующие результаты (рисунок 30). Однако, в случае композиционного материала система является более сложной и лимитирующим фактором может выступать именно прочность межфазовой границы, а не прочность связующего.

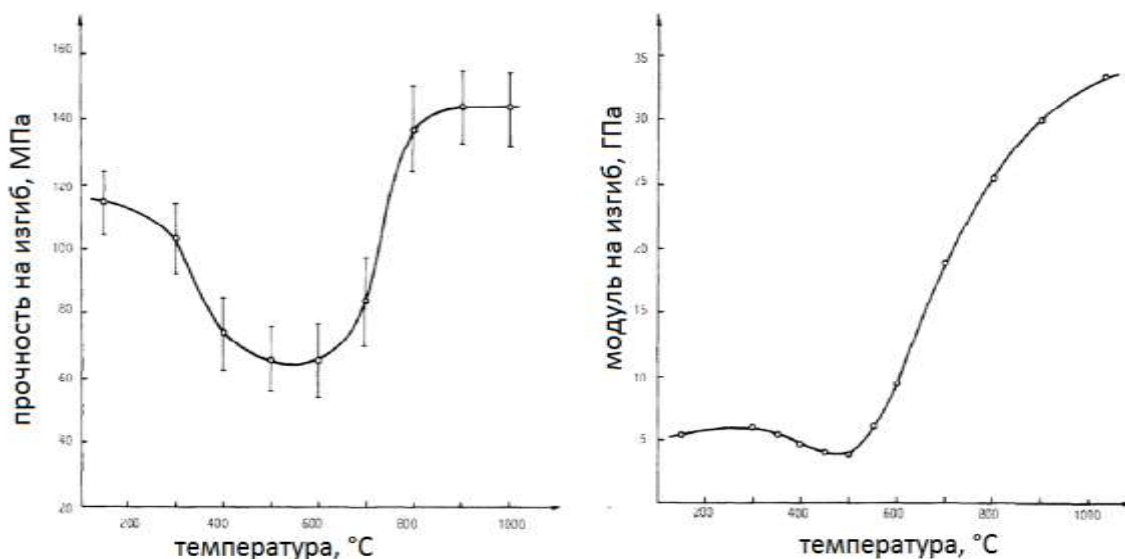


Рисунок 30. Изменение прочности на изгиб, а также модуля в процессе термообработки для образца чистой фенольной смолы

1.4.3 Влияние адгезионного взаимодействия волокно-матрица на механизм разрушения

Можно выделить несколько способов достижения оптимальных механических свойств [63]:

1. Достижение оптимальной адгезии между волокном и матрицей;
2. Фиксация волокна в матрице за счет большой сжимающей нагрузки матрицы на волокно при отсутствии непосредственной связи между ними. Сжимающая нагрузка не позволяет волокну вытягиваться из матрицы и обеспечивает хорошую способность матрицы к передаче нагрузки внутри композиционного материала;
3. Большой коэффициент трения между матрицей и волокном

От связи волокно-матрица зависит и механизм, по которому идет разрушение композита. В случае слишком сильного взаимодействия композит претерпевает хрупкое разрушение, если же связь слабая, то композит разрушается с вытягиванием волокон. В первом случае происходит катастрофическое разрушение материала. Оно характеризуется одновременным разрывом матрицы и волокон, в результате чего имеется довольно четкая поверхность разрыва. При хрупком разрушении прочность композита определяется соотношением деформации разрыва матрицы ε_m и деформации разрыва волокон ε_f согласно правилу смесей. В случае если $\varepsilon_m / \varepsilon_f$ больше единицы, волокно нагружается полностью, однако в С/С композитах деформация разрыва матрицы меньше деформации разрыва волокон [64]. Это приводит к тому, что при сильной адгезии волокна и матрицы диссипации энергии разрушения на отслоение волокна и его вытягивание не происходит, а происходит рост трещины в одном направлении с разрывом волокон. В случае слабой адгезии растущая в матрице трещина достигает поверхности волокна, а затем начинается отслоение волокна от матрицы и его вытягивание. На снимках, полученных с помощью РЭМ, отчетливо видны принципиальные отличия между данными механизмами разрушения рисунке 31. Авторами статьи [64] для случая слабой адгезии были получены значительно более высокие механические характеристики и достигнут более высокий коэффициент реализации прочности волокон, однако в их случае использовались С/С композиты, прошедшие 4 цикла уплотнения, что значительно увеличило работу по вытягиванию волокон из матрицы.

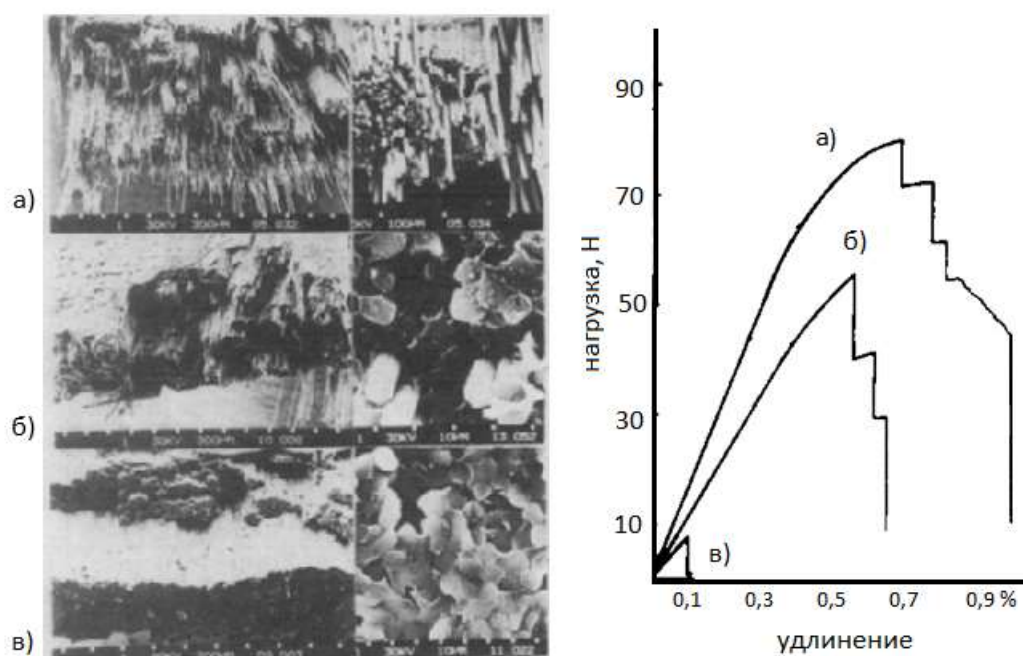


Рисунок 31. Снимки РЭМ и соответствующие диаграммы нагружения/растяжения образцов. а) высокомодульное, необработанное волокно; б) высокопрочное, необработанное волокно; в) высокопрочное, обработанное (окисленное) волокно

По результатам анализа литературы можно сказать, что процесс карбонизации и связанные с этим процессом зависимости исследованы в достаточной мере лишь в композиционных материалах на основе непрерывных волокон и тканей [33, 57, 58, 61, 65, 66]. Однако, и по данным материалам результаты исследований представляются противоречивыми. Так в статье [33] предполагается, что критическая длина в процессе карбонизации достигает 50 мм, также в статье [57] увеличение объема в процессе карбонизации связывается именно с отслоением волокна от матрицы. Таким образом, часть исследователей полагает, что в процессе карбонизации происходит разрушение адгезионной границы, и именно этот процесс вызывает изменение различных свойств композита. В то же время, в статье [58] снижение механических свойств связывают с повышением прочности границы волокно-матрица, что приводит к хрупкому разрушению материала. Существуют работы, в которых проблема эволюции свойств композитов на основе коротких волокон затрагивается, однако детальное рассмотрение проблемы отсутствует [67]. В одной из основных книг, посвященных данной тематике [56], рассматривают материалы в их конечном состоянии, после проведения нескольких циклов уплотнения и карбонизации. Однако, исследование свойств материала на начальных этапах также требует пристального внимания и глубокого изучения.

На основании изученных работ можно выделить следующие методы, являющиеся наиболее информативными для изучения процесса карбонизации ПКМ. Оптическая и растровая электронная микроскопия используются для выявления структуры материала в процессе карбонизации, позволяет предположить характер разрушения, выявить закономерности

структуры от температуры обработки [57, 58]. Порошковая дифракция рентгеновских лучей и метод комбинационного рассеяния позволяют установить переход полимерной структуры в углеродную [68, 69]. Методы гидростатического взвешивания и низкотемпературной адсорбции азота позволяют получить зависимости количества пор, объема и их удельной поверхности в зависимости от температуры обработки [57]. Для изучения химических превращений в материале наиболее эффективными являются методы ДСК, ТГ, ИК-спектроскопии газов, анализ газов, выделяющихся при карбонизации на масс-спектрометре, а также метод изотопных меток [48, 49, 51]. Единовременное применение многих методов анализа к исследуемому объекту позволяет более полно охарактеризовать физико-химические превращения, происходящие в нем по мере карбонизации, и, как следствие, установить влияние этих факторов на механизм разрушения, а также их взаимосвязь.

1.5 Модификация поверхности углеродных волокон и её влияние на межфазную границу волокно-матрица в композиционных материалах

Существует довольно много типов поверхностной обработки углеродных волокон, основные типы приведены на схеме (рисунок 32).



Рисунок 32. Основные типы поверхностной обработки углеродных волокон

1.5.1 Модификация поверхности углеродных волокон с изменением ее структуры

В газофазном окислении волокно окисляется в потоке воздуха, кислорода или озона. Также иногда применяются каталитическое окисление и вакуумная десорбция. Данный метод обработки позволяет увеличить удельную поверхность волокон в 2-3 раза. Однако процессы газофазного окисления трудно контролируются и приводят к снижению прочности УВ при растяжении [70].

Жидкофазное окисление может проводиться в водных растворах сильных минеральных кислот. Однако это ведет к существенной потере прочности волокон или даже к их разрушению. Поэтому более распространен метод электрохимического травления, где в качестве растворов электролитов используются соли сильных кислот. В результате этого метода вытравливаются наименее упорядоченные участки поверхности УВ, в результате чего она становится более гладкой. При окислении на поверхности образуются хемосорбированные кислородсодержащие углеродные активные группы. Данный тип обработки позволяет существенно увеличить прочность при сдвиге, ΔK_{IC} снижается в 6 раз. Тем не менее, данный метод снижает термоокислительную устойчивость УВ, также снижается их прочность на разрыв из-за удаления приповерхностного слоя [70].

1.5.2 Модификация поверхности углеродных волокон без изменения ее структуры

Модификация поверхности УВ без изменения её структуры не влияет на прочность самого волокна.

К такому типу модификации относится нанесение различных покрытий (аппретирование). Это могут быть растворы полимеров, пироуглерод, металлы и др. Нанесение на поверхность УВ металлов позволяет повысить её стойкость к окислению. Нанесение растворов полимеров или пироуглерода на поверхность УВ позволяет добиться улучшения прочности на сдвиг в композитах на основе таких волокон, однако это улучшение существенно ниже, чем в случае окисления или вискеризации. Наиболее часто в качестве аппретов выступают полимеры, наносимые на поверхность волокна различными методами. Основным недостатком волокон, аппретированных полимерами является образование хрупкого слоя на границе волокно-матрица. Это связано с тем, что при отверждении связующего часть отвердителя переходит в объем слоя аппрета, в результате чего слой связующего, прилегающий к армирующим волокнам отверждается не полностью. Образование такого слоя приводит к лучшему распределению напряжений в ПКМ, однако снижает прочность матрицы [71].

Еще одним способом поверхностной обработки является вискеризация. В работе [72] авторы обеспечили рост однородного покрытия кремнийуглеродных вискеров на поверхности

УВ через методику химического осаждения из газовой фазы. Авторы отмечают увеличение сдвиговой прочности в целых четыре раза. Однако у этого метода модификации существует ряд недостатков: более высокая плотность, чем у углерода и отличие коэффициента химического расширения по сравнению с углеродом. Эти недостатки ведут к понижению термостойкости композитов, армированных волокнами с выращенными на них вискерами SiC. Улучшение прочности при межслоевом сдвиге для различных типов поверхностной обработки представлено в табл. 2.

Таблица 2. Улучшение прочности при межслоевом сдвиге для различных типов поверхностной обработки

Тип поверхностной обработки	Улучшение прочности при межслоевом сдвиге, %
Газофазное окисление (воздух, озон, плазма)	10-15
Жидкофазное окисление (HNO ₃ , NaClO, электролитическое)	100-200
Вискеризация (Si ₃ , N ₄ , TiO ₄ , SiC)	200-300
Осаждение пироуглерода (CH ₄ , FeC, SiC)	60-100
Прививка полимеров	80-100

Ещё одним типом поверхностной обработки без изменения структуры поверхности модифицируемого волокна является его модификация углеродными наноструктурами [73, 74]. Синтез УНТ на волокнах может существенно увеличить площадь поверхности волокна [75], в зависимости от плотности роста и особенностей структуры УНТ. Измерения краевого угла смачивания показали, что смачиваемость эпоксидными смолами и расплавами полимеров волокон, модифицированных УНТ, даже выше, чем у немодифицированных волокон [76], что связывают с возникновением капиллярных эффектов на поверхности модифицированных волокон. Также исследовано влияние высокотемпературной обработки на смачиваемость волокон [77]. Более того, простое окисление на воздухе может увеличить смачиваемость волокон, модифицированных УНТ, более полярными связующими. Растет количество статей, где обсуждаются поверхностные свойства композитов на основе моноволокна, модифицированного УНТ, исследованные с помощью различных микромеханических методик таких как: выталкивание и выдергивание моноволокна [78], метод микрокапли [79] и фрагментационный (поляризационно-оптический) метод [75].

На рисунке 33 приведены типичные механизмы разрушения композитов и армирующих их волокон.

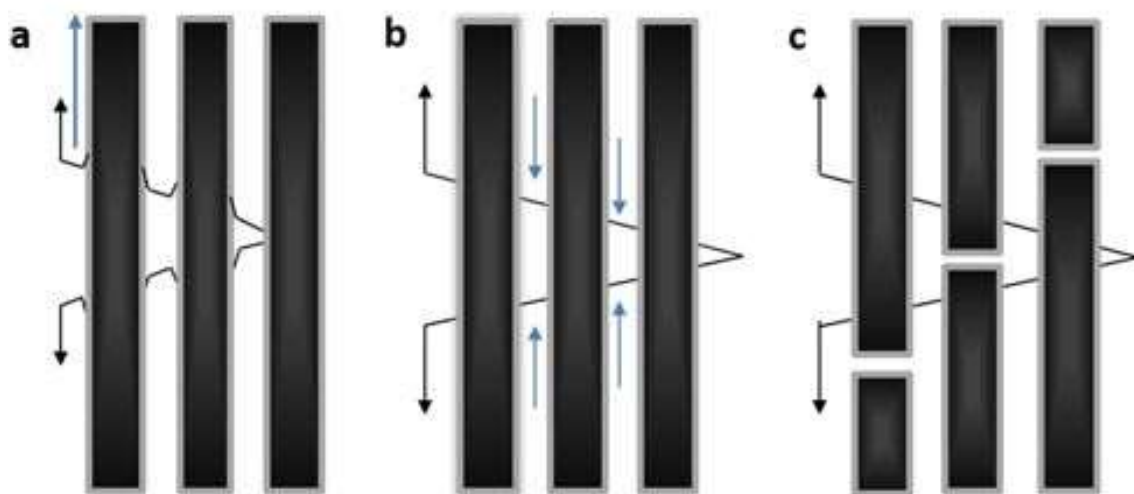


Рисунок 33. Классические механизмы разрушения композитов [80].

Для классических полимерных материалов стараются обеспечить механизм (b), для этого необходим прочный адгезионный контакт между волокном и матрицей и высокая прочность самих волокон, тогда волокна не вытягиваются из матрицы и сдерживают развитие трещин до тех пор, пока сила не превысит силу адгезионного контакта или прочность волокна, что обеспечивает наиболее высокие физико-механические характеристики таких материалов. Такое взаимодействия достигается с помощью описанных выше способов модификации поверхности волокон таких как окисление поверхности, вискеризация и модификация поверхности углеродными наноструктурами.

Однако для достижения оптимальных физико-механических характеристик углерод-углеродных материалов чрезмерная адгезия волокон к матрице нежелательна [1]. В ходе карбонизации заготовок материалов происходят существенные усадки матрицы и необходимо обеспечить свободное проскальзывание волокон в ней на этой стадии, иначе происходит её существенное растрескивание и разрушение самих волокон. В результате прочный адгезионный контакт волокна с матрицей в заготовках углерод-углеродных материалов хоть и существенно повышает сдвиговую прочность материалов, но снижает прочность материалов на изгиб. При этом, чем выше адгезия между армирующим наполнителем и матрицей, тем ниже прочность конечного материала на изгиб [72]. Таким образом наиболее подходящим механизмом разрушения заготовок углерод-углеродных композитов является механизм (a). При недостаточной прочности волокон происходит их разрушение одновременно с матрицей, что нежелательно для любых видов композиционных материалов, механизм (c).

Таким образом наиболее подходящими методами модификации поверхности углеродных волокон, использующихся для армирования углерод-углеродных композиционных материалов являются методы нанесения различных покрытий. Они не позволяют добиться существенного улучшения прочности на сдвиг в заготовках композитов как в случае модификации методами

окисления или вискеризации, но, как было отмечено выше, обеспечивают лучшее распределение напряжений в матрице [71], что оказывается критически важно при карбонизации полимерных заготовок углерод-углеродных материалов. При этом использование аппретов нежелательно. Как уже было отмечено выше, аппретирование приводит к образованию хрупкого слоя на границе волокно-матрица, так как при отверждении связующего часть отвердителя переходит в объем слоя аппрета, в результате чего слой связующего, прилегающий к армирующим волокнам отверждается не полностью [71]. В случае с углерод-углеродными композиционными материалами наличие такого недоотвержденного слоя в заготовке может привести к образованию дополнительных пор и дефектов при карбонизации заготовки. Таким образом на основе литературных данных наиболее подходящим способом модификации поверхности углеродных волокон для армирования углерод-углеродных материалов с оптимальными свойствами выглядит нанесение слоя пироуглерода на поверхность волокон.

2. Экспериментальная часть

2.1 Материалы

В качестве высокопрочного волокна для исследования физико-химических превращений, происходящих при его графитации, а также для армирования заготовок углерод-углеродного материала было выбрано волокно производства Formosa Plastics (Тайвань) марки TC35-24k. Финальная температура термообработки этого волокна – 1400°C. В нашей работе это волокно называется исходным. Данное волокно поставляется с нанесенным слоем аппрета (замасливателя). Нанесение аппрета необходимо для обеспечения транспортировки и хранения волокна, слой аппрета препятствует распушению жгутов волокна и повреждениям поверхности волокна. Прочностные характеристики волокна согласно спецификации к материалу: прочность на разрыв - 4 ГПа, модуль упругости - 240 ГПа, реально измеренные: прочность на разрыв - 3.88 ГПа, модуль упругости - 189 ГПа.

В качестве связующего для получения заготовок углерод-углеродного материала была использована фенолформальдегидная смола новолачного типа марки СФП-012к (производства ООО "Метадинеа", Россия), свойства которой согласно спецификации представлены в таблице 3.

Таблица 3. Свойства смолы СФП-012к согласно паспорту.

Наименование показателей	Данные производителя
Текучесть, мм	32
Массовая доля уротропина, %	9,2
Массовая доля свободного фенола, %, не более	0,5
Остаток на сетке 01К, %, не более	0,1
Коксовый остаток, %, не менее	59,2
Массовая доля воды, %, не более	0,8

Для нанесения на поверхность волокон слоя пироуглерода был использован метан марки 5.0 с молярной долей газа в баллоне не менее 99.999%.

2.2 Методы получения образцов

2.2.1 Удаление аппрета с волокна

Определение содержания аппрета на углеродном волокне проводили двумя методами – согласно стандарту [81] и с помощью термообработки при температуре 900°C в вакууме (скорость подъема 15°C/мин, выдержка при конечной температуре – 30 мин.). Оба метода показали хорошую сходимость на уровне 2%. Содержание аппрета составило 1.7%.

Чтобы исключить влияние аппрета на проводимые исследования, производилось его удаление. Аппрет удаляли в вакуумной печи, заполненной азотом, чтобы исключить окисление волокон, путем нагрева до 400°C. Данной температуры достаточно для удаления не менее 99% аппрета.

Был проведен сравнительный анализ отождествленных волокон с исходными волокнами, который показал, что свойства (плотность, пористость, механические характеристики, внешний вид) у данных волокон не отличаются в пределах погрешности. Таким образом данный метод удаления аппрета был использован для всех образцов волокон, исследовавшихся в работе.

2.2.2 Термообработка волокон

Для исследования физико-химических превращений в углеродном волокне, происходящих при его графитации, а также исследования влияния температуры обработки волокна на свойства углерод-углеродных материалов, было выбрано несколько температур обработки, а именно: 2000, 2200, 2400 и 2800°C. Волокна термообрабатывались в состоянии натяжения. Для этого их перематывали с заводской бобины на катушки со съёмными фланцами из графита марки ЭГ (рисунок 34) под натяжением.

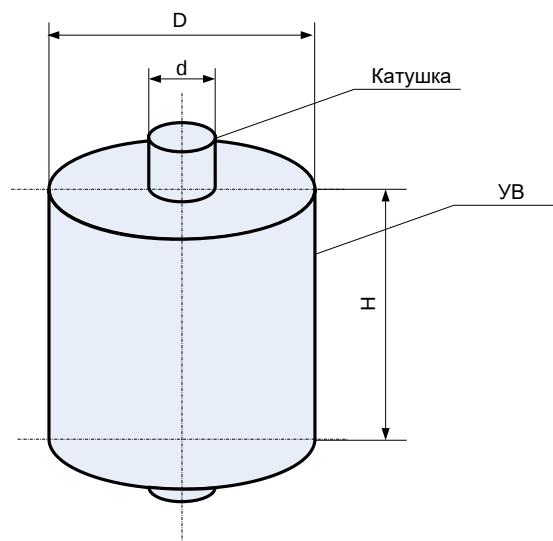


Рисунок 34. Эскиз бобины углеродного волокна

Высокотемпературная обработка (ВТО) была проведена в печах различного типа в зависимости от требуемой температуры обработки:

- 1) ВТО 2000°C: печь высокотемпературная электровакуумная, скорость нагрева 10-15°C/мин., среда-вакуум, продолжительность изотермической выдержки при конечной температуре – 30 мин.
- 2) ВТО 2200 и 2400°C: вакуумная индукционная печь, режим ВТО представлен на рисунке 35. Обработка проводилась в вакууме.

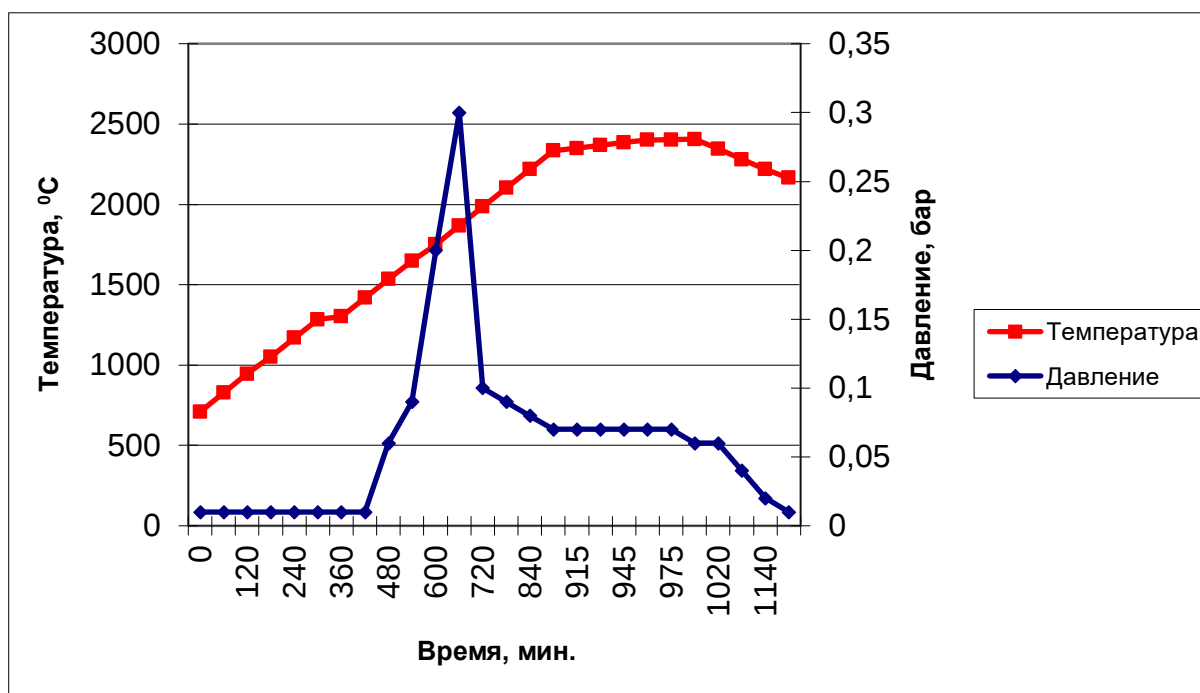


Рисунок 35. Режимы высокотемпературной обработки (2200 и 2400°C)

3) ВТО 2800°C: печь графитации конструкции Кастнера, типичный термический режим представлен на рисунке 36.

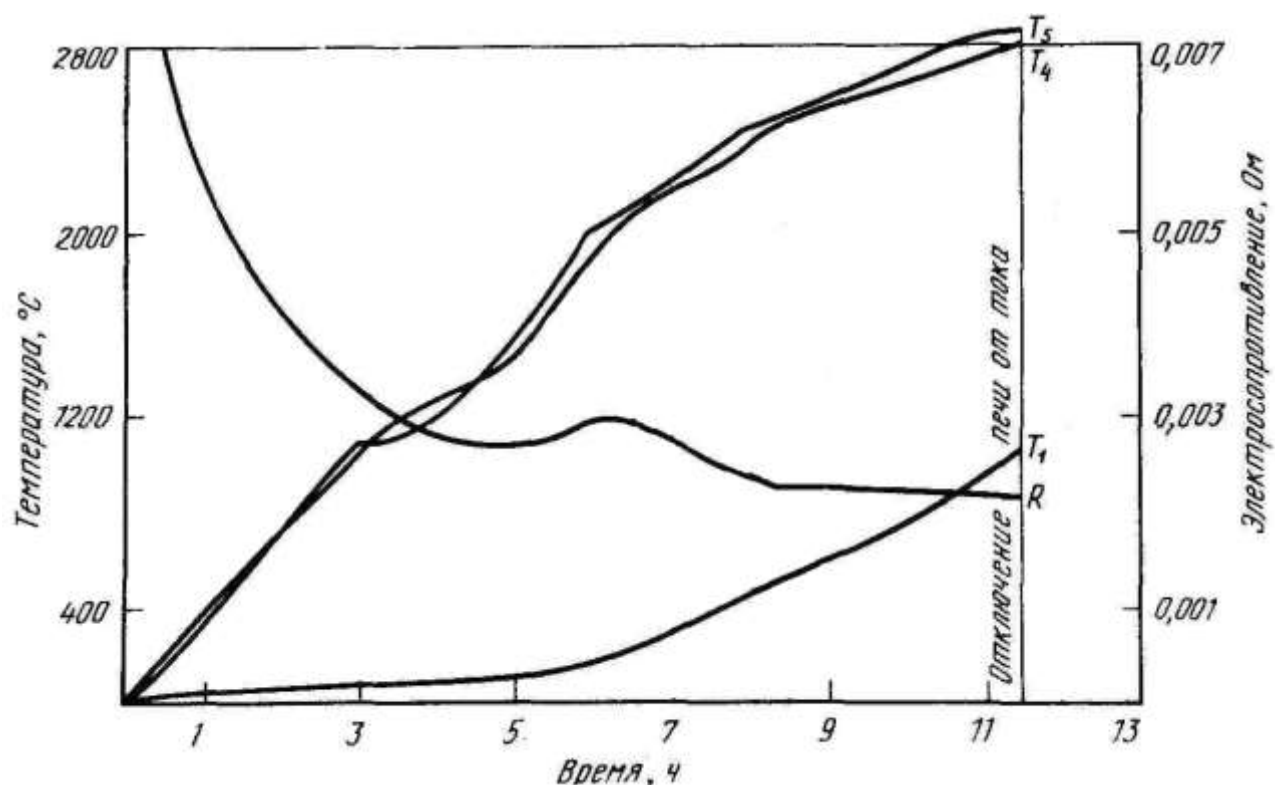


Рисунок 36. Типичный термический и электрический режим графитации в печи конструкции Кастнера

2.2.3 Получение заготовок углерод-углеродных композиционных материалов на основе фенолформальдегидной смолы и рубленого углеродного волокна

Образцы композиционных материалов для исследований изготавливали на основе армирующих углеродных волокон и полимерной фенолформальдегидной смолы методом горячего термопластичного прессования в замкнутой форме при температуре 120°C.

Используемые волокна рубили на рубочной машине СР-100 на отрезки 3,5 – 5 мм. Для устранения влияния аппрета волокна после рубки отжигали от аппрета. Для прессования готовили навеску отожжённого волокна и измельченной фенолформальдегидной смолы в массовом соотношении 1:1.

Затем проводили сухое смешение рубленого волокна с фенолформальдегидной смолой в высокоинтенсивном лопастном смесителе. Степень распушения пучков волокон, а также смешения со смолой определяли визуально, для качественного смешения компонентов требовалось около 3 минут для подготовки одной навески. Масса навески составляла 50 грамм.

Смесь прессовали в форме 80х80 мм, в которую помещалась навеска смеси, что позволяло получать пластины толщиной 5 мм, в соответствии с требованиями методики измерения прочности на изгиб.

Пресс-формы запрессовывали при удельном усилии прессования 25 МПа, закрепляли струбцинами и помещали в сушильный шкаф для предварительной термической обработки при 120°C в течение 40 минут. Выбор температурного режима отверждения осуществляли на основе данных дифференциальной сканирующей калориметрии (рисунок 37).

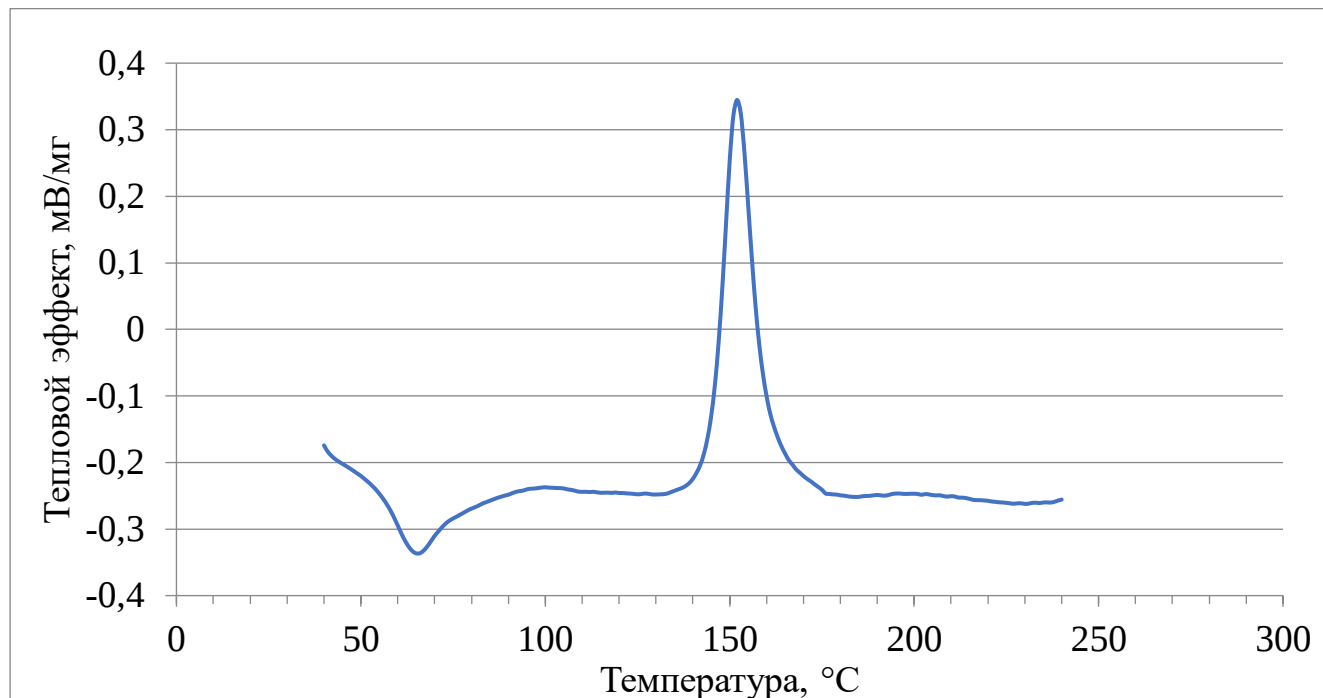


Рисунок 37. ДСК анализ смолы СФП-012к

Предложенный режим позволил достигнуть гомогенного распределения материала внутри пресс-формы, а также предотвратить смолу для предотвращения ее вытекания. Затем горячие пресс-формы повторно запрессовывали при удельном усилии прессования 50 МПа, закрепляли струбцинами и помещали в сушильный шкаф, где при температуре 200°C выдерживали в течение 5 часов. После отверждения пресс-формам давали остыть, после чего их разбирали, образцы извлекали из форм. Полученные пластины зашлифовывали от неровностей на шлифовальной машине, после чего разрезали алмазным диском на 7 образцов шириной 10 мм. Схема всего процесса приведена на рисунке 38.



Рисунок 38. Блок-схема процесса изготовления модельных образцов.

2.2.4 Пиролиз модельных образцов

Пиролиз полученных модельных образцов проводили в реакторе проточного типа при пониженном давлении в токе азота. Схема установки представлена на рисунке 39:

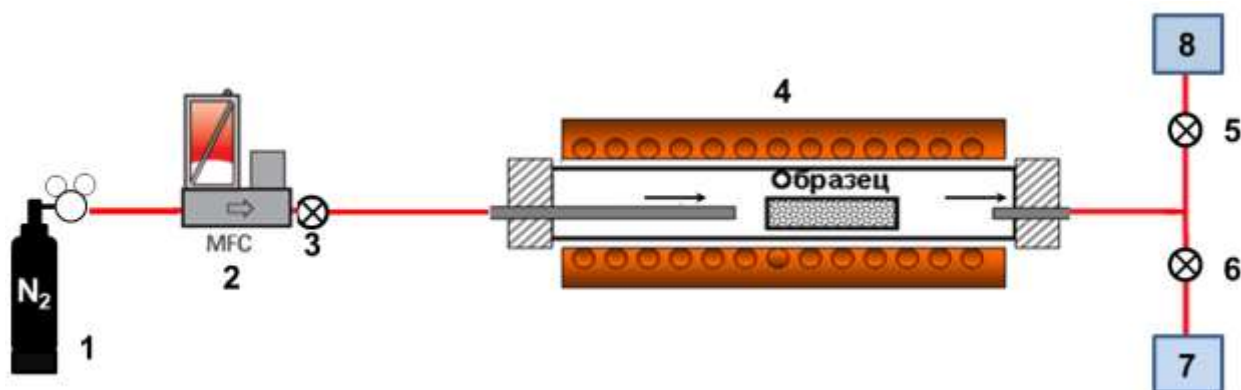


Рисунок 39. Лабораторная установка пиролиза (принципиальная схема): 1 – баллон с азотом, 2 – датчик массового расхода газа; 3, 5, 6 – краны; 4 – печь; 7 – вентиляционная вытяжка; 8 – вакуумный насос.

Термический профиль печи представлен на рисунке 40:

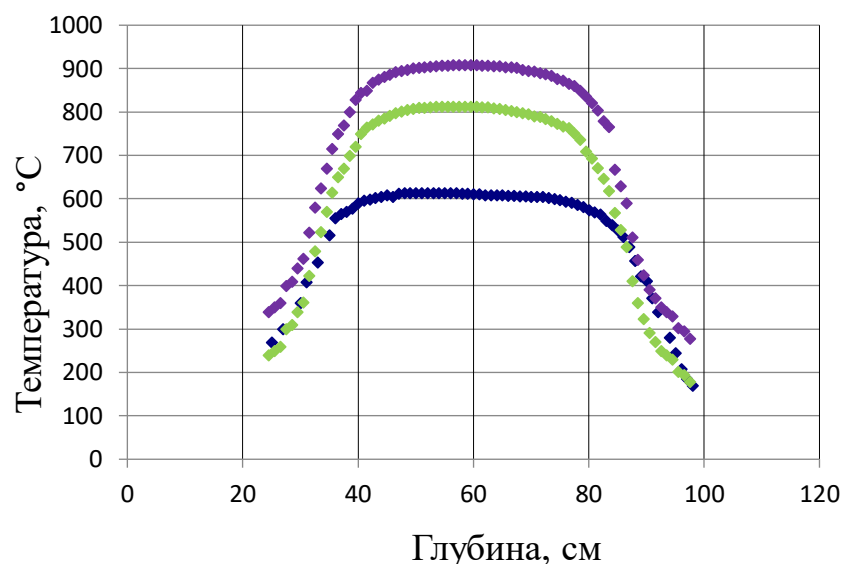


Рисунок 40. Термический профиль печи

Заготовки углерод-углеродного композита помещали в фарфоровые тигли, которые, в свою очередь помещали в изотермическую зону реактора печи. Перед началом пиролиза проводили вакуумирование системы посредством вакуумного насоса (8), пропускали азот (1) в течение всего времени нагрева до необходимой температуры (скорость потока 0,1 л/мин) и в течение всего времени синтеза (скорость потока 0,1 л/мин). Также азот пропускали при охлаждении системы при той же скорости потока. Нагрев печи проводили до заданной температуры проводили со скоростью 1 °/мин., выдержка при заданной температуре составляла 45 мин. Охлаждение печи проводили при включенном вакуумном насосе, в токе азота до температуры менее 350°C, после чего все краны перекрывались, насос и ток азота отключали. Печь открывали при температуре не более 100°C и извлекали тигли с образцами. Для улавливания выделяющихся при пиролизе смолистых летучих S-образную гофрированную трубку на выходе из реактора каждый раз набивали свежей ватой, которая удалялась после каждого процесса.

Контроль потока газа осуществляли с помощью датчиков массового расхода фирмы Bronkhorst, откалиброванных под азот. Контроль давления в реакторе осуществляли с помощью датчика давления этой же фирмы.

2.2.5 Нанесение слоя пироуглерода на поверхность углеродных волокон

Для нанесения слоя пироуглерода использовали реактор проточного типа, схема которого представлена на рисунке 41.

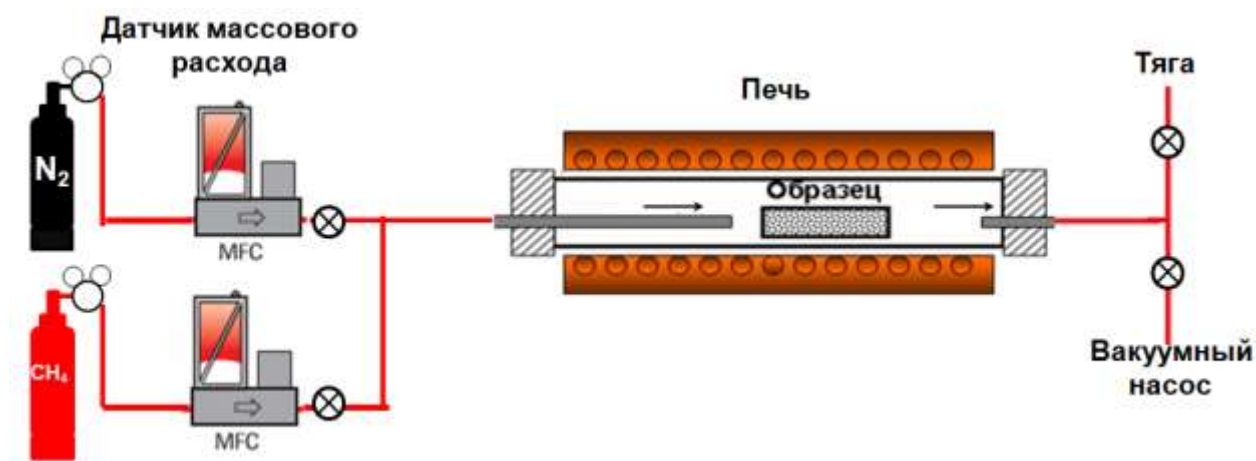


Рисунок 41. Схема установки для нанесения пироуглерода на поверхность волокон

Волокно отжигали от аппарата по приведенной выше методике, после чего наматывали на кварцевый держатель (рисунок 42) и помещали в реактор.



Рисунок 42. Кварцевый держатель для волокна

Пироуглерод осаждался на поверхность волокон в результате разложения метана чистотой 99.999%, подаваемого в реактор. Нагрев реактора осуществляли с помощью трубчатой печи до температуры 1000°C со скоростью нагрева 10°/мин. Во время нагрева реактор откачивали вакуумным насосом, так же в него подавали азот со скоростью потока 6 л/час, чтобы исключить окисление волокна. После достижения заданной температуры ток азота перекрывали и в реактор подавали метан со скоростью потока 7 л/час. Время выдержки образцов составляло 5, 10, 15 и 20 минут для получения образцов волокон с различной толщиной слоя пироуглерода на поверхности. После прохождения выбранного времени ток метана перекрывали, нагрев печи

отключали и в реактор снова подавали азот. Охлаждение вели до 300°C в токе азота при пониженном давлении, после чего ток азота перекрывали, реактор вакуумировали, герметично закрывали, отключали вакуумный насос и оставляли остывать до комнатной температуры. После этого образцы волокон извлекали из реактора вместе с держателем и сматывали их с него для дальнейших исследований.

Контроль потока газов осуществляли с помощью датчиков массового расхода фирмы Bronkhorst, откалиброванных под азот и метан. Контроль давления в реакторе осуществляли с помощью датчика давления этой же фирмы.

2.3 Методы исследования

2.3.1 Рентгенофазовый анализ

Рентгенофазовый анализ (РФА) волокнистых образцов проводили по рентгенограммам полученным, при комнатной температуре на порошковом дифрактометре Thermo ARL X-TRA (CuK α излучение, $\lambda = 1.5418 \text{ \AA}$, геометрия строения на отражение, полупроводниковой детектор Peltier) Съемку проводили в интервале углов $2\theta = 10 - 100^\circ$ с шагом сканирования $1^\circ/\text{мин}$.

Также анализ проводили по рентгенограммам, полученным при комнатной температуре на порошковом дифрактометре X'Pert Pro (CuK α излучение, $\lambda = 1.5418 \text{ \AA}$, геометрия строения на отражение, полупроводниковой детектор Peltier). Съемку проводили в интервале углов $2\theta = 10 - 60^\circ$ с шагом сканирования $3^\circ/\text{мин}$.

Рентгенофазовый анализ выполняли с помощью пакета программ STOE с использованием базы данных международного центра дифракционных данных (ICDD) JCPDS PDF-2.

Для исследуемых образцов волокон рассчитывались размер кристаллитов, межплоскостное расстояние, степень турбостратности (p) и количество турбостратного углерода ($nT=p*100\%$). Для этого использовали следующие методики:

Расстояние между графитовыми слоями (d002) рассчитывали для рефлекса с индексами Миллера (hkl) 002 в гексагональной ячейке графита по формуле Брэгга-Вульфа:

$$2d \cdot \sin\Theta = n\lambda,$$

Размер областей когерентного рассеяния (размер кристаллитов) в волокнах и композитах оценивали по формуле Шеррера:

$$D = K\lambda/\beta\cos\Theta, \quad \text{где}$$

D – размер областей когерентного рассеяния (размер кристаллитов);

K – геометрический фактор Шеррера (обычно равен 0.9);

λ - длина волны, использованного рентгеновского излучения, в нм;

Θ - угол рефлекса на рентгенограмме (в радианах);

β – общее уширение линии (полная ширина на полувысоте в радианах), вычисляемое по формуле: $\beta = \sqrt{B_{\text{эксп}}^2 - B_{\text{ст}}^2}$, где

$B_{\text{эксп}}$ – ширина рефлекса на рентгенограмме на полувысоте для экспериментального образца;

$B_{\text{ст}}$ - ширина рефлекса на рентгенограмме на полувысоте для стандартного образца.

Инструментальный вклад ($B_{\text{ст}}$) в экспериментальную полученную полуширину пика на его полувысоте оценивали на основе экспериментальных данных, полученных для стандартного материала LaB_6 (SRM 660a), нанесенного на кварцевую кювету. Среднее значение $B_{\text{ст}}$ в интервале углов $20\text{--}90^\circ$ по 2Θ составляла 0.065 град. или 0.00113 рад.

Доли плоскостей (p), находящихся в турбостратном состоянии, в зависимости от среднего межплоскостного расстояния d_{002} определяли по формуле Бэйкона:

$$d_{002} = 3.440 - 0.086(1-p) - 0.064 p(1-p).$$

Для расчета степени графитации γ использовали следующее равенство:

$$\gamma = \frac{d_T - d}{d_T - d_{\text{гр.}}} \quad \text{при } d < d_T,$$

$$\gamma = 0 \quad \text{при } d \geq d_T,$$

где $d_T=0,34$ нм – межплоскостное расстояние для турбостратной (полностью неграфитированной) структуры; $d_{\text{гр}}=0,33538$ нм – межплоскостное расстояние для структуры графита (природного эталона); d , нм – экспериментально найденное межплоскостное расстояние.

2.3.2 Термогравиметрический анализ

Термогравиметрический анализ образцов проводили на приборе фирмы NETZSCH STA Jupiter 449 C. Исследования проводили в токе аргона (50 мл/мин), в интервале температур $40 -$

900 °C при скорости нагрева 5°C/мин. Небольшие образцы (~10 мг) помещали в корундовые тигли. Относительная погрешность определения тепловых эффектов составляла $\Delta(\Delta H) = 5 \%$, потери массы – $\Delta(dm) = 2 \%$, абсолютная погрешность по температуре $\Delta T = \pm 2 \text{ }^{\circ}\text{C}$. Для повышения точности экспериментов сначала снимали базовую линию с двумя пустыми тиглями, а потом — с образцом в рабочем тигле относительно этой базовой линии. Для используемых условий съемки, предварительно проводили калибровку прибора по температуре и чувствительности.

2.3.3 Оптическая микроскопия

Предварительный анализ шлифов образцов проводили на модульном оптическом микроскопе OLYMPUS BX51TRF (лампа на прохождение 12V100WHAL (PHILIPS 7724), ксеноновая лампа на отражение U-LH75XEAP0) с встроенным фотоаппаратом OLYMPUS C – 5060 при 200 и 1000 кратном увеличении.

2.3.4 Растровая электронная микроскопия

Для исследования на растровом электронном микроскопе (РЭМ) образцы композитов наклеивали с помощью углеродной ленты на столики из алюминия. Непосредственно перед исследованием исходные образцы и образцы, термообработанные при температурах менее 500°C, покрывали слоем золота толщиной 4 нм, используя модуль для напыления «SPI-MODULE Sputter Coater».

В работе использовали микроскоп Helios 660 – многофункциональный растровый электронный микроскоп с интегрированной системой фокусированного ионного пучка. Характер разрушения в местах излома образца анализировали с помощью детектора вторичных электронов при ускоряющем напряжении 5 кВ. Вторичными электронами называют высвобожденные в результате взаимодействия электрона пучка с твердым телом слабосвязанные электроны зоны проводимости. Область таких электронов лежит рядом с поверхностью облучаемого материала, поэтому их детектирование позволяет эффективно выявлять особенности рельефа поверхности.

Поверхность зашлифованных образцов анализировали при ускоряющем напряжении 10 кВ с помощью детектора обратно-отраженных электронов. Обратно-отраженные электроны дают изображения по топографическому контрасту и по контрасту атомного номера. Возникновение

фазового контраста связано с зависимостью величины потери энергии электроном первичного пучка от атомного номера химического элемента, с которым произошло столкновение. При наличии в материале образца неоднородного состава, например областей с тяжелыми элементами в общей легкой матрице, полученное в обратно рассеянных электронах изображение будет иметь хорошо различимые с четкими границами светлые области на более темном фоне. Светлые области – это участки с тяжелыми элементами, от которых электроны пучка отражаются лучше, чем от легких химических элементов.

Подготовку образцов волокон для исследования с помощью РЭМ осуществляли несколькими способами в зависимости от поставленных задач. Для анализа скола волокон волокна замораживали в жидком азоте и надламывали, после чего фиксировались в металлическом держателе сколами вверх. Для анализа поверхности волокон их натягивали между двумя держателями параллельно столику микроскопа. Для анализа площади поперечного сечения волокон пучки волокон фиксировали в строго перпендикулярном поверхности положении и заливали эпоксидной смолой. Полученные образцы шлифовали, покрывали слоем золота и фиксировали на столике микроскопа с помощью углеродной ленты.

Анализ волокон проводили на растровом электронном микроскопе Tescan X-max MIRA-3 SEM. Использовали как детектор вторичных электронов, так и детектор обратно-отраженных электронов для достижения наиболее четкой картинки. Ускоряющее напряжение составляло 20 кВ. Расчет площади поперечного сечения волокон и толщины слоя пироуглерода осуществляли пакетом программ, встроенном в программном обеспечении микроскопа.

2.3.5 Исследование прочностных характеристик волокон

Анализ прочности исследуемых волокон проводили на универсальной разрывной машине Tinius Olsen H5KS.

Для определения прочности использовали метод определения прочности моноволокна на разрыв, рекомендованный международным стандартом [82].

Данный метод заключается в определении диаметра волокна (оптический микроскоп), вычислении его площади поперечного сечения и измерении разрывной нагрузки на моноволокно, с последующим вычислением прочности по формуле:

$$\sigma = F/S,$$

где σ – разрывная прочность волокна в Па, F – разрывная нагрузка на моноволокно в Н, S – площадь поперечного сечения волокна в м^2 .

Определение диаметра углеродного волокна производили на модульном оптическом микроскопе OLYMPUS BX51TRF (лампа на прохождение 12V100WHAL (PHILIPS 7724), ксеноновая лампа на отражение U-LH75XEAP0) с встроенным фотоаппаратом OLYMPUS C – 5060 при 1000 кратном увеличении. Определение линейных размеров волокна производили путем анализа полученных изображений с помощью приложений программы ImageScope Color. Площадь поперечного сечения волокна определяли по формуле: $S_{\text{сеч}} = \pi d^2/4$.

Каждое моноволокно наклеивали на бумажные рамки с отверстием длиной 25 мм (рисунок 43) так, чтобы оно было параллельно продольному краю рамки.

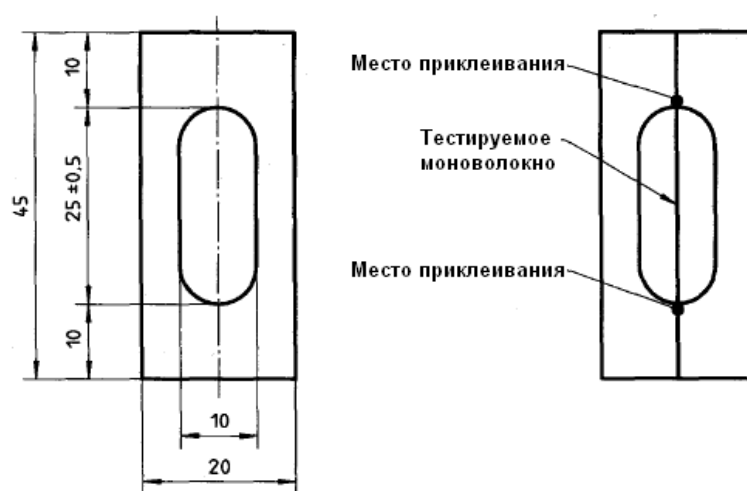


Рисунок 43. Бумажная рамка для измерения прочности моноволокна

Наклеивание производили клеем БФ-6, не допуская попадания клея на рабочую часть моноволокна. Затем рамку с волокном помещали в зажимы разрывной машины и проводили испытание (скорость движения зажимов разрывной машины – 5 мм/мин). В процессе наклеивания и испытания волокно не должно быть повреждено, его нельзя брать руками или пинцетом за рабочую область.

Определение прочности каждого образца проводили по 20 моноволокон. После расчета прочности моноволокна проводили статистическую обработку результатов – из массива данных удалялись грубые ошибки, затем вычислялось среднее значение, стандартное отклонение и доверительный интервал. Грубой ошибкой считалось значение, удаленное от среднего более чем на $4s$ (s – стандартное отклонение) [83].

2.3.6 Определение прочности при изгибе исходных и термообработанных образцов композиционного материала

Испытания при изгибе проводили на универсальной разрывной машине Tinius Olsen H5KS согласно стандарту ASTM D790 [84]. Из экспериментальных данных (кривых нагружения) вычисляли максимальную силу ($F_{\max}$), при которой происходит разрушение образца. Предел прочности при изгибе рассчитывали по следующей формуле:

$$\sigma_f = \frac{3 \cdot F_{\max} \cdot L}{2 \cdot b \cdot d^2}$$

где $F_{\max}$ – нагрузка в момент разрушения, L – расстояние между опорами, b – ширина исследуемого образца и d – толщина исследуемого образца.

Измерения проводили методом трехточечного изгиба. Принципиальная схема метода представлена на рисунке 44.

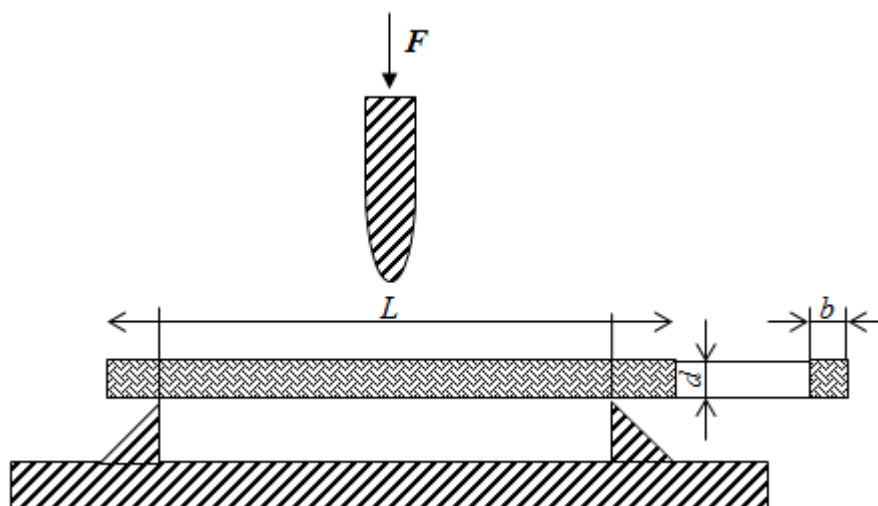


Рисунок 44. Схема эксперимента по определению предела прочности при изгибе трехточечным методом.

Длина исследуемых образцов (L) составляла ~80 мм, ширина (d) ~10 мм, толщина (b) ~5 мм.

2.3.7 Дифференциально сканирующая калориметрия

Исследование тепловых эффектов, наблюдаемых при отверждении исходного связующего, проводили на дифференциальном сканирующем калориметре DSC 204 фирмы NETZSCH.

Съемку проводили в динамической атмосфере воздуха (скорость потока 50 мл/мин), в температурном интервале 40-200°C. Для используемых условий съемки предварительно была проведена калибровка прибора по температуре и чувствительности. Деление пиков проводили с помощью программы NETZSCH Peak Separation.

2.3.8 Гидростатическое взвешивание

Сущность метода заключается в определении массы образца взвешиванием на воздухе и нахождении его объема путем повторного взвешивания образца в жидкости с известной плотностью и регламентируется стандартом [85]. Определение проводили с помощью устройства для гидростатического взвешивания при полном погружении образцов в дистиллированную воду (рисунок 45). При взвешивании уровень жидкости в сосуде поддерживался постоянным. Взвешивание производили с погрешностью 0,0001 г.

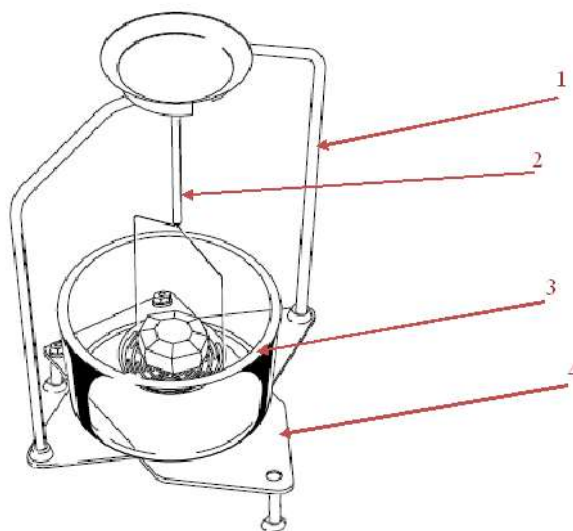


Рисунок 45. Схема приставки для гидростатического взвешивания: 1 – рамка; 2 – подвеска для взвешивания образца; 3 – химический стакан; 4 – поставка для химического стакана.

Кажущуюся плотность углерод-углеродных образцов определяли по формуле:

$$\rho_k = \frac{m_1}{V} = \frac{m_1}{m_3 - m_2} \cdot \rho_l ,$$

Открытую пористость образцов, определяли по формуле:

$$\varepsilon_0 = \frac{m_3 - m_1}{m_3 - m_2} \cdot 100$$

Значения открытой пористости и кажущейся плотности сравнивали после кипячения образцов в дистиллированной воде в течение 2-х часов.

2.3.9 Определение плотности волокна

2.3.9.1 Ртутная порометрия

Анализ пористости образцов волокна с различной температурой обработки проводили на ртутном порозиметре Pascal 140+240 Evo. Однако, данный метод определил пористость волокон свыше 72%, что не может соответствовать действительности. Скорее всего прибор фиксирует объем между филаментами волокна в пучке, а не реальный объем пор в самих филаментах. Более того, данный метод не предназначен для определения микро- и мезопор. Поэтому было решено проанализировать пористые характеристики волокон другими методами.

2.3.9.2 Определение кажущейся плотности волокон методом градиентной колонки

Для определения кажущейся плотности исследуемых углеродных волокон использовали метод градиентной колонки. Метод основан на сравнении глубин погружения испытуемого образца и эталонов плотности в градуированном стеклянном цилиндре с раствором меняющейся по высоте плотности, называемым градиентной колонкой. В нашем случае в качестве жидкостей, образующих раствор, использовали четыреххлористый углерод и дибромметан.

Измерение проводили при комнатной температуре 22°C.

Точность этого метода зависит от перепада плотности в градиентной колонке на 1 мм высоты, называемого чувствительностью колонки. В нашем случае погрешность составляла 0.7%.

2.3.9.3 Определение истинной плотности методом гелиевой пикнометрии

Измерение истинной плотности исходных и термообработанных углеродных волокон проводили с помощью гелиевого пикнометра Accu Pic 1340 производства компании Micromeritics (США). Измерение проводили при комнатной температуре 22°C.

2.3.10 Определение пористости и распределения пор по размерам в исходных и термообработанных волокнах

Для определения остаточной пористости исследуемых волокон, а также распределения пор по размерам в них использовали метод низкотемпературной адсорбции азота, а также ряд методик расчета.

Измерения методом низкотемпературной адсорбции азота проводили с помощью прибора ASAP 2020 Plus производства компании Micromeritics (США). Образцы волокон помещали в кюветы прибора в виде спутанных пучков. Расчет площади поверхности и объема пор осуществляли с помощью программного обеспечения прибора версии 2.0 методом БЭТ. Также данный программный пакет позволял осуществить расчет распределения пор по размерам, используя модель плоской бесконечной щели. Однако, для данных объектов исследования данный метод оказался плохо применим, поэтому согласно литературным данным [86] для расчета распределения пор по размерам была выбрана модель плоской конечной щели [87].

Для расчетов согласно этой модели была использована программа SAIEUS (Solution of Adsorption Integral Equation Using Splines), разработанная непосредственно авторами модели и разработчиками оборудования для измерений методом низкотемпературной адсорбции азота. Данная программа позволила получить удовлетворительные данные по распределению пор по размерам в волокнах с различной температурой обработки, используя данные, полученные с помощью прибора ASAP 2020 Plus.

2.3.11 Определение прочности межфазного взаимодействия методом фрагментации волокна в полимерной матрице

Для оценки прочности сцепления связующего с волокнистым наполнителем использовали поляризационно-оптический (или фрагментационный) метод, который выполняется на образцах, представляющих собой отдельное углеродное волокно в эпоксидной матрице (рисунок 46). Анализ позволяет судить о характере передачи нагрузки посредством сдвиговых деформаций в матрице вокруг разрыва волокна. Метод фрагментации основан на определении критической длины волокна l_c и последующем расчете сдвиговой прочности - τ . Прочность межфазного взаимодействия связана с прочностью волокна σ_f , его диаметром d и критической длиной l_c формулой Келли-Тайсон [88]:

$$\tau = \frac{\sigma_f}{2 \left(\frac{l_c}{d} \right)}$$

$$l_c = \frac{4}{3} \bar{l}$$

$$\bar{l} = \sum_{i=1}^N l_i$$

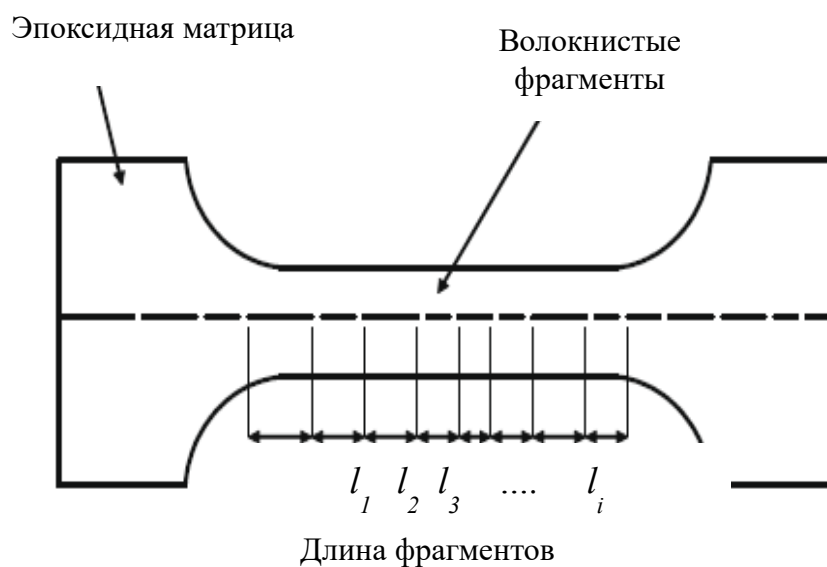


Рисунок 46. Образец, используемый в фрагментационном методе.

Для приготовления гантелеобразных образцов с моноволоком включенным в эпоксидную матрицу изготавливали силиконовую оснастку методом литья в форму. Для этого из пластины на основе эпоксидной смолы с толщиной 1.9 мм вырезали заготовки гантелеобразной формы с геометрическими размерами, указанными на рисунке 47, и фиксировали на стальной преформе.

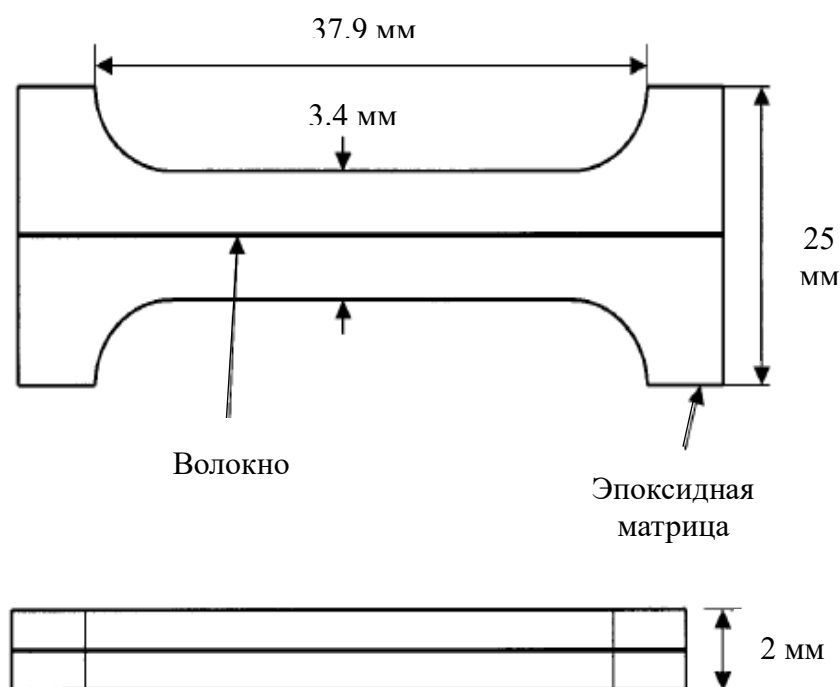


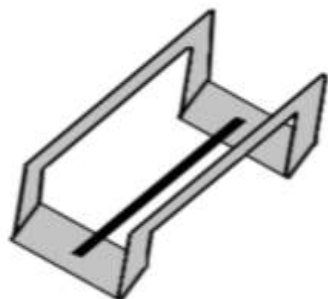
Рисунок 47. Линейные размеры образца, использованного в эксперименте

Чтобы обеспечить легкий способ съема эпоксидного изделия с силиконовой оснастки на лицевую поверхность наносили слой антиадгезионного состава на основе политетрафторэтилена и воды марки Release All®Safelease 30. Далее в стальную преформу с размещенными на пластине образцами заливали силиконовый двухкомпонентный компаунд марки Aircast 3700. Перед началом литья готовили заливочную композицию смешением 100 частей базового компонента с 12 частями отвердителя по весу. Сразу после смешения заливочную композицию вакуумировали до полного удаления захваченного воздуха. После этого в стальную преформу заливали силиконовый компаунд и оставляли отверждаться при комнатной температуре в течение суток. Ниже представлена фотография силиконовой оснастки с пятью гантелеобразными углублениями для приготовления образцов (рисунок 48):



Рисунок 48. Силиконовая оснастка для приготовления образцов.

На следующем этапе приготовления образцов из жгута УВ отбирались индивидуальные моноволокна и наклеивались на п-образные бумажные рамки, имеющие длину 7 см, ширину 4 см. Ширина рабочей области составляла 3 см, а длина 6 сантиметров. В работе использовалась эпоксидная смола марки Epikote LR 285 на основе бисфенола-А и эпихлоргидрина, а также отвердитель марки Epikure LH 287 на основе 3,3'-диметил-4,4'-димамино-дициклогексилметана. Компоненты смешивали в массовом соотношении 100:40 (смола - отвердитель). В случае формирования пяти образцов использовали смесь эпоксидной смолы и отвердителя общей массой 35 г. После перемешивания в течение одной минуты приготовленную смесь вакуумировали в течение 10 минут до полного удаления пузырьков воздуха с объема жидкой массы. Далее п-образные рамки аккуратно помещались в отверстие силиконовой оснастки, так чтобы моноволокно находилось ровно по центру рабочей зоны получаемого образца. После этого приготовленную смесь эпоксидного связующего массой 3,8 г заливали в отверстие силиконовой оснастки вместе с рамкой. Процесс отверждения проводили при температуре 80°C в течение 2-х часов. В некоторых случаях, для обеспечения хорошей смачиваемости поверхности силикона, перед началом заливки силиконовую оснастку прогревали в сушильном шкафу до температуры



80°C. После отверждения гантелеобразные образцы аккуратно снимали с силиконовой оснастки, срезали выступающие концы рамки, после чего поверхность зашлифовывали для полного соприкосновения с зажимами разрывной машины. Растяжение образцов проводили на универсальной разрывной машине Tinius Olsen H5KS.

Фрагментацию моноволокна в эпоксидной матрице контролировали в оптически-поляризованном свете на микроскопе OLYMPUS BX51TRF. Определение линейных размеров фрагментов моноволокна производили путем анализа полученных изображений с помощью приложений программы ImageScope Color.

2.3.12 Определение прочности межфазного взаимодействия методом вытягивания монофиламента из капли

Прочность межфазного взаимодействия между фенолформальдегидной смолой и волокнами с различной поверхностной обработкой определяли с помощью метода вытягивания монофиламента волокна из капли связующего.

Для этого монофиламенты исследуемых волокон закрепляли на бумажных рамках с помощью клея так, чтобы хвостик волокна длиной 1-2 мм выходил за пределы рамки.

Полученные рамки фиксировались в зажиме разрывной машины Tinius Olsen H5KS. Под рамкой устанавливалась электроплитка с примагниченной к ней металлической чашкой, обработанной антиадгезивом для того, чтобы образующаяся капля не растекалась по чашке и держала свою форму. В чашку помещался небольшой кусочек фенолформальдегидной смолы. Плитка разогревалась до 105°C, после чего смола образовывала каплю, к которой под увеличительным стеклом подводился кончик монофиламента, закрепленного на рамке. Производилась центровка так, чтобы кончик волокна находился ровно посередине капли, после чего он подводился к капле так, чтобы коснуться её поверхности. Монофиламент погружался в каплю с помощью перемещения траверсы разрывной машины на скорости 0.5 мм/мин. Погружение проводилось на глубину, не превышающую критической длины монофиламента волокна, которая определялась экспериментально. После этого электроплитка отключалась и охлаждалась до температуры 60°C, при которой капля связующего полностью твердела. Далее запускался режим испытания на разрывной машине, при котором фиксировалось усилие вытягивания волокна из капли, скорость вытягивания составляла 0.1 мм/мин. Установка для эксперимента представлена на рисунке 49.



Рисунок 49. Установка для определения прочности межфазного взаимодействия методом вытягивания из капли

Прочность межфазного взаимодействия рассчитывается по формуле, приведенной в [89]:

$$\tau_a = \frac{F_d}{\pi d L}$$

где F_d – усилие, с которым волокно вытягивалось из капли, d – определенный с помощью оптического микроскопа диаметр волокна, L – длина, на которую монофиламент был погружен в каплю. Мы использовали длину контура поперечного сечения волокна, определенную с помощью электронного микроскопа, так как выбранные для исследования волокна обладают бобовидной формой поперечного сечения, поэтому в нашем случае формула выглядела так:

$$\tau_a = \frac{F_d}{l_k L}$$

где l_k – длина контура.

3. Обсуждение результатов

3.1 Физико-химические превращения в углеродном ПАН волокне при высоких температурах

Углеродные волокна (УВ) на основе полиакрилонитрила широко используются для армирования углерод-углеродных композиционных материалов конструкционного, фрикционного и функционального назначения. Известно, что высокотемпературная обработка углеродных волокон (проведенная в диапазоне температуры 2000-3000°C в инертной среде), позволяет получать так называемые графитированные УВ с высоким модулем упругости – 200-700 ГПа. С другой стороны, известно, что механические свойства графитированных волокон определяются не только температурой обработки, но также природой исходного УВ и прекурсора, использованного для его получения.

В научно-технической литературе существует большое количество исследований, посвященных изменениям, происходящим в углеродном волокне при его термообработке [23, 90]. Тем не менее в них недостаточно полно сказано о физико-химических превращениях в углеродном ПАН волокне, и информация в этих статьях далеко не полностью раскрывает природу физико-химических превращений.

Авторы одной из работ [27] провели исследование влияния температуры обработки волокон на их плотность и линейные размеры. Ими отмечается, что вплоть до 1900°C происходит активное удаление азота из толщи волокна, что приводит к снижению его плотности и увеличению диаметра, после чего волокно претерпевает усадку за счет упорядочения структуры в графитоподобную, его плотность вырастает.

Авторы статьи [91] рассмотрели процессы, происходящие с ПАН-волокном при его карбонизации в интервале температур 900-1400°C. Ими также было обнаружено, что уже при 1400°C начинается активное выделение азота из волокна, что приводит к снижению его плотности.

Однако, в приведенных исследованиях авторы связывают изменения плотности лишь с изменением линейных размеров волокон, при этом никак не анализируется пористая структура волокон.

В литературе [5] подробно описана зависимость физико-химических характеристик углеродных волокон от температуры и продолжительности термообработки. Согласно [5] модуль упругости пропорционально возрастает с увеличением температуры обработки. Повышение температуры обработки приводит к совершенствованию кристаллической структуры

кристаллитов графита и увеличению их размеров. Несмотря на большое количество работ, посвященных процессам высокотемпературной обработки УВ на основе ПАН-волокон [25, 92], взаимосвязь между изменением их плотности и структурными характеристиками исследована недостаточно полно, а взаимосвязь с пористой структурой и сама пористая структура не исследована вообще.

В данной работе проводился анализ физико-химических превращений, происходящих с углеродными волокнами Formosa TC35-24K производства компании «Formosa Plastics» на основе ПАН после высокотемпературной обработки. Исходное карбонизованное волокно Formosa TC35-24K было термообработано при 1400°C на этапе производства. Это волокно дополнительно термообрабатывали при 2000, 2200, 2400 и 2800°C, таким образом, в работе исследовали волокно, термообработанное при 1400, 2000, 2200, 2400 и 2800°C. Волокна Formosa TC35-24K произведены на основе ПАН волокон, полученных с использованием органического растворителя – диметилформамида. Нами были проанализированы изменения механических свойств в связи с физико-химическими изменениями в волокнах – изменениями в структуре и морфологии исходного и термообработанных УВ.

3.1.1 Изменение площади сечения волокон с ростом температуры. Усадка волокон и увеличение кажущейся плотности

Изучение физико-химических превращений в исследуемых УВ было начато с анализа изменения линейных размеров, происходящие с волокном при увеличении температуры термообработки. Предварительный анализ диаметров с помощью оптического микроскопа продемонстрировал, что в диапазоне температур 2200-2400°C существенного изменения диаметра волокон не происходит (рисунок 50). Также были рассчитаны относительные изменения диаметров исследуемых образцов.

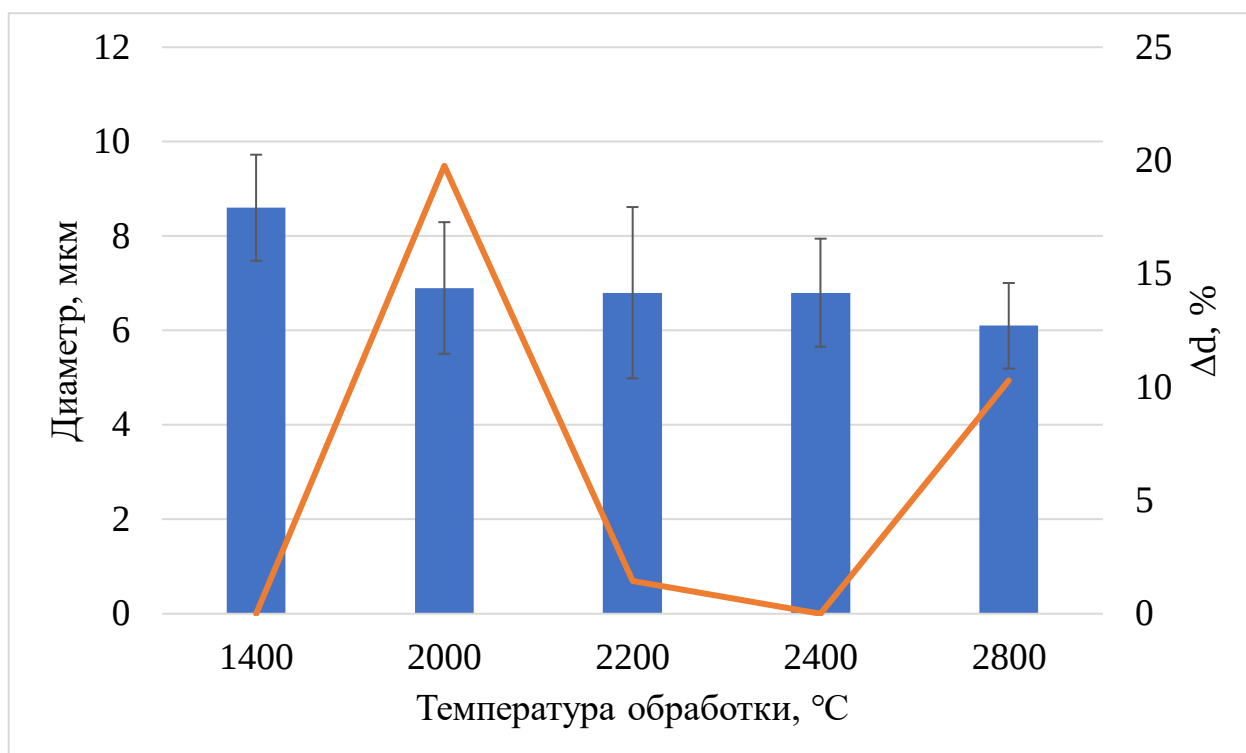


Рисунок 50. Зависимость диаметра волокон от температуры обработки и график её изменения

Однако, следует учитывать, что волокна Formosa TC35-24K имеют бобовидную форму (рисунок 51) и измерение их диаметра с помощью оптического микроскопа может иметь существенную погрешность. Измерение старались проводить по наибольшему диаметру волокна.

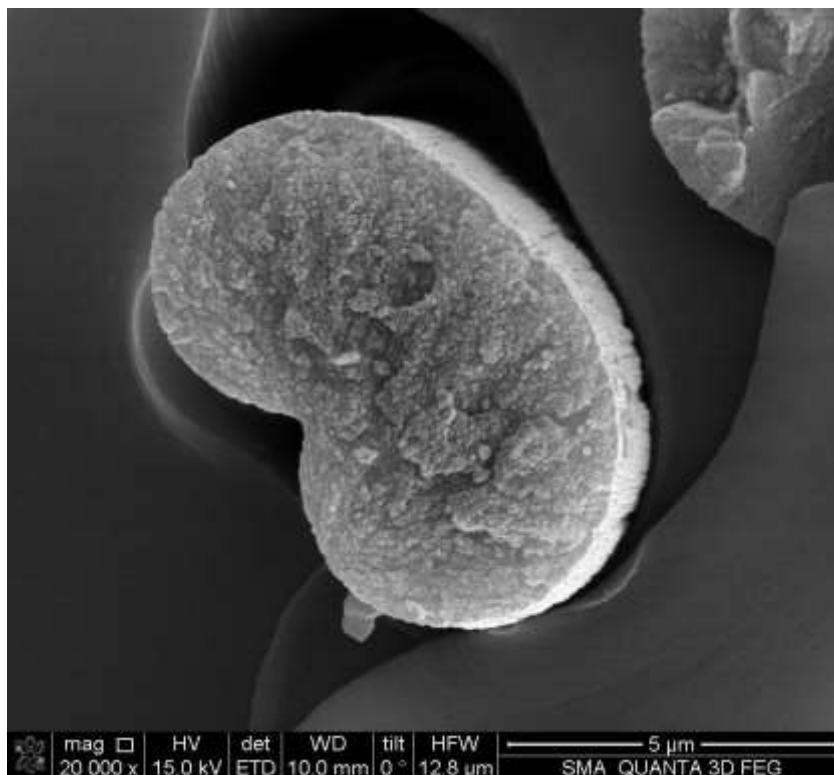


Рисунок 51. Особенность формы поперечного сечения исследуемого волокна

Из литературы известно [27], что увеличение температуры обработки приводит к усадкам волокна, которые в свою очередь приводят к увеличению плотности. Нами были получены значения кажущейся плотности волокон с помощью метода градиентной колонки, результаты приведены в таблице 4 и на рисунке 52.

Таблица 4. Кажущаяся плотность волокон, обработанных при различных температурах, и её относительное изменение

Температура обработки, С°	ρ каж, г/см ³	$\Delta\rho/\rho$, %
1400	1,82	0
2000	1,84	0,99
2200	1,88	2,39
2400	1,90	0,96
2800	2,05	8,11

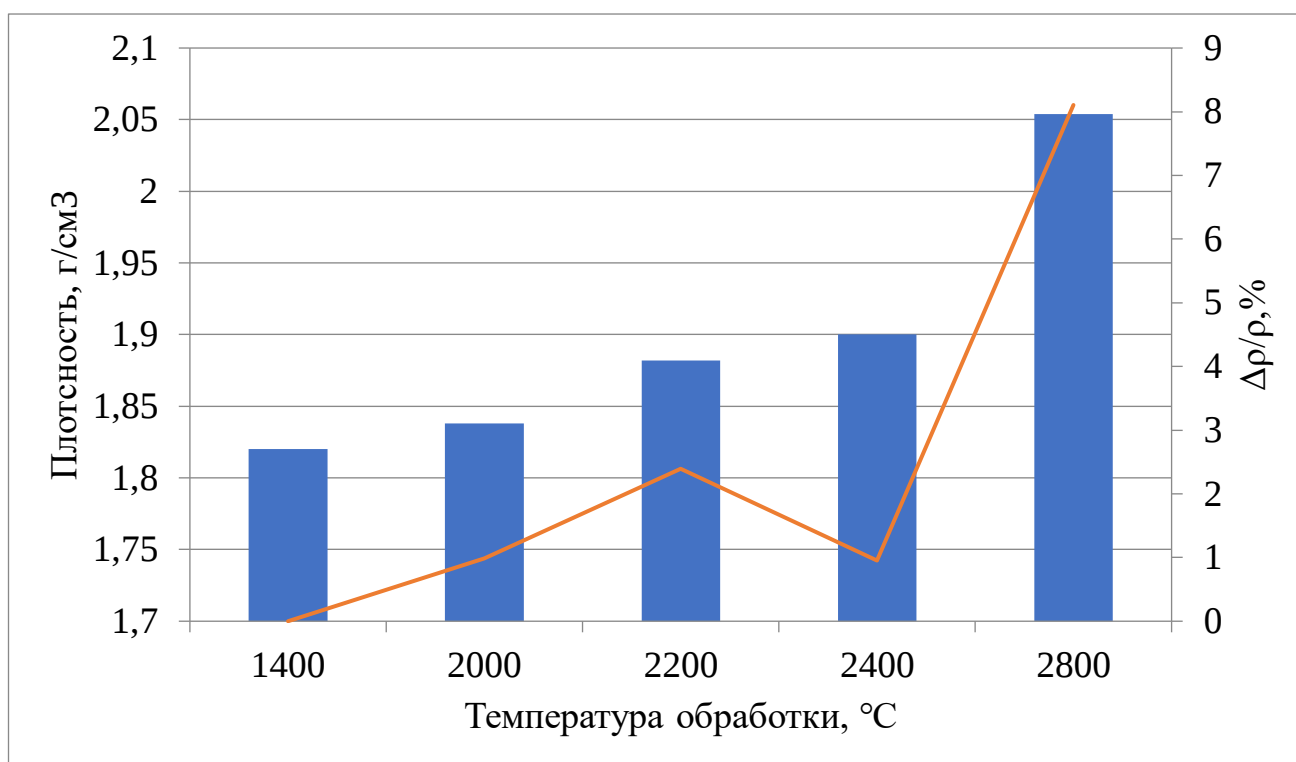


Рисунок 52. Зависимость кажущейся плотности волокон от температуры обработки и график её изменения

Из полученных данных следует, что увеличение кажущейся плотности волокон имеет линейный характер в температурном интервале 1400-2200°C, после чего данный процесс немного замедляется при термообработке при 2400°C. Далее кажущаяся плотность существенно возрастает для образцов, обработанных при 2800°C, что по всей видимости вызвано началом процессов графитации в волокне. Однако, наибольший вопрос вызывает тот факт, что рост плотности не коррелирует с уменьшением диаметра волокон, (в интервале температур обработки

2000-2400°C диаметр практически не изменяется, в то время как плотность продолжает расти) то есть с их усадкой, что может говорить о наличии процессов массопереноса в волокне, происходящих при его термообработке, изменении его пористой структуры и его усадке вдоль оси.

Учитывая возможные неточности в определении усадки волокон из-за бобовидной формы поперечного сечения исследуемых волокон, было принято решение определять значения площадей поперечного сечения исследуемых волокон с помощью растрового электронного микроскопа. Примеры таких измерений для исходного и обработанного при 2800°C волокон приведены на рисунке 53.

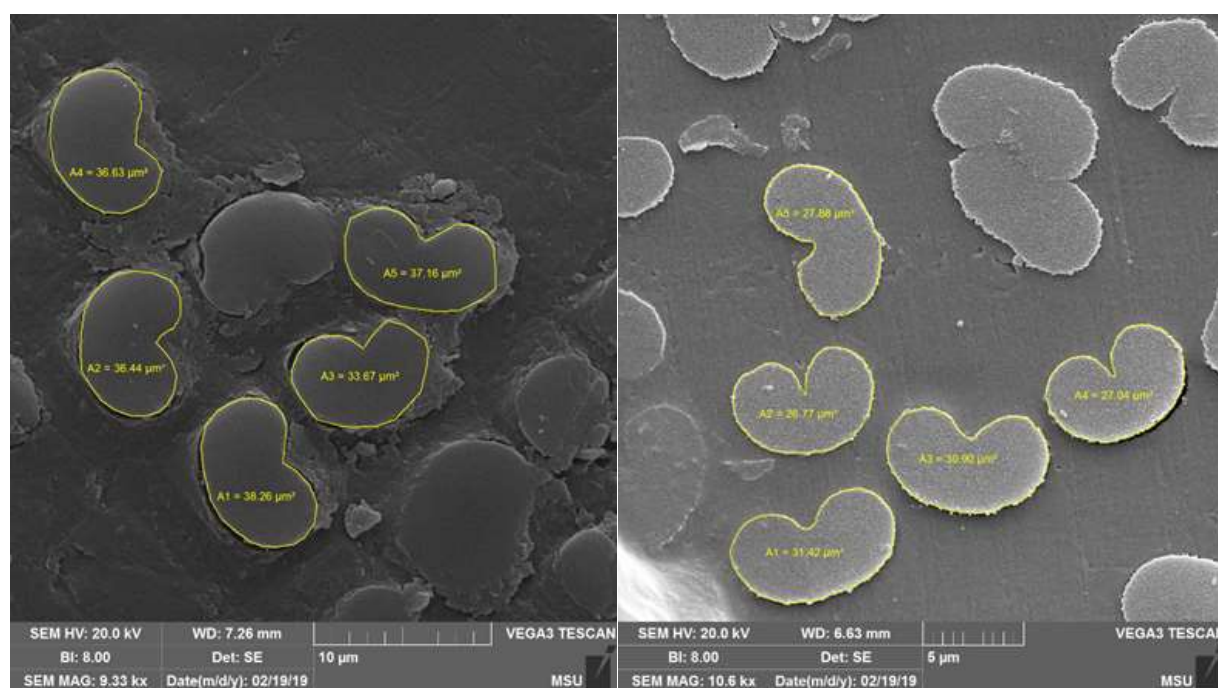


Рисунок 53. Площади поперечного сечения для исходного (а) и обработанного при 2800°C (б) волокон

Полученные средние значения площадей поперечного сечения, а также их относительный изменения для исследуемых волокон приведены в таблице 5. Поскольку линейный размер волокон оставался неизменным, то изменения площади поперечного сечения волокон, применительно к данному конкретному случаю исследования, можно считать объемной усадкой углеродных волокон.

Таблица 5. Площади поперечного сечения волокон, обработанных при различных температурах и усадки в волокнах

Температура обработки, °C	Средняя площадь поперечного сечения, мкм ²	Станд. Отклон.	$\Delta S/S$, %
1400	36,38	2,25	0
2000	36,94	2,79	1,54
2200	34,00	3,63	7,96
2400	33,77	2,29	0,68
2800	28,76	1,81	14,84

Наглядно полученные результаты представлены на рисунке 54.

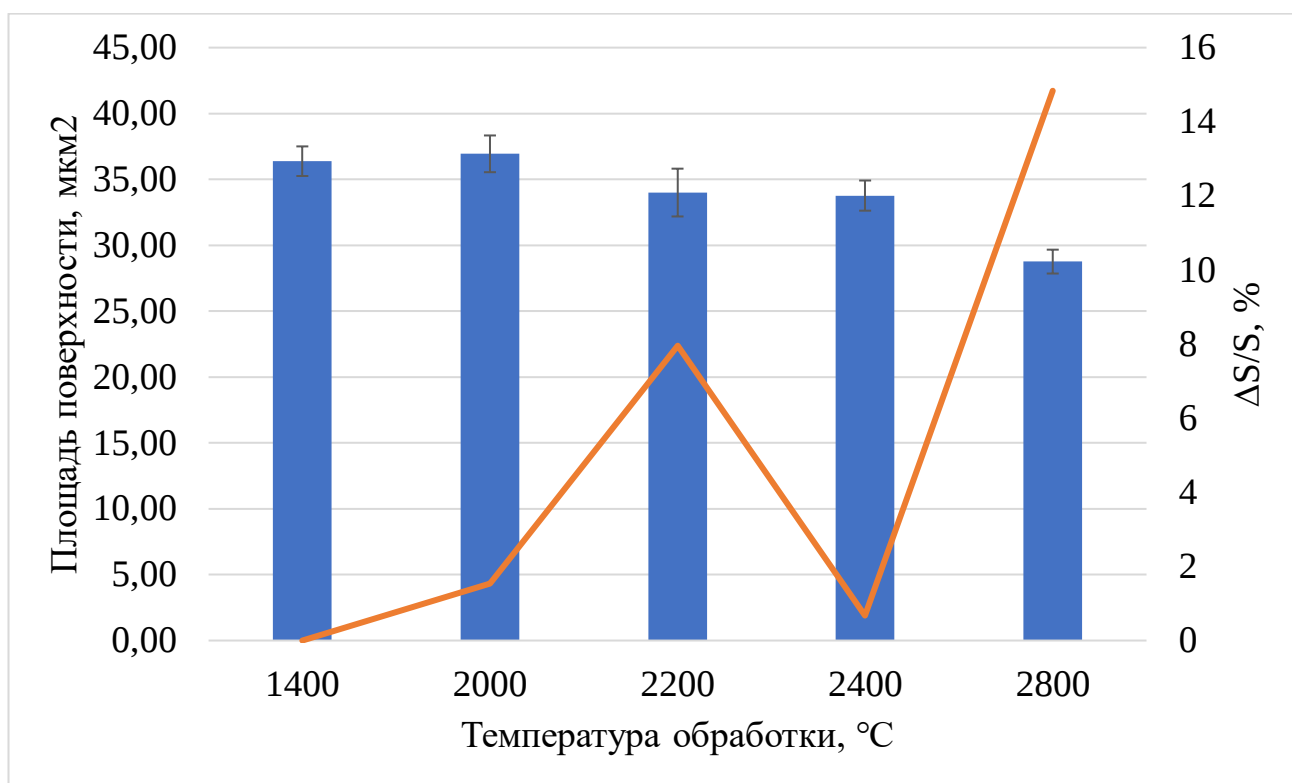


Рисунок 54. Зависимость площади поперечного сечения волокон от температуры обработки и график её изменения

В целом данная зависимость коррелирует с данными, полученными с помощью оптического микроскопа с тем отличием, что изменения площади поперечного сечения при термообработке в диапазоне 1400-2000°C не происходит в пределах погрешности. Затем наблюдается уменьшение площади поперечного сечения при термообработке при 2200°C, при переходе к 2400°C существенного изменения не происходит. Наиболее значительное изменение площади сечения волокон (усадка) происходит при переходе к волокнам, обработанным при 2800°C.

Из приведенных данных видно, что волокна претерпевают существенную объемную усадку, при этом зависимости относительного изменения площади поперечного сечения (усадки) и кажущейся плотности волокна схожи, однако значения существенно отличаются и не коррелируют между собой, что наглядно представлено на графике, приведенном на рисунке 55.

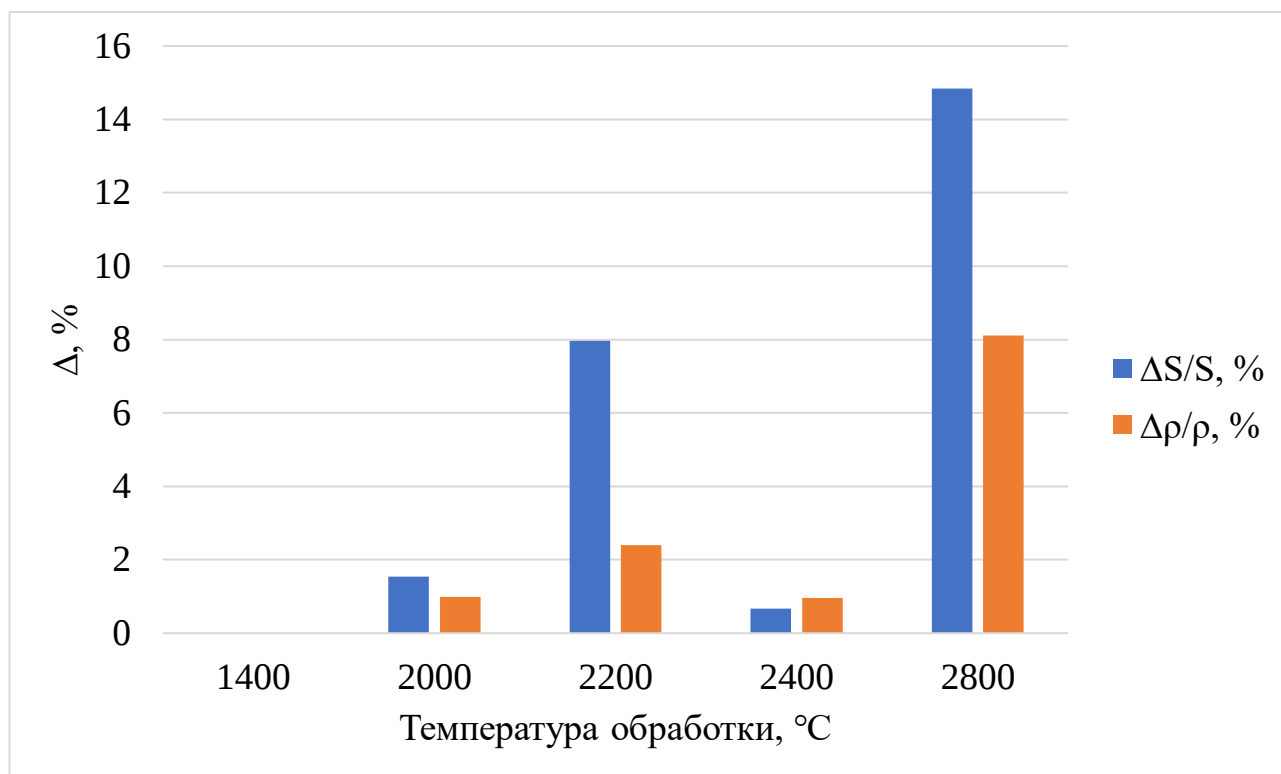


Рисунок 55. Сравнение относительных изменений площади поперечного сечения (объемной усадки) и кажущейся плотности волокон, обработанных при различных температурах

Из приведенных данных видно, что для волокон, обработанных при 2200°C и 2800°C наблюдаются наиболее существенные различия в значениях относительных изменений кажущейся плотности и площади поперечного сечения. При этом для волокон, обработанных при 2400°C, относительное изменение плотности превышает относительное изменение площади поперечного сечения волокна, что нехарактерно для других точек.

Это однозначно говорит о том, что радиальная усадка является лишь одним из проявлений процессов массопереноса, влияющих на уплотнение волокон в ходе термообработки. По всей видимости существенное влияние на уплотнения волокна также оказывают упорядочение структуры волокон, изменение внутреннего порового пространства и осевые усадки.

3.1.2 Изменения внутренней структуры волокон. Рентгеновские измерения и степень графитации ПАН волокна

Для установления особенностей структуры внутреннего сечения УВ образцы волокон исследовались методом растровой электронной микроскопии. Пробоподготовка заключалась в получении скола волокна в жидком азоте. На рисунке 56 приведены снимки сколов волокон, обработанных при различных температурах.

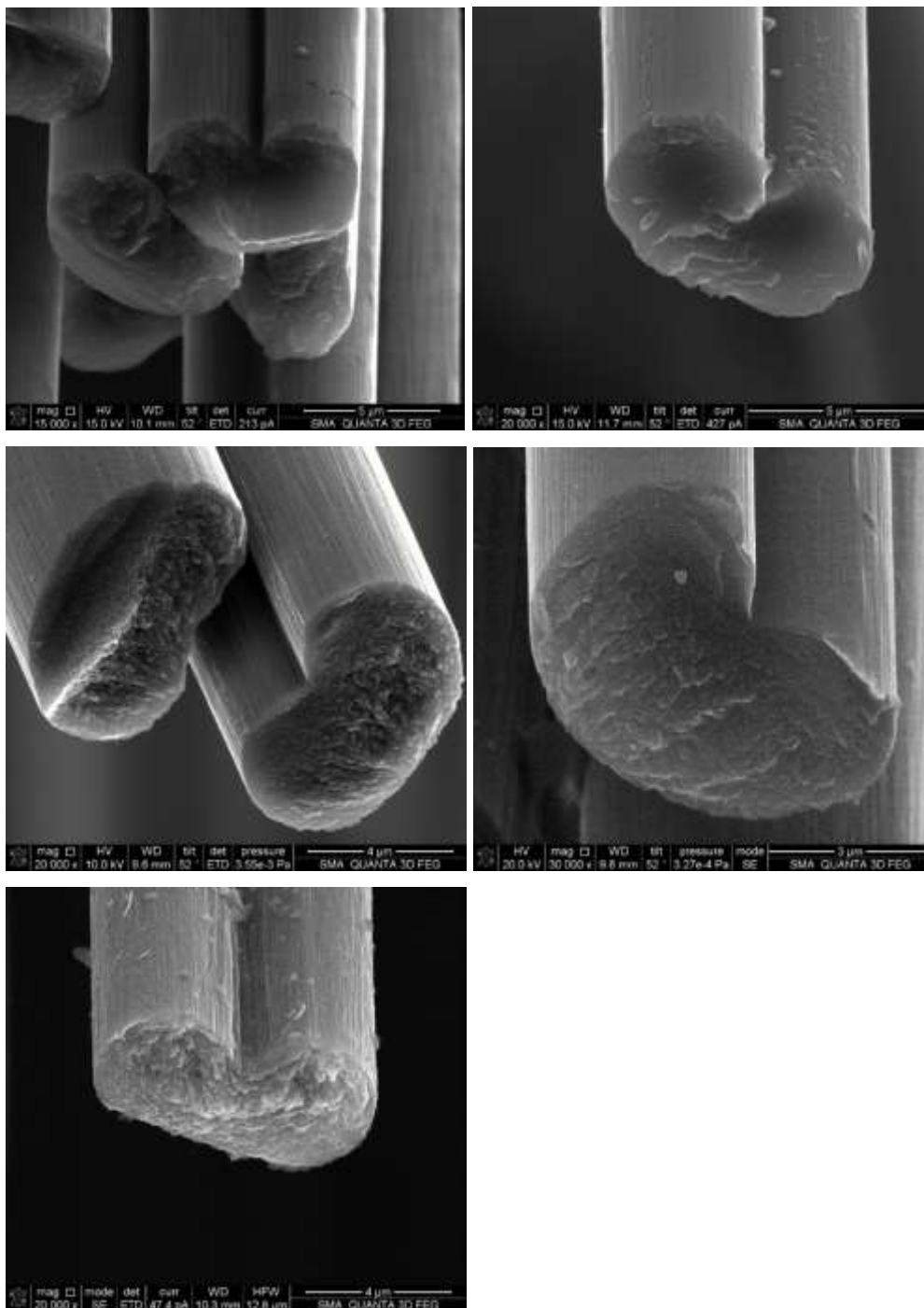


Рисунок 56. Снимки РЭМ сколов волокон, обработанных при различных температурах: (а) 1400°C, (б) 2000°C, (в) 2200°C, (г) 2400°C, (д) 2800°C

На полученных снимках видно, что исходное волокно имеет однородную мелкофибриллярную структуру. Поверхность волокна чистая, практически без инородных включений (рисунок 56а).

Термообработка исследуемого волокна при 2000°C к существенным изменениям в волокне не приводит. Волокно сохранило форму поперечного сечения, однако приобрело слабо выраженную слоистую структуру. Ориентация слоев не является ни кольцевой, ни радиальной (рисунок 56б). На поверхности волокна появились инородные образования, предположительно в результате карбонизации аппрета

Термообработка волокон при 2200-2400°C также не приводит к существенным изменениям в структуре волокна. Волокно сохраняет форму, хотя внутренняя микроструктура становится более неоднородной, чем у волокна, прошедшего термообработку при 2000°C (рисунок 56 в,г).

Волокна, прошедшие обработку при 2800°C также сохраняют свою форму, но приобретают ярко выраженную слоистую структуру без какой-либо конкретной ориентации (рисунок 56д).

Полученные данные хорошо дополняют и частично объясняют результаты, полученные при анализе зависимостей плотности и линейных размеров волокон от температуры обработки. Видно, что наиболее существенные изменения в структуре волокна происходят при переходе от температуры 2000°C к 2200°C и переходе от 2400°C к 2800°C. Именно для этих точек отмечены наиболее существенные изменения в плотности и площади поперечного сечения исследуемых волокон (рисунок 55).

По всей видимости, именно в этих точках происходит сначала переход от аморфной структуры к турбостратной, а затем к графитоподобной. Таким образом в этих точках существенный вклад в изменение плотности оказывают именно структурные изменения, проходящие в волокнах при данных температурах. Для проверки этого предположения образцы исследуемых волокон были проанализированы при помощи рентгенофазового анализа (РФА).

На рисунке 57 приведены дифрактограммы для исходного волокна и образцов, обработанных при различных температурах.

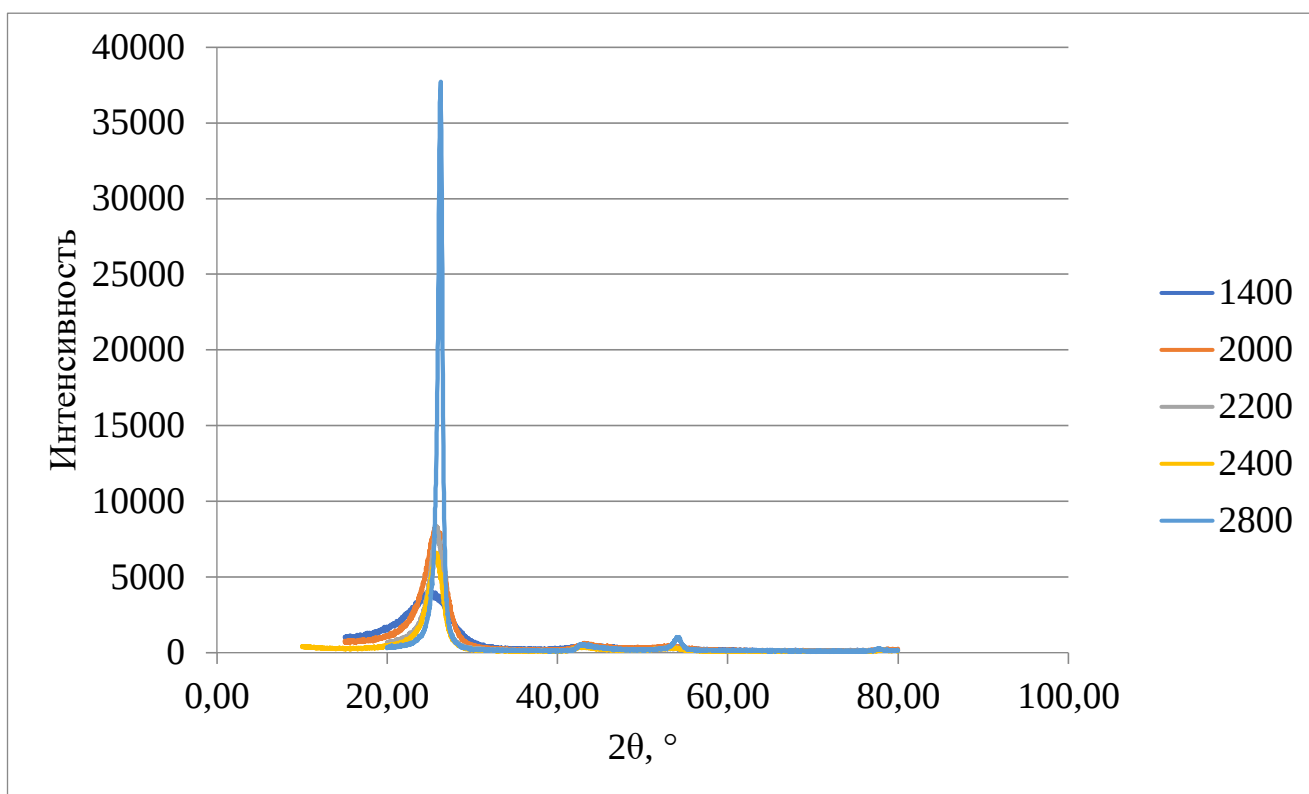


Рисунок 57. Дифрактограммы волокон, обработанных при различных температурах

Из представленных дифрактограмм видно, что пик (002) 26° , характерный для структуры графита, ярко выражен лишь для волокна, обработанного при 2800°C . В литературе [93] отмечено, что другим характерным для графитированных структур пиком является пик (004) 52° . Такой пик наблюдается лишь для волокон, обработанных при 2800°C (рисунок 58).

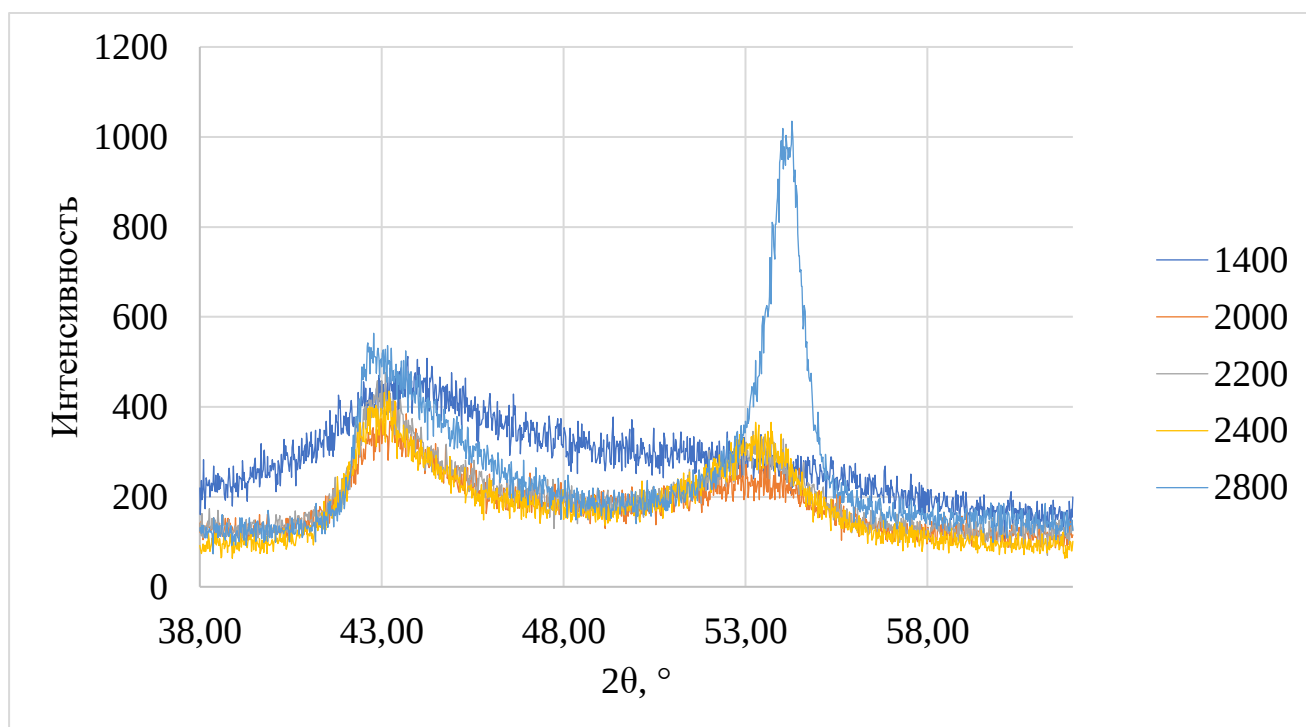


Рисунок 58. Дифрактограммы волокон, обработанных при различных температурах (2θ $38\text{-}60^\circ$)

Таким образом можно сделать вывод, что лишь термообработка при 2800°C приводит к образованию графитоподобных структур в нашем случае. Чтобы уточнить это предположение из полученных данных были рассчитаны межслоевое расстояние, размер кристаллитов, степень турбостратности и степень графитации исследуемых образцов. Результаты приведены в таблице 6.

Таблица 6. Структурные характеристики волокон, обработанных при различных температурах, где d_{002} – межслоевое расстояние, L_c и L_a - размер областей когерентного рассеяния

Температура обработки, °C	d_{002} , Å	L_c , нм	L_a , нм	Количество турбостратного углерода, %	Степень графитации, %
1400	3,488	1	-	-	0
2000	3,424	3	-	89	0
2200	3,425	4	5	90	0
2400	3,430	4	6	93	0
2800	3,391	13	15	58	19

Из полученных данных видно, что исходное волокно действительно не содержит хоть сколько-нибудь упорядоченных структур и состоит из аморфного углерода. Обработка при 2000°C приводит к тому, что, согласно данным РФА, количество турбостратного углерода в структуре волокон возрастает до 89%. Подобное количество турбостратного углерода сохраняется вплоть до температур обработки равных 2400°C. Для всех волокон, обработанных при температурах равных и ниже 2400°C, степень графитации не определяется, то есть количество графитоподобных структур в таких волокнах равно нулю.

Обработка при 2800°C приводит к резкому снижению турбостратного углерода и появлению графитоподобных структур в количестве 19%. Снижение количества турбостратного углерода вызвано именно его упорядочением и переходом в графитоподобную структуру.

Если оценивать размер кристаллитов по основным кристаллографическим осям a и c , то наиболее значимые изменения происходит в точках с температурами обработки 2200 и 2800°C. Так, в точке 2200°C размер областей когерентного рассеяния по оси a достигает 5 нм, в то время как при меньших температурах определить данный параметр не удастся. После обработки при 2800°C происходит резкое увеличение областей когерентного рассеяния, по оси a размер возрастает до 15нм, по оси c до 13нм.

Эти результаты коррелируют с высказанными ранее предположениями, что наиболее существенные структурные изменения имеют место именно при этих температурах. Для более полного понимания трансформаций, происходящих с волокнами при термообработке,

изменением их плотности и линейных размеров, были изучены изменения поверхности и порового пространства исследуемых образцов.

3.1.3 Изменения поверхности волокон и внутреннего порового пространства

Основным методом анализа остаточной пористости является метод низкотемпературной адсорбции. Значение этой пористости, а также сведения о распределении остаточных пор по размерам и сведения об внутренней удельной поверхности волокон детально не исследовались.

Пористость в волокне в процессе термообработки может изменяться как за счет структурных изменений, так и за счет изменения химического состава волокон. С целью определить изменения химического состава исследуемых волокон был проведен элементный анализ исходного и обработанного при 2800°C волокон методом лазерной масс-спектрометрии на масс-анализаторе ЭМАЛ 2. Его результаты приведены в таблице 7.

Таблица 7. Элементный состав исходного и обработанного при 2800°C волокон

Температура обработки, °C	Содержание, % (масс.)*100							Прочие примеси
	B	N	Na	Si	S	Mn	Fe	
1400	1.31 ±0.16	74.6 ±0.9	22 ±3	2.9 ±0.3	14 ±2	0.96 ±0.12	6.9 ±0.8	37
2800	1.32 ±0.16	4.3 ±0.5	20 ±2	6.2 ±0.7	4 ±3	0.6 ±0.1	9.1 ±1.1	38

Из полученных данных видно, что химические превращения в углеродном ПАН-волокне в процессе термообработки сводятся к практически полному удалению атомов азота, при том, что их изначальное количество в волокне велико. Такой процесс может сопровождаться образованием открытой пористости и существенно увеличивать общую пористость волокна.

Для определения пористости исследуемых образцов волокон был применен метод ртутной порометрии. Исследования проводили на приборе Pascal 140+240 Evo. На основании проведенных измерений следует констатировать, что данный метод не применим для объектов исследования. Ртуть проникает в свободные пространства между филаментами в пучке волокна и прибор фиксирует именно эти значения, в результате чего пористость волокон была определена свыше 70%, что не может соответствовать действительности. Вычлнить значения реальной пористости волокон из полученных значений не представилось возможным. Более того, нижний

предел обнаружения пор ртутным порозиметром составляет 1000 Å. Поэтому поры меньшего размера не могут быть обнаружены таким методом.

Было принято решение оценить наличие крупных, видимых пор с помощью исследования поверхности волокон методом растровой электронной микроскопии при увеличении 10000-20000х (рисунок 59).

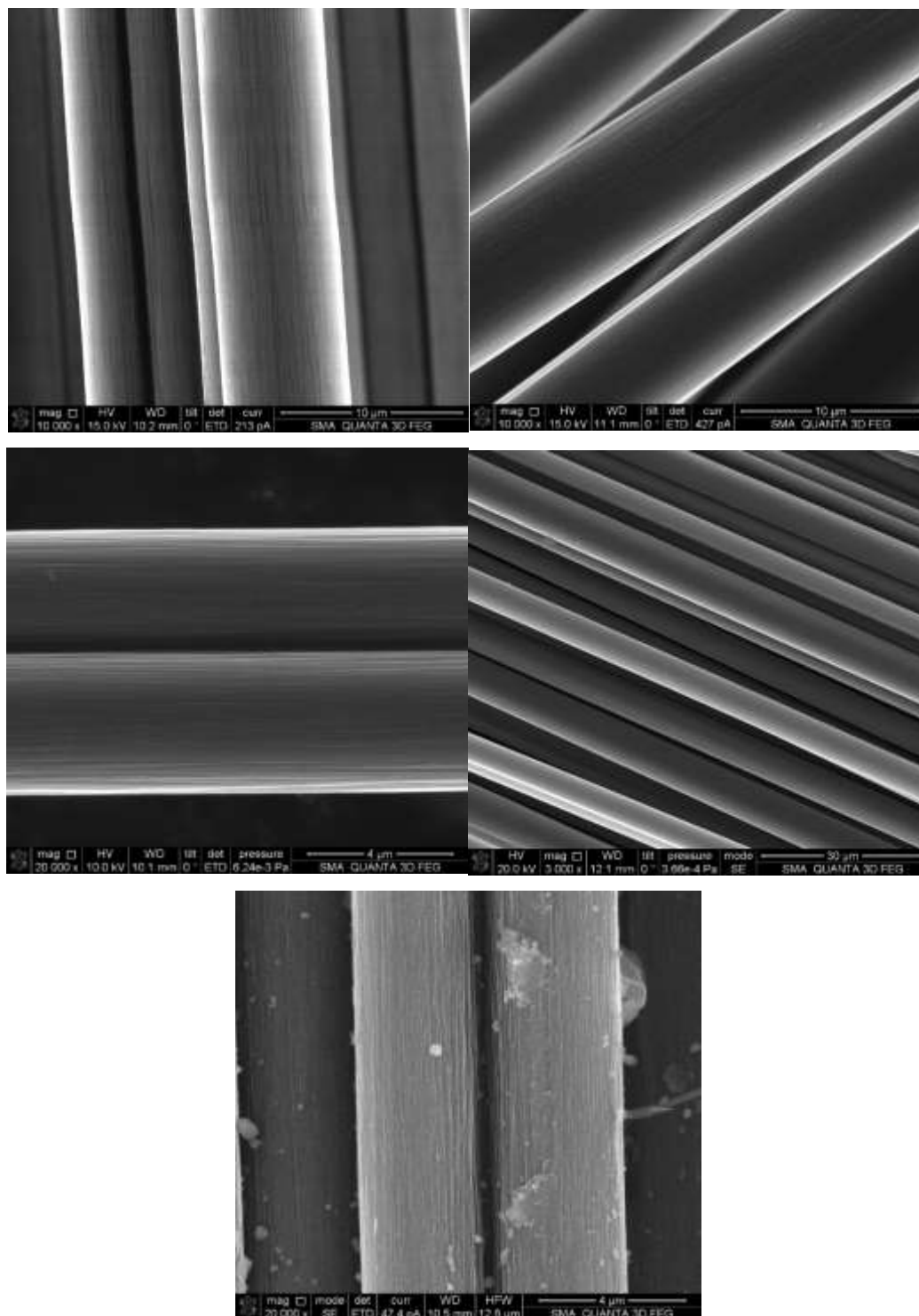


Рисунок 59. Снимки РЭМ поверхности волокон, обработанных при различных температурах: (а) 1400°C, (б) 2000°C, (в) 2200°C, (г) 2400°C, (д) 2800°C (увеличение 10000-20000х)

На полученных снимках видно, что видимые поры отсутствуют на всех образцах за исключением волокна, обработанного при 2200°C. За этим исключением поверхность образцов, обработанных при температуре 2400°C и ниже гладкая и не имеет инородных включений. После обработки при 2800°C поверхность волокна становится более развитой, на ней появляется большое количество образований. Как уже предполагалось ранее, данные образования скорее всего вызваны карбонизацией аппрета.

Таким образом полученные изображения объясняют изменения свойств, описанных в предыдущих разделах. По всей видимости при 2200°C происходит наиболее активный процесс удаления азота из волокна, что приводит к образованию крупных пор, которые можно наблюдать на рисунке 59в. Также происходит резкое уменьшение площади поперечного сечения и увеличение кажущейся плотности материала, описанное ранее. При увеличении температуры обработки до 2400°C по всей видимости происходят исключительно структурные изменения, в том числе процессы массопереноса, в результате которых образовавшиеся поры закрываются. Обработка при 2800°C приводит к частичной графитации волокна, в результате которой меняется внутренняя структура волокна, его поверхность и кажущаяся плотность. Волокно претерпевает существенную усадку, в результате чего площадь поперечного сечения значительно сокращается.

Было сделано предположения, что пористость волокна на всех этапах термообработки обуславливается преимущественно порами с размерами менее 100Å, поэтому их не удалось обнаружить с помощью ртутной порометрии и растровой электронной микроскопии. С целью точного определения пористости и распределения пор по размерам исследуемые образцы были проанализированы с помощью метода низкотемпературной адсорбции азота. Дегазация проводилась при 300°C, откачка длилась 3 часа. Изотермы адсорбции для исследуемых волокон приведены на рисунке 60.

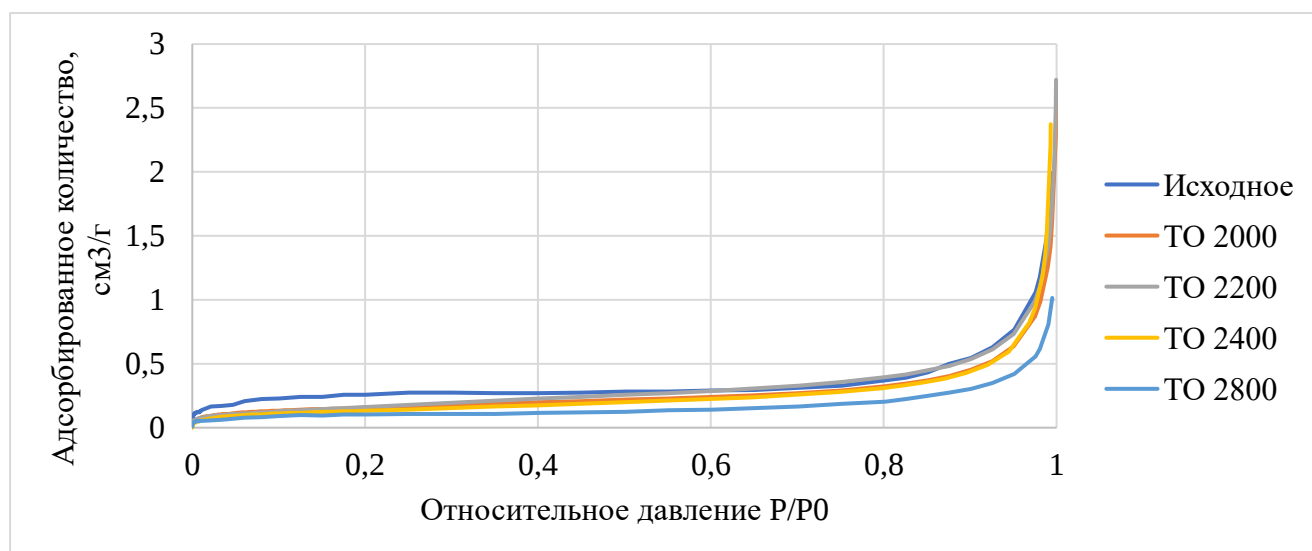


Рисунок 60 Изотермы адсорбции исследуемых волокон

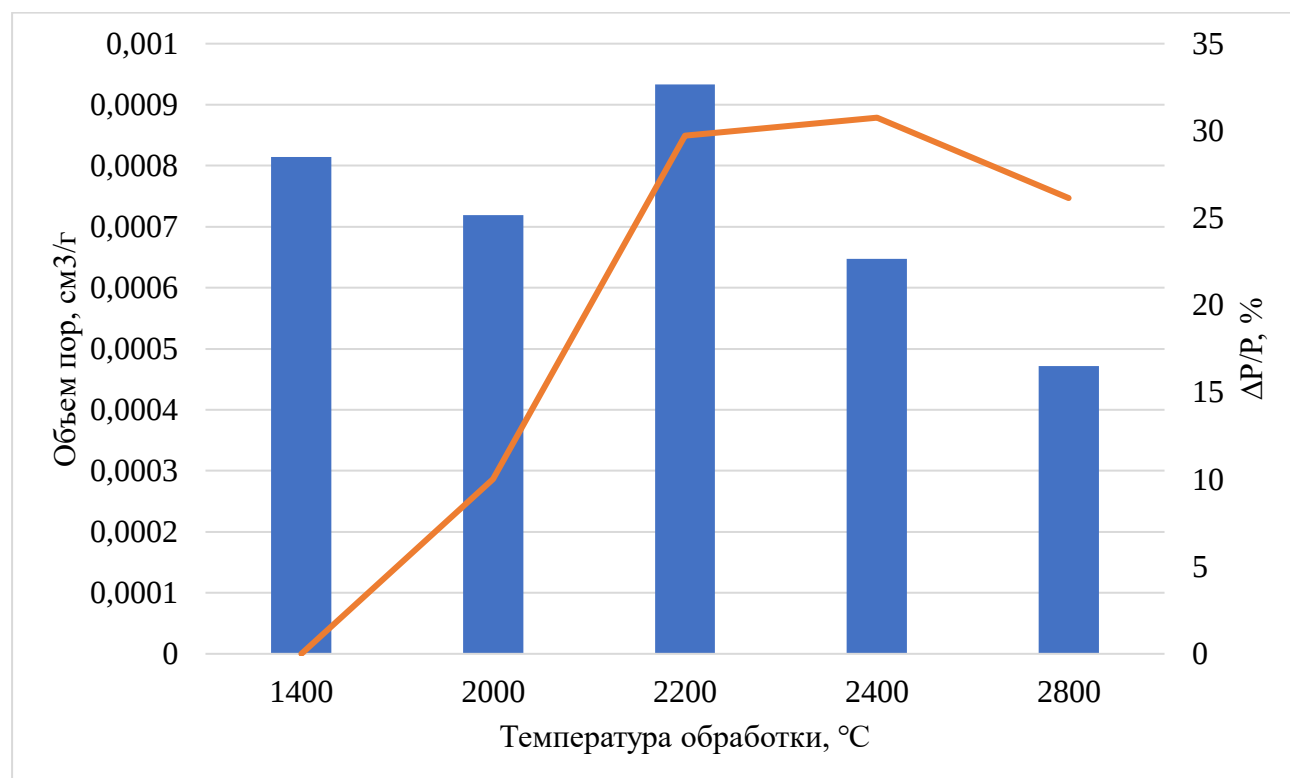
Метод низкотемпературной адсорбции подтвердил существование остаточной пористости в ПАН волокне, были получены сведения об изменениях поровой структуры волокон.

В таблице 8 приведены результаты анализа волокон с помощью метода низкотемпературной адсорбции азота. Приведены экспериментально полученные значения и расчетные, полученные с помощью выбранной модели

Таблица 8. Результаты анализа исследуемых волокон методом низкотемпературной адсорбции азота

Температура обработки, °С	1400	2000	2200	2400	2800
Навеска образца, г	0.1656	1.4383	1.5682	1.6968	0.3867
Площадь поверхности по БЭТ, м ² /г	0.9329	0.5639	0.6013	0.4799	0.3919
Поверхность пор, рассчитанная сравнительным методом, м ² /г	0.3876	0.085	0.7583	0.0169	0.1556
Объем пор, рассчитанная сравнительным методом, см ³ /г	0.00115	0.00135	0.00153	0.00125	0.00064
Поверхность пор, рассчитанная согласно модели NLDFT, м ² /г	0.689	0.369	0.392	0.312	0.296
Объем пор, рассчитанный согласно модели NLDFT, см ³ /г	0.00081	0.00068	0.00087	0.00068	0.00046
Размер пор, соответствующий максимуму их распределения, нм	1.7	1.2	1.3	12.1	12.1
Средний размер пор, нм	4.7	7.4	8.9	8.7	6.2

Ниже приведен график, демонстрирующий изменение объема и площади пор в зависимости от температуры обработки волокон, а также их относительное изменение (рисунок 61).



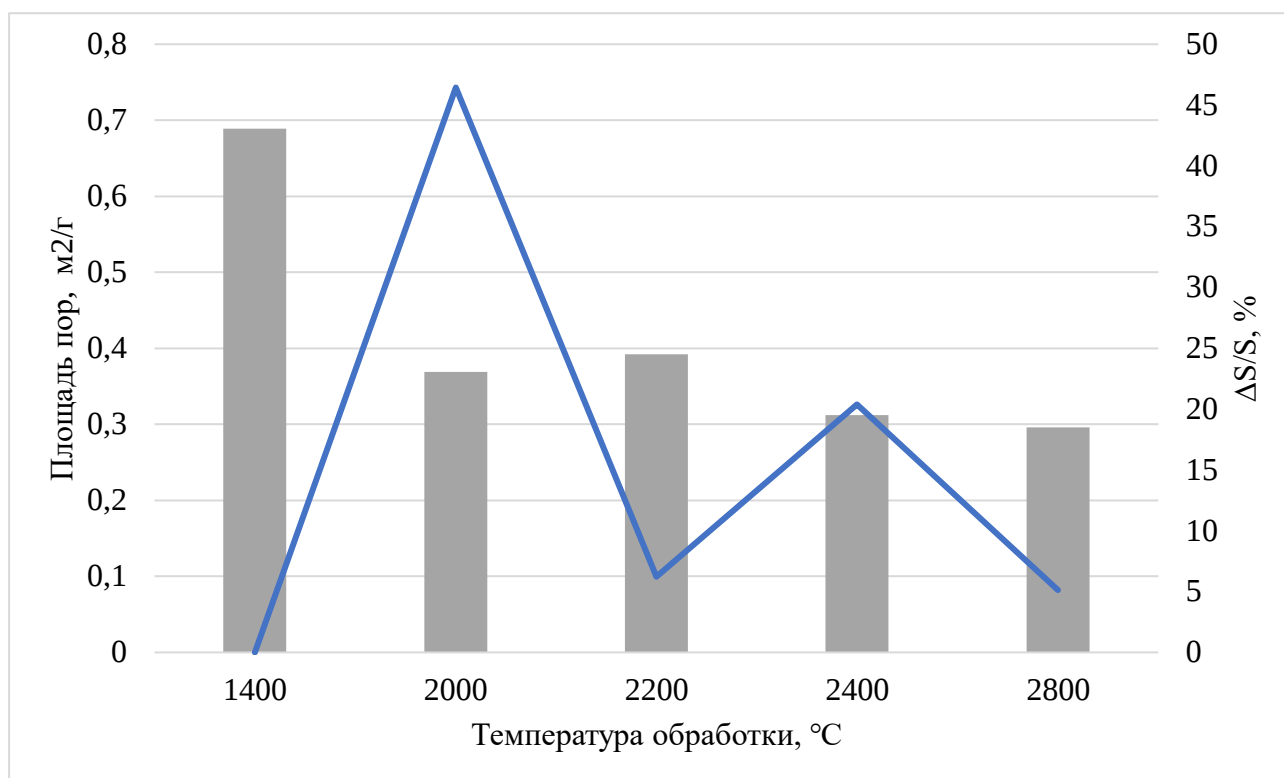


Рисунок 61. Объем пор (а) и внутренняя площадь пор (б) и графики их изменения в волокнах, обработанных при различных температурах

Анализируя полученные результаты, следует отметить, что в целом с увеличением температуры обработки происходит уменьшение площади и объема пор, однако при 2200°C наблюдается максимум как для площади, так и для объема пор. При этом объем пор при данной температуре превышает объем пор для исходного образца.

Этот результат коррелирует со снимками РЭМ и предположением, что при 2200°C происходит активное удаление азота из объема волокна и резкое увеличение пористости. Затем происходит достаточно резкое уменьшение объема пор, то есть поры действительно закрываются в ходе усадки и реструктуризации волокна. Наиболее значительное уменьшение объема отмечается для волокон, обработанных при 2800°C, что объясняет резкое увеличение кажущейся плотности таких волокон.

В работе [86] предлагается описывать остаточную пористость в углеродных нанотрубках, определяемую по методу низкотемпературной адсорбции азота, моделью плоской конечной щели (NLDFT). В данной модели учитываются все три основных пути развития пористости в материале (рисунок 62).

Нам представляется, что модель плоской конечной щели NLDFT будет наилучшим приближением для описания остаточной пористости углеродных волокон, а модель плоской бесконечной щели может хорошо описывать структуру пор слоистого углеродного материала (например, графитовой фольги), но неприменима для описания остаточной пористости углеродного волокна с диаметром 7-10 мкм.

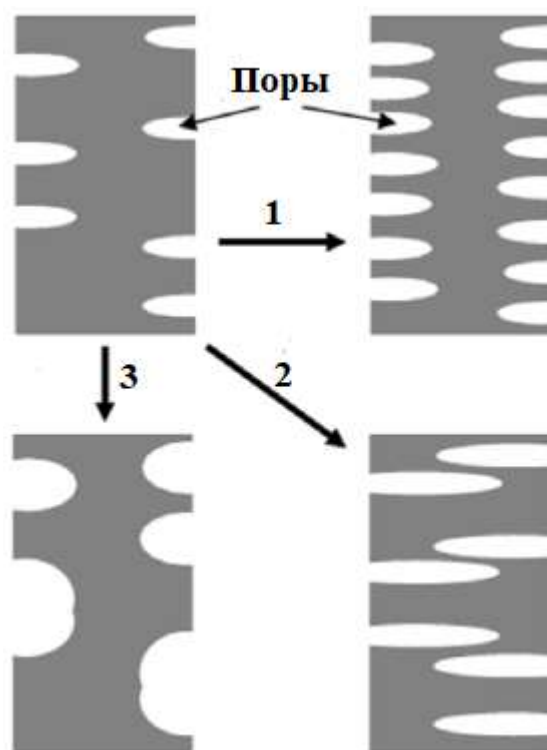
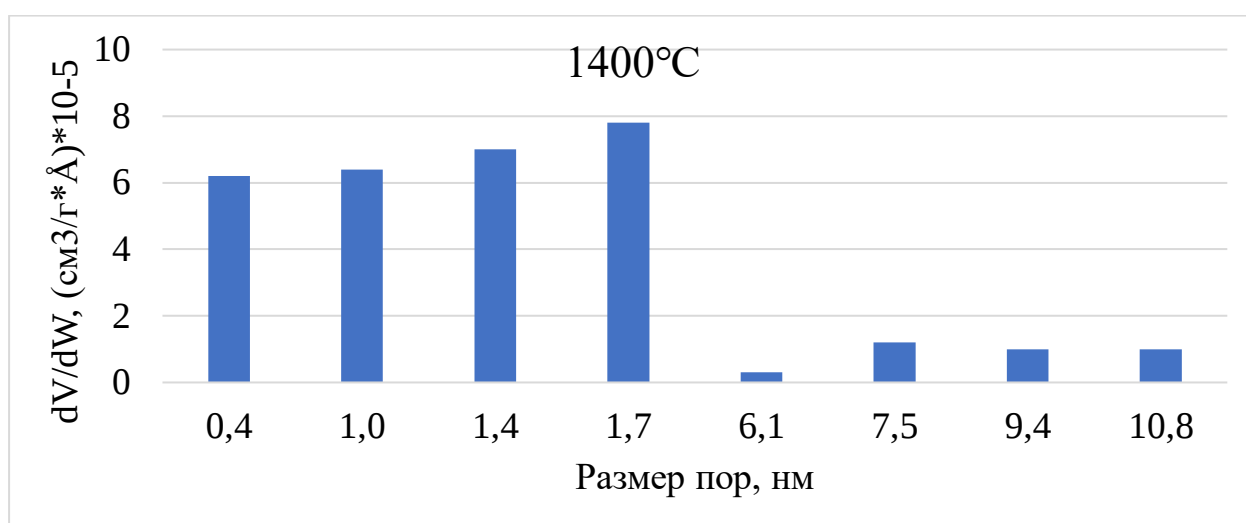
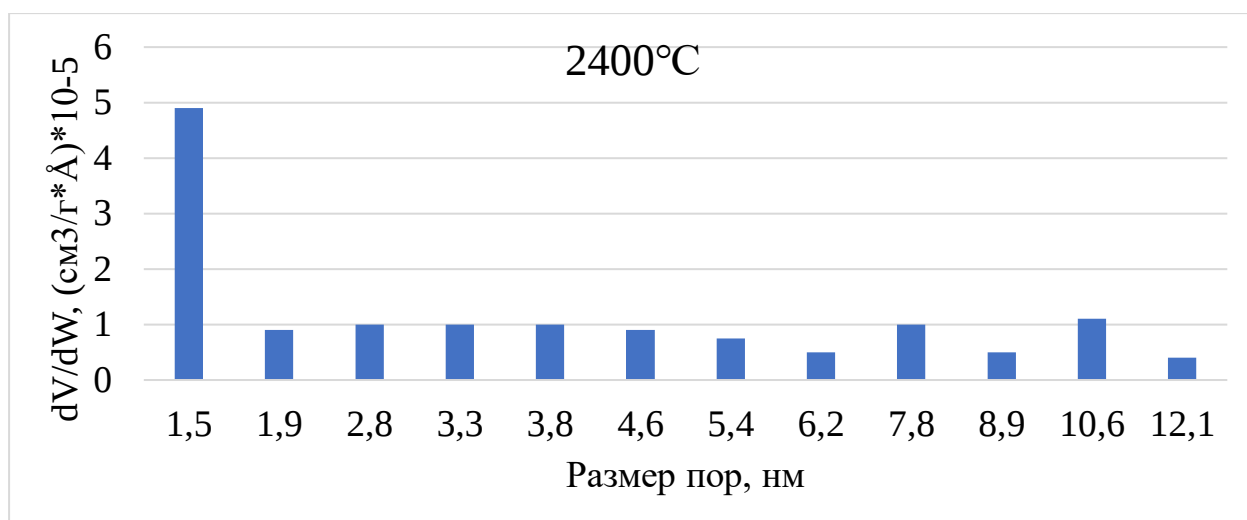
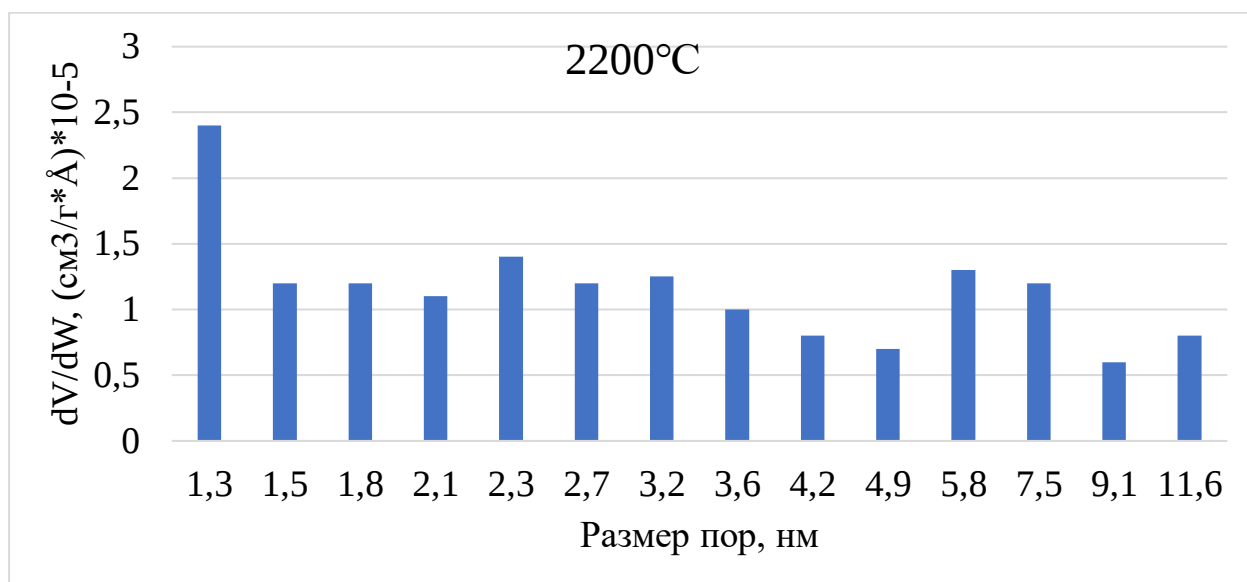
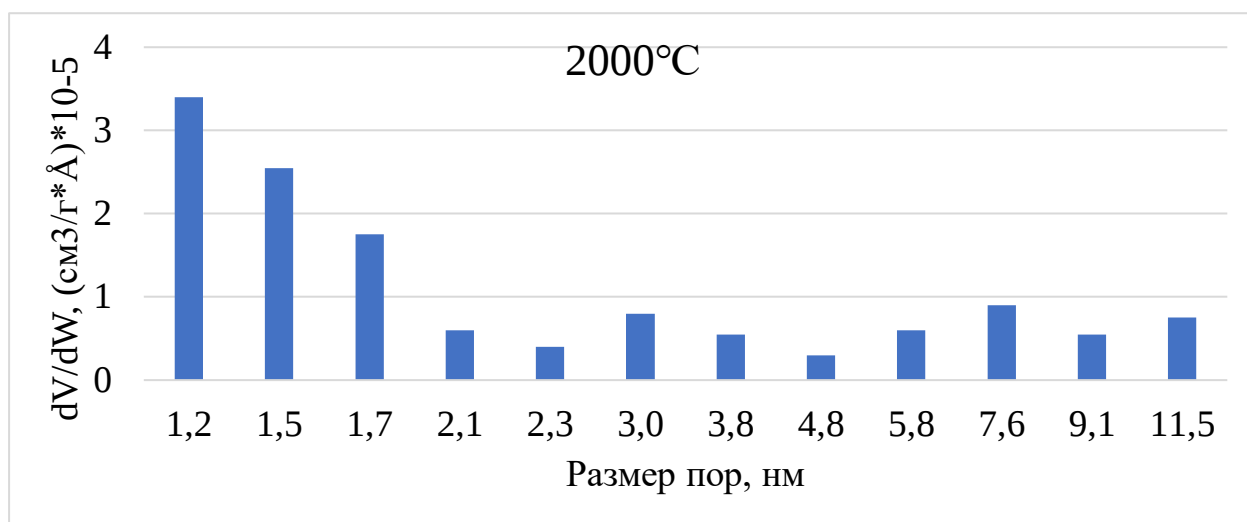


Рисунок 62. Графическая иллюстрация модели плоской конечной щели, где 1 - увеличение количества пор на единицу поверхности, 2 - углубление пор в толщу материала, 3 - увеличение диаметра пор [86]

Исходное волокно обладает существенно большей площадью пор, в то время, как площадь пор в термообработанных волокнах находится приблизительно на одном уровне. Это говорит о существенных отличиях в распределении пор по размерам. Ниже приведены расчётные данные по распределению пор по размерам в исследуемых образцах (рисунок 63).





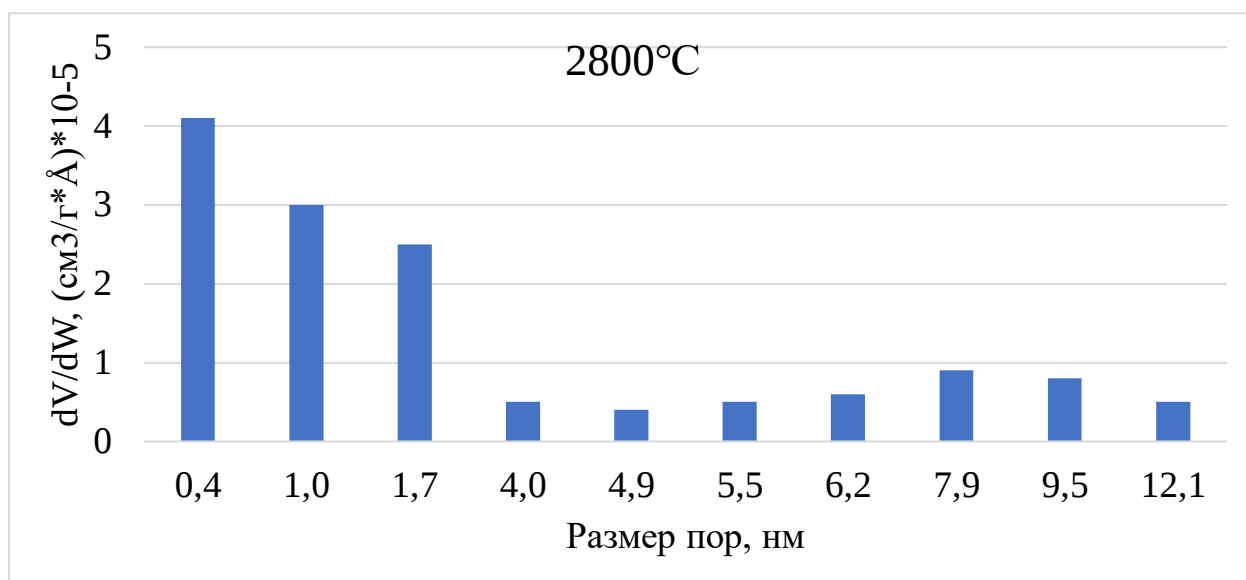


Рисунок 63. Распределение пор по размерам в волокнах, обработанных при различных температурах

Видно, что в исходном волокне крупные поры практически отсутствует, при этом фиксируется большое количество пор размером от 0.4 до 1.7 нм. Термообработка при 2000°C приводит к тому, что поры становятся крупнее, минимальный размер пор в таких образцах - 1.2 нм. Появляются ощутимые количества пор размером 3, 7.6 и 11.5 нм. По всей видимости это связано с выходом на поверхность пор различных дефектов и удалением азота, в результате чего поры начинают увеличиваться в размерах.

Обработка при 2200°C приводит к резкому увеличению количества пор всех размеров в интервале от 1.3 до 11.6 нм. Это логично, так как данный образец является наиболее пористым. На данном этапе происходит наиболее активное удаление азота из объема волокна, что приводит к росту размера пор и появлению новых пор.

Обработка при 2400°C приводит к резкому снижению количества пор больших размеров, большая часть пор в таком образце имеют размер 1.5 нм. Это объясняется тем, что при данной температуре начинаются процессы упорядочения структуры, ведущие к усадкам в волокне и, как следствие, к уменьшению размера появившихся на предыдущих этапах термообработки пор.

Обработка при 2800°C приводит к тому, что поры размером более 1.7 нм практически полностью исчезают, количество пор размером порядка 1.5 нм снижается, но появляется большое количество пор размером 0.4 нм. Это вызвано процессом графитации, проходящим при данной температуре, в результате которого происходит существенная реструктуризация, ведущая к уплотнению структуры и существенным усадкам в волокне.

Появление пор размером 0.4-1.7 нм по всей видимости вызвано образованием дефектов, проходящих по границе между образующимися кристаллитами, которые оборудование воспринимает, как поры.

Можно утверждать, что в углеродном волокне существует остаточная пористость, вероятно, в виде плоских щелей, нормальных к поверхности волокна. Этими плоскими порами могут быть пространства между кристаллитами и суб-кристаллитами. Не следует считать эти поры в виде плоских щелей чем-то постоянным. В углеродном волокне при повышенных температурах идут диффузионные процессы массопереноса, некоторые характеристические размеры пор могут исчезнуть, однако в целом, характеристические размеры пор лежат в интервалах 0.4-1.7 нм и 7-10 нм (рис.61). У исследованных волокон остаточная пористость не исчезает и при высоких температурах, когда происходят процессы графитации.

Преобладающим характеристическим размером становится размер 0.4-1.7 нм, что, вероятно, связано с появлением щелей-пространств между кристаллитами.

Существующие методы анализа не позволяют оценить абсолютное значение остаточной пористости углеродных волокон. Можно лишь полагать, что значение пористости – менее 1%, и даже, скорее всего, менее 0,5%. Вместе с тем эта остаточная щелевая открытая пористость между кристаллитами может существенно влиять на механические характеристики и характер разрушения углерод-углеродных композитов.

Изменение характера распределения пор по размерам вместе с данными по усадке волокон свидетельствуют об интенсивных процессах массопереноса в УВ при повышенных температурах. К сожалению, данные по значениям коэффициентов самодиффузии в углеродном волокне отсутствуют. Существуют редкие данные [94] о значениях коэффициентов самодиффузии в графите, однако их некорректно применять к углеродному волокну.

3.1.4 Механические характеристики волокна

У исследуемых волокон, обработанных при различных температурах, были измерены механические свойства. Результаты измерений приведены в таблице 9.

Таблица 9. Механические характеристики волокон, обработанных при различных температурах.

Температура обработки, °С	Прочность при растяжении, ГПа	Модуль упругости, ГПа	Относительное удлинение, %
1400	3,43	192	1,72
2000	3,11	239,37	1,3
2200	4,32	402,45	1,09
2400	2,7	359,82	0,7
2800	1,42	489,27	0,28

Относительное удлинение равномерно уменьшается с ростом температуры обработки, что хорошо видно на приведенной диаграмме (рисунок 64). Это вызвано тем, что волокно теряет способность удлиняться в ходе графитации. Эти изменения могут оказать существенное влияние на механические свойства и характер разрушения композитов, армированных такими волокнами.

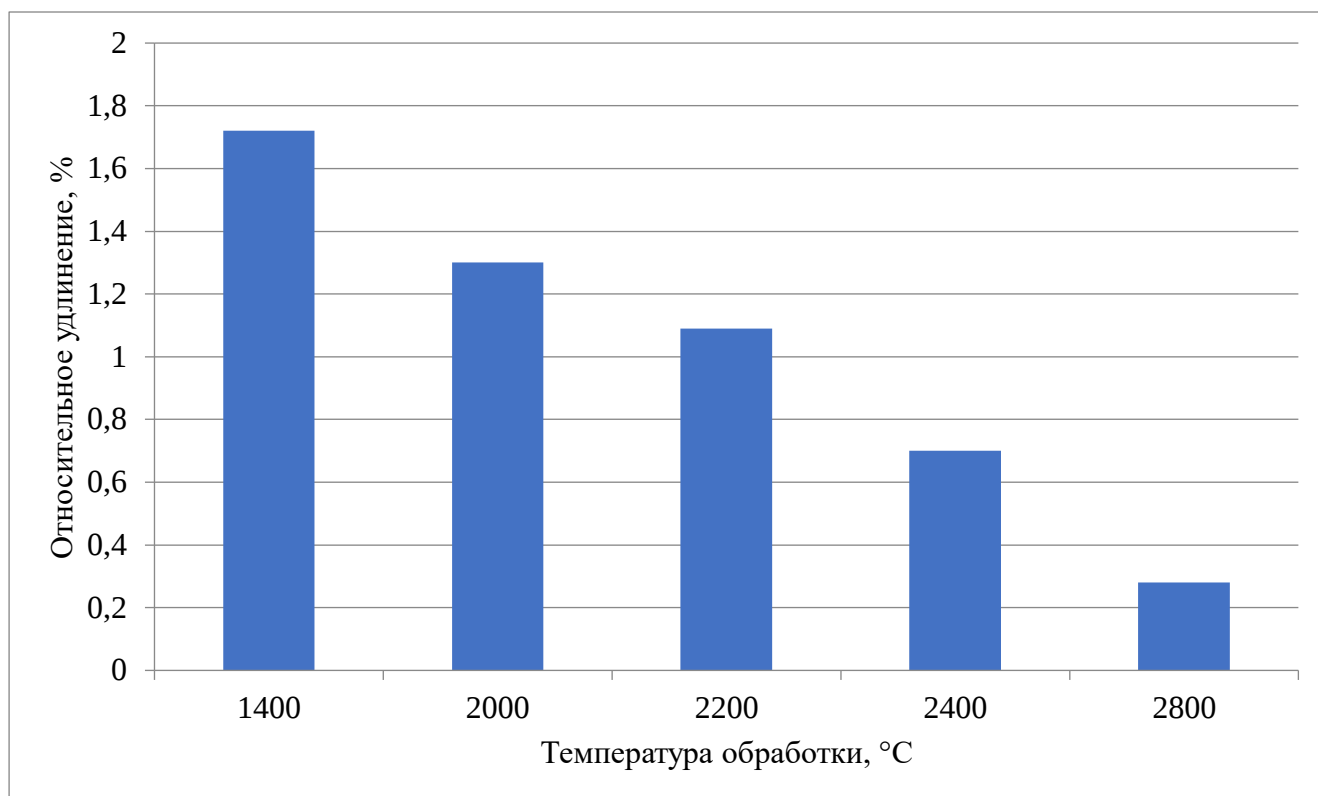


Рисунок 64. Относительно удлинение волокон при испытании на разрыв

С ростом температуры обработки модуль упругости напротив возрастает, а прочность волокна также падает, что хорошо согласуется с литературными данными. Однако, для модуля упругости и прочности наблюдается максимум для волокон, обработанных при 2200°C, что хорошо видно на приведенных графиках (рисунок 65):

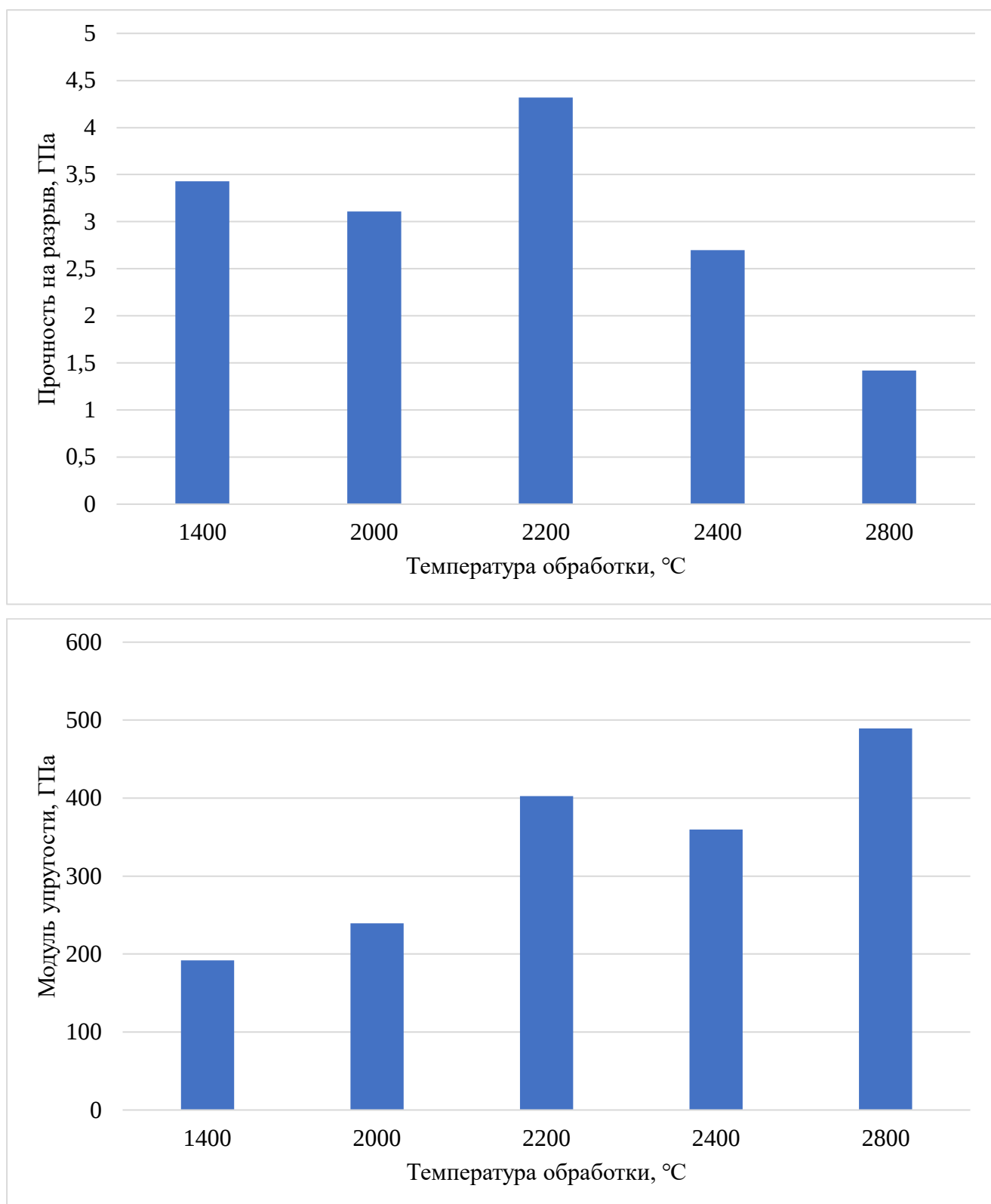


Рисунок 65. Прочность на разрыв и модуль упругости волокон, обработанных при различных температурах

Обработка при температуре 2000°C приводит к незначительному снижению прочности волокон, в то время как в результате обработки при 2200°C прочность на разрыв превышает прочность исходных волокон. Аналогичная зависимость прочности от температуры обработки наблюдалась ранее. Было отмечено повышение прочности на разрыв при обработке волокон в

интервале температуры от 2300 до 2500°C, в то же время максимальное значение прочности было существенно меньше прочности исходного карбонизованного волокна.

В одном из исследований [95] авторы наблюдали похожую тенденцию при проведении термической обработки предварительно борированных волокон. В их работе такая зависимость объясняется устранением структурных дефектов и напряжений в волокне за счет перестроения поверхностного слоя волокна в графитовую структуру благодаря наличию примесей бора. Авторы связывают потерю прочности при повышении температуры обработки выше 2500°C с интенсивным протеканием процессов потери массы и удалением атомов углерода из поверхностного слоя волокна.

Таким образом можно предположить, что и в нашем случае при температуре 2200°C происходят наиболее существенные изменения в структуре волокна, что приводит к релаксации напряжения и увеличению прочности в нем. Это полностью согласуется с данными приведенными в предыдущих разделах.

3.1.5 Выводы

Термообработка волокон приводит к существенным изменениям структуры волокна и, как следствие, его физических свойств. Основными физико-химическими процессами, происходящими в ходе высокотемпературной обработки волокна, являются удаление азота и усадки, вызванные упорядочением структуры волокон и процессами массопереноса [96].

Можно утверждать, что в углеродном волокне существует остаточная пористость, вероятно, в виде плоских щелей, нормальных к поверхности волокна. Этими плоскими порами могут быть пространства между кристаллитами и суб-кристаллитами.

Были получены волокна, отличающиеся прочностью модулем упругости и особенностями морфологии поверхности. Для оценки влияния этих параметров на свойства заготовок углерод-углеродного композиционного материала на различных стадиях первичного обжига были выбраны исходные нетермообработанные волокна, а также волокна, обработанные при 2200°C и 2400°C. Данные волокна были выбраны, так как соответствуют температуре обработки конечных углерод-углеродных материалов, а также диапазону их эксплуатации. При этом прочность и модуль упругости исходных волокон отличается от аналогичных показателей у выбранных термообработанных волокон, что позволит оценить влияние этих характеристик на свойства материала.

3.2 Физико-химические изменения в композитах, обусловленные превращениями в матричном материале – фенол-формальдегидной смоле

Композиционные материалы, армированные углеродным волокном, обладают уникальным сочетанием высоких физико-механических свойств и низкой плотности, благодаря которым они широко применяются в различных высокотехнологичных отраслях промышленности. Одним из примеров таких композитов являются углерод-углеродные материалы, обладающие высокой температурной стойкостью - до 450°C на воздухе и до 3000°C в инертных средах, а также радиационной и абляционной стойкостью, износостойкостью и др. Такие характеристики обуславливают применение этих материалов в аэрокосмической технике (средства выведения и корабли многоразового использования) и атомной промышленности.

Важной задачей является установление взаимосвязи технологических параметров получения и свойств углерод-углеродных композиционных материалов. Другой не менее важной задачей является изучение физико-химических превращений углерод-углеродного композиционного материала при повышенных температурах и влияния этих превращений на механические свойства.

Исходными компонентами для композиционных материалов с дискретными волокнами являются связующее и армирующая фаза. Связующими для получения углерод-углеродных композиционных материалов являются каменноугольные или нефтяные пеки, а также фенолформальдегидные смолы, которые в свою очередь подразделяются на новолачные и резольные.

Армирующей фазой в углерод-углеродных композиционных материалах выступают карбонизованные или графитированные ПАН-волокна или вязкие волокна, которые могут быть непрерывными (в виде жгутов или тканей) или дискретными [5].

Поверхность волокон может обрабатываться для улучшения адгезионного взаимодействия с матрицей методами окисления, нанесения различных аппретов, созданием шероховатостей с помощью лазерной обработки или выращивания наноструктур [97] на поверхности волокна и др. В процессе получения конечного материала связующее претерпевает химические превращения – карбонизацию, что приводит к изменению структуры, морфологии и свойств материала.

В этой связи важно понимание процессов и изменений, происходящих в композиционных материалах на различных стадиях карбонизации. Такие исследования могут быть крайне полезны для создания материалов с заданными функциональными характеристиками, где обычные полимерные композиционные материалы по мере воздействия на них высоких температур, вызванных трением и горением ракетного топлива, постепенно переходят в углерод-углеродные материалы.

Во многом механические характеристики таких материалов зависят от свойств границы раздела волокно-матрица, поэтому её исследование занимает особое место. Существует большое количество работ, посвященных исследованию углерод-углеродных материалов, армированных непрерывными волокнами, границе раздела в них, а также эволюции их механических характеристик для различных типов матрицы и различных температур карбонизации [58, 98, 99, 100]. Однако, для углерод-углеродных композиционных материалов, армированных дискретными волокнами, где взаимодействие волокно-матрица оказывает решающее влияние на механические характеристики композита, данная проблема исследована недостаточно глубоко и нет четкого понимания, как изменяется данный параметр и как он влияет на свойства материала в процессе карбонизации полимерной матрицы.

В данной части работы целью являлся анализ изменений, происходящих в матрице углерод-углеродного композита при высокотемпературной обработке, а также изменений, происходящих с межфазной границей волокно-матрица в композиционном материале на основе фенолформальдегидной смолы, армированной дискретными углеродными волокнами, и связанных с ними изменений структуры и физико-механических характеристик, при переходе от полимерного композита к углеродному.

Были исследованы физико-химические изменения, происходящие в образцах, армированных исходным волокном (температура обработки 1400°C) и образцах, армированных волокном, обработанным при 2200°C, а также механические свойства этих образцов.

Волокна, обработанные при 2200°C, имеют более развитую поверхность и теоретически должны иметь лучший адгезионный контакт с матрицей, что должно отразиться на изменениях, которые будут происходить с композиционным материалом и межфазной границей волокно-матрица при карбонизации.

Для анализа изменений, происходящих в материале при переходе от полимерной матрицы к углеродной, были получены и исследованы образцы на основе фенол-формальдегидной смолы СФП-0112к, исходных волокон ТС-35-24К и этих же волокон, обработанных при 2200°C. Были исследованы исходные образцы материалов и образцы, обработанные при 400, 500, 600, 700, 800 и 900°C.

3.2.1 Термогравиметрический анализ образцов

Для исследования представляли интерес физико-химические превращения, происходящие с фенол-формальдегидной матрицей, при формировании углерод-углеродных композитов в

процессе превращения из заготовок на основе фенол-формальдегидной смолы в качестве связующего, армированной дискретными углеродными волокнами.

Известно [51], что в фенол-формальдегидной смоле при нагревании вплоть до 400°C в инертной среде преимущественно идут процессы постотверждения, сопровождающиеся дегидратацией и образованием новых связей между цепями полимера. Каких-то существенных изменений в пористой структуре не наблюдается. Механические характеристики в этом интервале могут даже улучшиться.

Считается, что процесс пиролиза фенол-формальдегидной матрицы начинается как раз при 400°C, когда реакция разрушения метиленовых мостиков [48] начинает преобладать над реакциями дегидратации. Наиболее активно процесс пиролиза идет в интервале температур 600-650°C. Так, согласно литературным данным [51], на 600°C приходится пик выделения монооксида углерода (CO), а при 650°C начинает выделяться бензол и его производные [48].

Согласно литературным данным процесс потери массы при пиролизе разделен на 3 этапа [101] (рисунок 66).

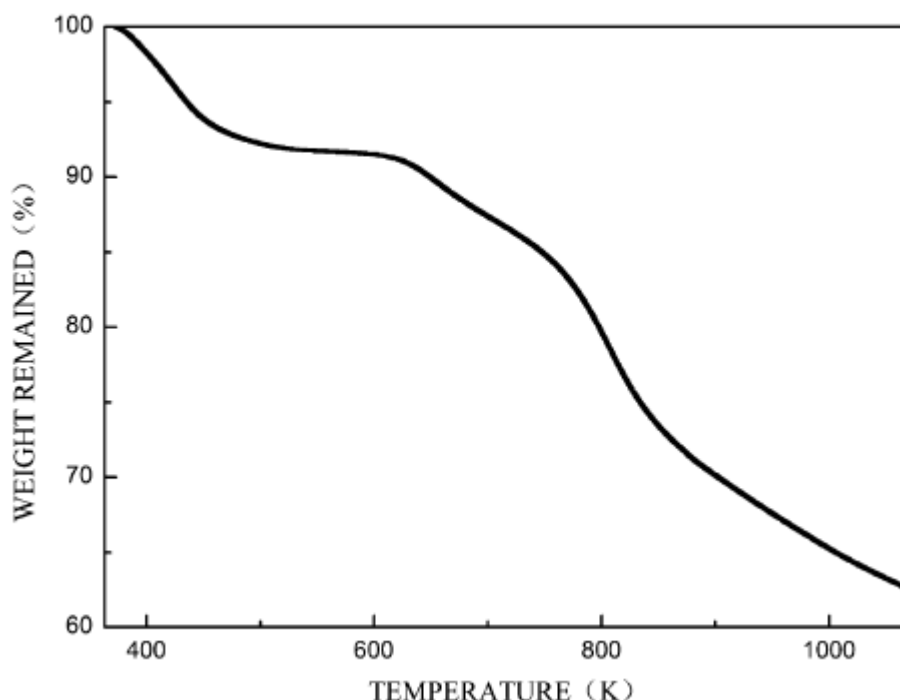


Рисунок 66. Потеря массы при пиролизе чистой фенол-формальдегидной смолы [101]

Первый этап потери массы приходится на температурный интервал 400-500°K, что соответствует процессам дегидратации, как отмечалось ранее, на данном этапе потеря массы составляет порядка 10%. Далее вплоть до 650°K (~400°C) потери массы не наблюдается, после чего начинается второй этап потери массы, проходящей в интервале температур 650-800°K и представляющей своей разрушение метиленовых мостиков, сопровождающееся выделением бензола и его производных. На данном этапе потеря массы составляет около 15%. Из

представленного графика видно, что в районе 800°K (550°C) происходит наиболее быстрая потеря массы, вызванная наложением одновременно двух этапов пиролиза смолы. Одновременно с разрушением метиленовых мостиков и выделением бензола и его производных начинает проходить карбонизация материала, начинает выделяться водород, в результате отщепления его атомов от бензольных колец [49]. Данный процесс начинает преобладать при температуре порядка 850°K. При температуре порядка 1100°K общая потеря массы составляет 40%, непосредственно на 3 этап потери массы приходится 15%.

Еще в одном исследовании приводится зависимость потери массы и линейных усадок от температуры обработки для более высоких температур [102] (рисунок 67).

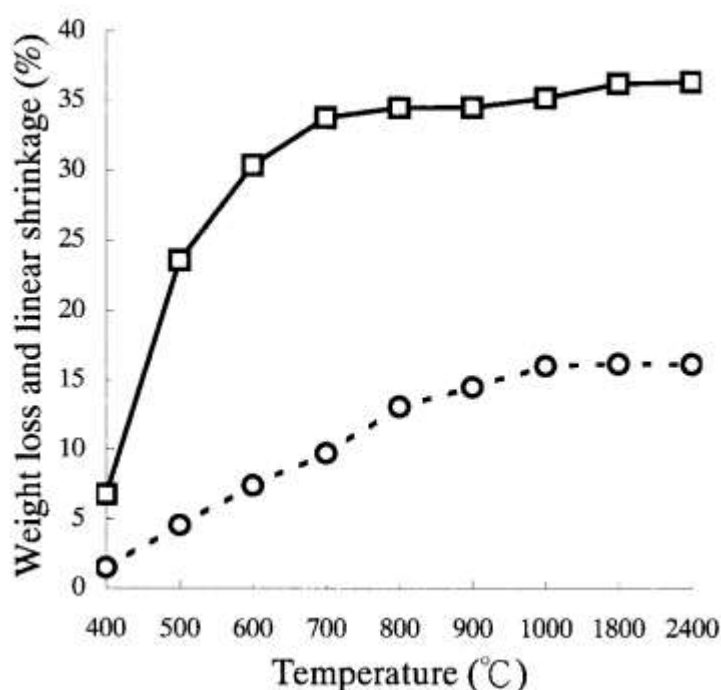


Рисунок 67. Потеря массы и линейная усадка при пиролизе чистой фенол-формальдегидной смолы [102]

Данное исследование также подтверждает, что наиболее активная потеря массы проходит при температурах 400-600°C. После чего потеря массы идет медленнее вплоть до 800-900°C и выходит на плато вплоть до начала процессов графитации при температурах свыше 1000°C. Потеря массы в данном исследовании достигает 35%. Различия в значениях вызваны тем, что фенол-формальдегидные смолы разных типов и производителей ведут себя неодинаково. Усадка изменяется линейно и достигает 12.5% при 900°C, после чего практически не изменяется.

Таким образом, выбранный для работы интервал температура обработки: 400-900°C (1173°K) полностью охватывает наиболее важные физико-химические превращения, происходящие с матрицей при её карбонизации.

Так как минимальная температура обработки волокон, использованных в исследовании составляет 1400°C, можно считать, что при температурах до 900°C в инертной среде никаких

физико-химических изменений в углеродных волокнах не происходит, и они ведут себя, как инертный наполнитель.

Чтобы проверить предположение о том, что наиболее активные процессы выделения летучих при карбонизации матрицы завершаются при температурах не выше 700°C была проанализирована зависимость потери массы образцов от температуры обработки. Такая зависимость для материала, армированного исходными волокнами, представлена на рисунке 68. Зависимость потери массы для материала, армированного термообработанными волокнами, во всем аналогична приведенной. Видно, что основная потеря массы происходит в интервале температур до 600-700°C, а начинается с 200°C, что хорошо согласуется с приведенными выше литературными данными. Это обусловлено основными температурными регионами протекания реакций карбонизации и согласуется с механизмами, предложенными в работах [48, 51].

Потеря массы композиционного материала, содержащего 50 % углеродного волокна, составляет 22-23%. Усадка материалов составляет менее 1%, таким образом потеря массы при термообработке эквивалентна развитию пористости в материале. Столь незначительные значения усадки по сравнению с литературными данными вызваны тем, что в исследованиях усадку измеряли для чистой смолы, в нашем случае усадке смолы препятствуют армирующие волокна, что приводит к снижению усадки и большему порообразованию.

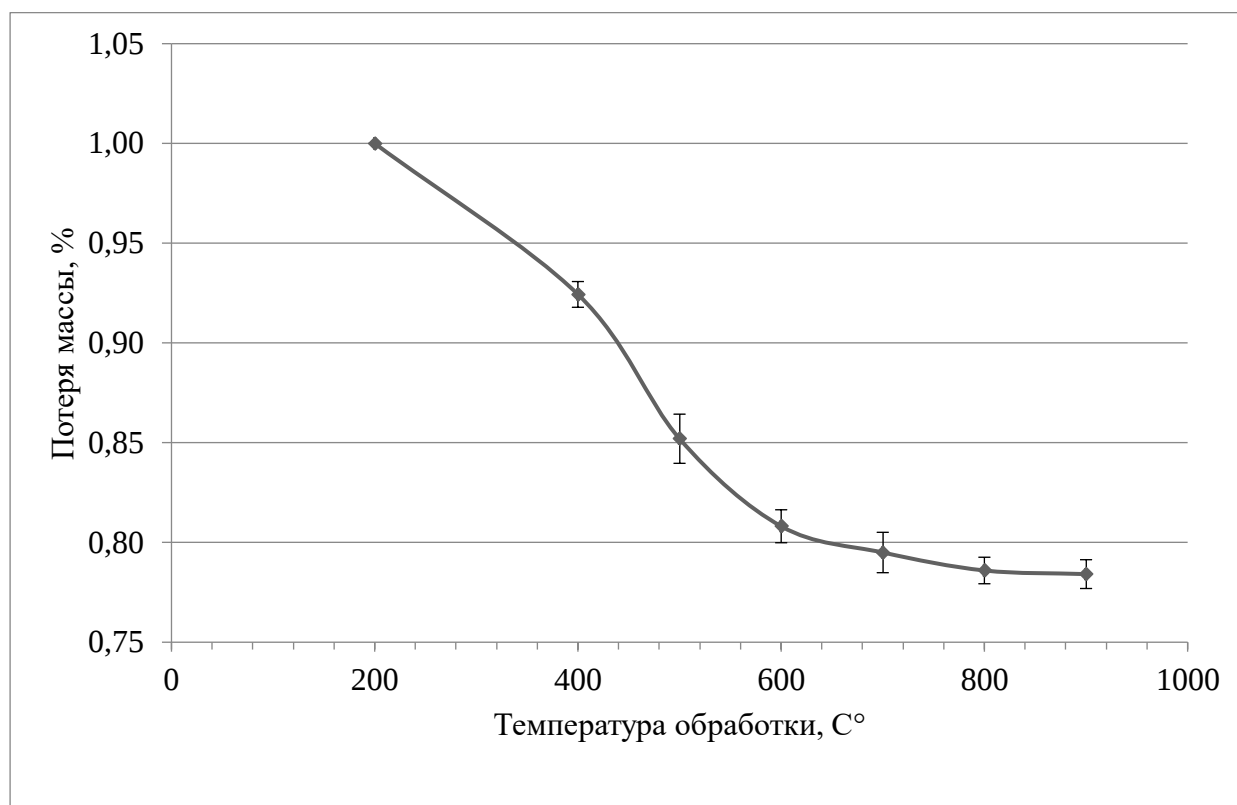


Рисунок 68. Зависимость потери массы углерод-углеродного композита, содержащего 50% углеродного волокна, от температуры обработки

Для более точного подтверждения высказанных предположений потеря массы при термообработке материала, армированного исходным волокном, была проверена методом дифференциальной термogrавиметрии (ДТГ). Также данный метод позволил выявить температуры, при которых происходят основные химические превращения с матрицей композитов. При анализе кривых ДТГ, приведенных на рисунке 69, было выявлено, что никаких существенных отличий процесса карбонизации чистой смолы от процесса карбонизации смолы, армированной волокном, не наблюдается, что коррелирует с высказанным ранее предположением, что тип армирующего волокна никак не влияет на процесс карбонизации матрицы в композите. Меньшая высота пиков в случае композита обусловлена меньшей долей фенольной смолы. Небольшой пик в районе 200-250°C, по всей вероятности, обусловлен реакциями постотверждения смолы [101]. Ожидалось, что морфология композиционных материалов может повлиять на кинетику протекания химической реакции, однако никаких заметных отличий не наблюдается и оба образца имеют максимальную скорость потери массы при 390°C и 516°C, что, согласно литературным данным, соответствует реакциям дегидратации, а также реакциям, в ходе которых образуются фенол и его метил замещенные продукты [48].

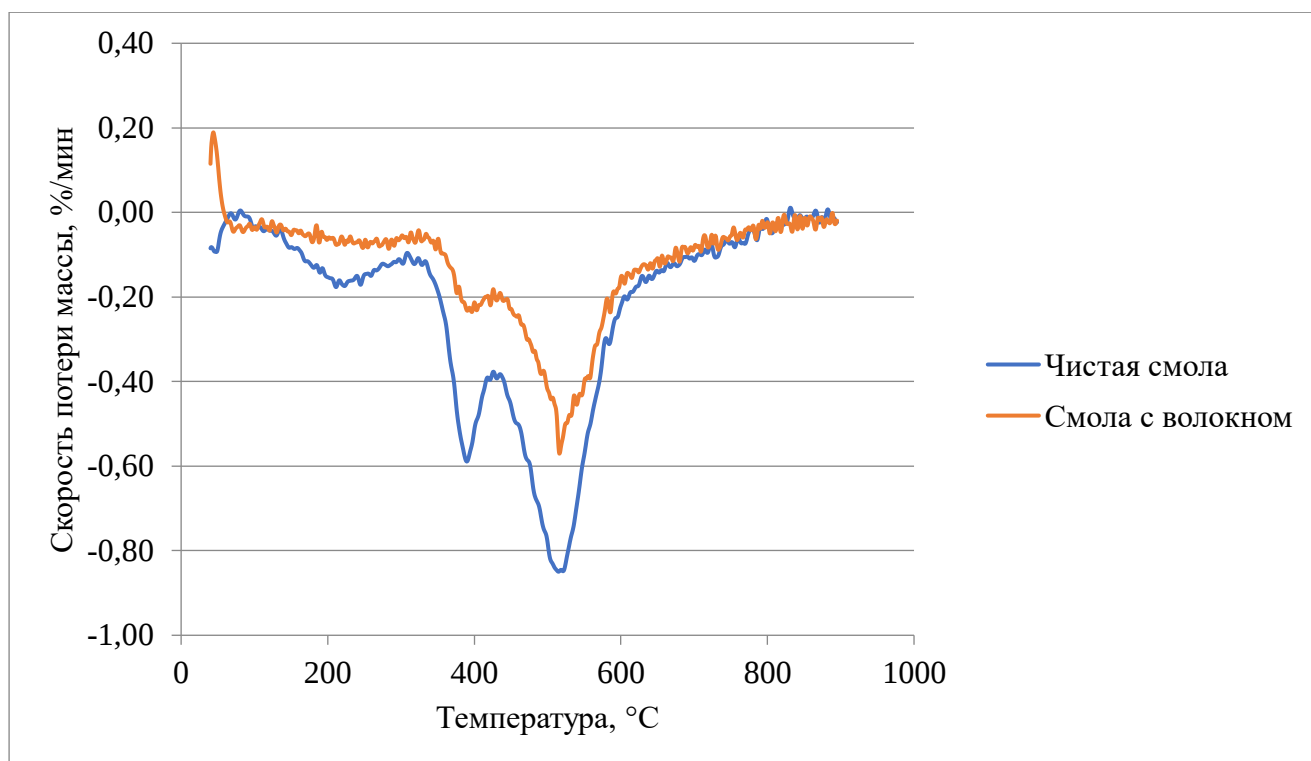


Рисунок 69. ДТГ кривые чистой смолы и композиционного материала на ее основе

Из полученных данных можно заключить, что все основные процессы термической деструкции фенол-формальдегидной смолы проходят при температурах не более 700°C, что соответствует полученным ранее зависимостям плотности и пористости образцов. После 700°C проходят лишь процессы преобразования полимерной матрицы в углеродную, сопровождающиеся незначительной потерей массы за счет удаления водорода [102].

3.2.2 Изменение пористости, кажущейся и истинной плотности

Таким образом действительно до 700°C порообразование вызвано одновременно протекающими процессами термического разложения и выделения летучих из толщи матрицы, что приводит к её растрескиванию, а также усадкой матрицы, которая может происходить вдоль оси армирующих волокон, что при достаточно прочном адгезионном контакте между волокном и матрицей может также приводить к растрескиванию матрицы из-за возникающих в композите напряжений. При более высоких температурах основные процессы термического разложения уже пройдены и выделения летучих в большом объеме не происходит, поэтому изменения в пористой структуре вызваны лишь усадками матрицы. При этом процесс растрескивания матрицы, вызванный напряжениями, возникающими на границе волокно-матрица также сходит на нет, так как большая часть волокон уже отслаивается от матрицы к этому моменту, поэтому начинает происходить уплотнение матрицы за счет усадок перпендикулярных к направлению армирующих волокон, что приводит к их обжатию и сокращению количества трещин и пор в композите. В результате на финальных этапах термообработки композиционного материала его плотность начинает возрастать. Аналогичная зависимость наблюдается в литературе [102] (рисунок 70).

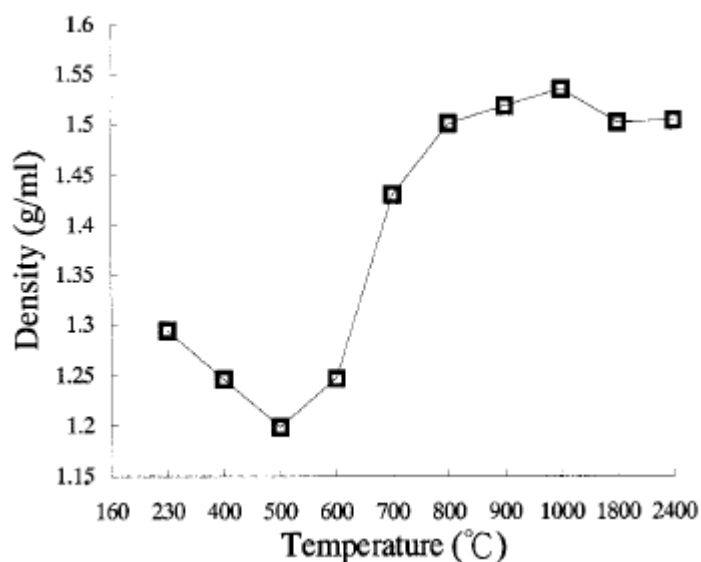


Рисунок 70. Зависимость плотности чистой фенол-формальдегидной смолы от температуры обработки [102]

Для оценки изменений, происходящих с плотностью и пористостью образцов композиционных материалов, использовали метод гидростатического взвешивания, с помощью которого рассчитывались кажущаяся и истинная плотность полученных образцов. Вода в методе гидростатического взвешивания легко заполняет макропоры и с трудом поры с малым радиусом

(мезо- и микропоры). Поэтому данный метод не фиксирует пористость армирующих волокон, а также поры малых диаметров, которые могут образовываться при карбонизации фенольной матрицы.

Однако, карбонизация матрицы сопровождается ее существенным растрескиванием, вызванным выходом летучих веществ и усадками, в результате чего пористость материала существенно возрастает и изменение объема пор малых диаметров может оказаться в пределах погрешности измерения объема макропор. Результаты измерения пористости в соответствующих образцах представлены на рисунке 71.

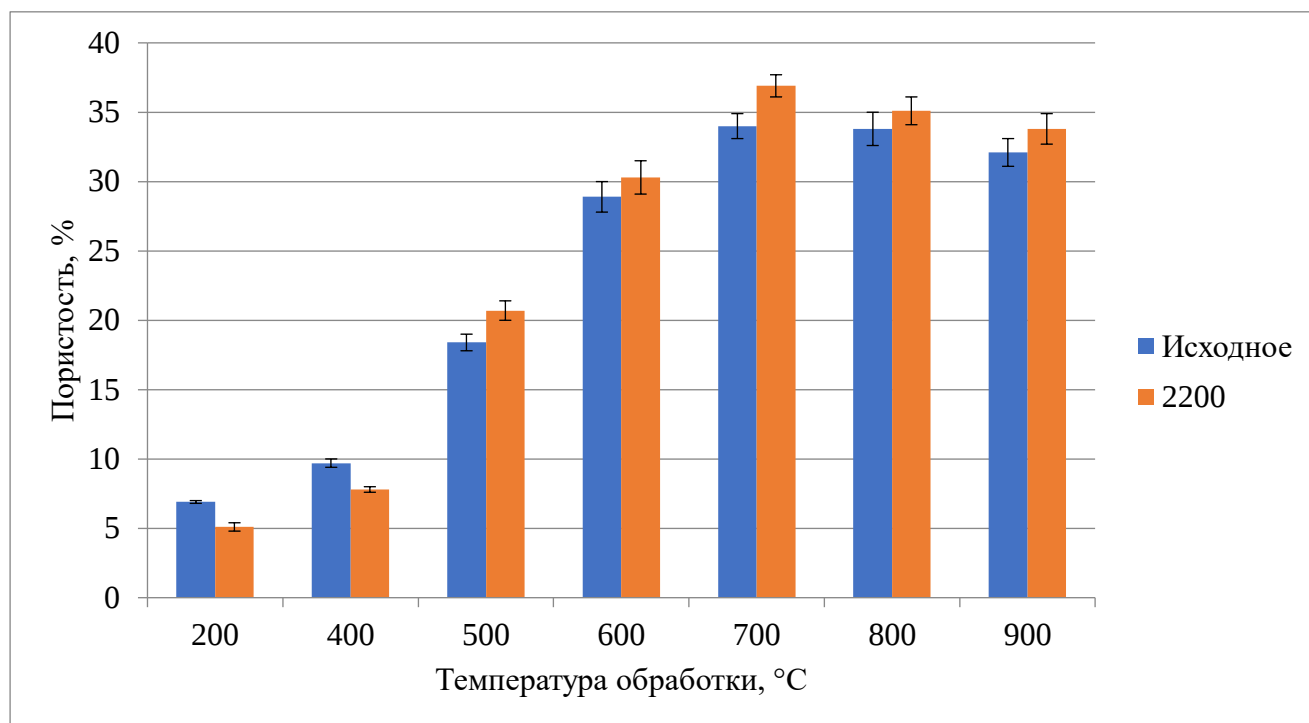


Рисунок 71. Зависимость пористости от температуры обработки образцов композиционных материалов, армированных исходными и обработанными при 2200°C волокнами

Из приведенных данных видно, что общая зависимость изменения пористости при увеличении температуры обработки образцов композиционного материала одинакова для обоих вариантов армирования. Однако, заметно, что пористость исходных образцов, армированных волокнами, обработанными при 2200°C ниже, чем пористость образцов на исходном волокне.

Скорее всего это вызвано тем, что адгезионный контакт между волокнами, обработанными при 2200°C и матрицей реализуется лучше за счет более развитой поверхности таких волокон. Таким образом количество отслоений матрицы от волокон ниже, что и приводит к меньшей пористости таких материалов. Тем не менее термообработка образцов, армированных различными типами волокна приводит к тому, что матрица материала ведет себя по-разному.

Так уже при 500°C пористость образцов, армированных термообработанными волокнами, становится выше, чем пористость образцов на исходном волокне, обработанных при той же температуре. Это может говорить о том, что лучший адгезионный контакт между волокном и

матрицей приводит к образованию существенных напряжений при карбонизации матрицы. Волокно мешает её усадкам, что приводит к большему растрескиванию матрицы. При этом на исходном волокне матрицы отслаивается от армирующих волокон и усаживается вдоль них, в результате чего растрескивается меньше.

На полученный зависимости заметен максимум пористости при температуре обработки 700°C. По всей видимости при данной температуре заканчивается большая часть процессов термической деструкции и выход летучих из толщи матрицы. При дальнейшем увеличении температуры обработки наблюдается постепенное уменьшение пористости. Вероятно, оно вызвано усадкой матрицы и её уплотнением за счет этого.

Графики для объемной плотности (измеренной методом гидростатического взвешивания) и плотности каркаса образцов представлены на рисунках 72 и 73 соответственно. Объемная плотность подразумевает под собой отношение массы образца к его объему, а плотность каркаса - к объему за вычетом пор.

Плотность каркаса определяли по представленной формуле:

$$\rho_a = \frac{m_1}{V - V_{\text{п}}} = \frac{m_1}{\frac{m_3 - m_2}{\rho_1} - \frac{m_3 - m_1}{\rho_1}} = \frac{m_1}{m_1 - m_2} \rho_1$$

где m_1 - масса сухого образца, г;

m_2 - результат взвешивания образца, погруженного в жидкость, г;

m_3 - масса насыщенного жидкостью образца, г

V —объем образца;

ρ_1 – плотность жидкости.

Таким образом, объемная плотность образцов в основном изменяется вследствие образования пор, а плотность каркаса вследствие изменения химического состава матрицы. В заданном интервале температур углеродное волокно не претерпевает никаких изменений, а значит изменения плотности и пористости образцов обусловлены эволюцией матрицы и границы раздела в ходе процесса карбонизации. При этом, как видно на рисунке 73 плотность каркаса в отличие от объемной не имеет минимума, плотность каркаса равномерно увеличивается по мере увеличения температуры от 400°C до 800°C, выходя на плато после 800°C.

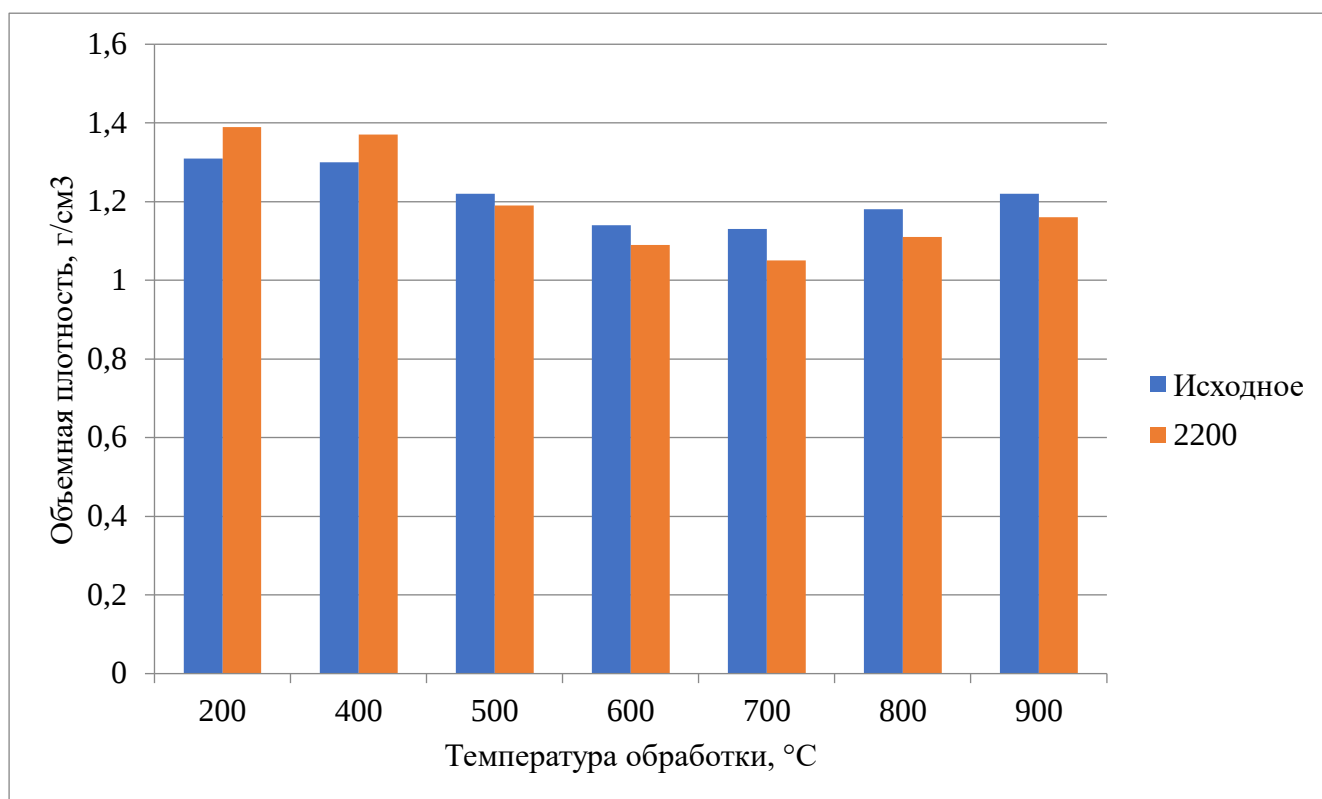


Рисунок 72. Зависимость объемной плотности образцов от температуры обработки

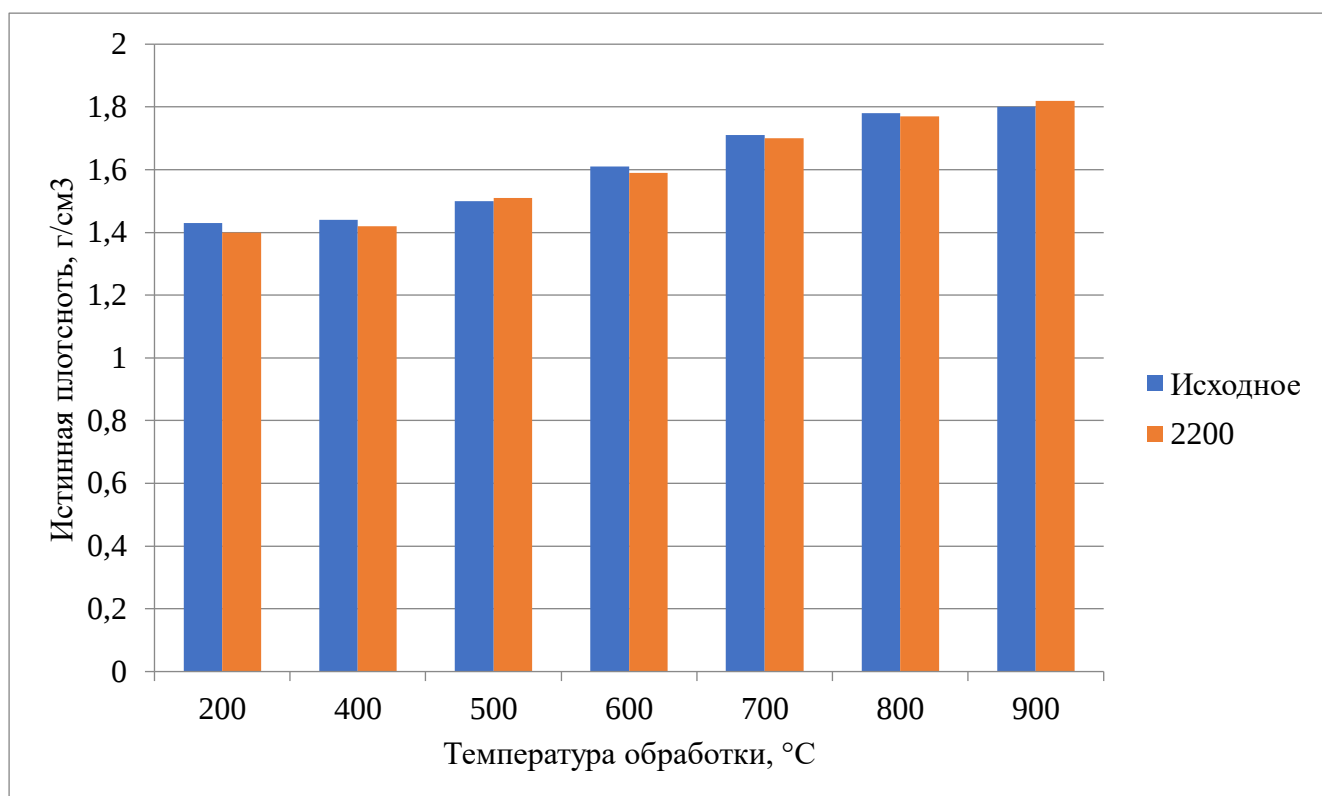


Рисунок 73. Зависимость плотности каркаса образцов от температуры карбонизации

Из представленных зависимостей видно, что объемная плотность для исходных образцов, армированных термообработанным при 2200°C волокном выше, чем для образцов, армированных исходным волокном, что, как уже отмечалось выше, вызвано лучшим

адгезионным контактом между термообработанными волокнами и матрицей. При этом плотность каркаса образцов одинакова в пределах погрешности, что говорит о том, что тип волокна никак не влияет на химические процессы, проходящие при карбонизации матрицы. Выбор волокна влияет лишь на качество адгезионного контакта с матрицей и, как следствие, на различные механизмы растрескивания матрицы при карбонизации.

3.2.3 Изучение изменений, происходящих со структурой, образцов и с межфазной границей волокно-матрица, в материалах, армированных волокном разного типа, с увеличением температуры обработки

Полученные термообработанные композиты были проанализированы методами РФА и спектроскопии комбинационного рассеяния. На спектрах комбинационного рассеяния (рисунок 74) видно, что вплоть до температуры 600°C в материале не наблюдается хоть сколько-нибудь упорядоченных углеродных структур.

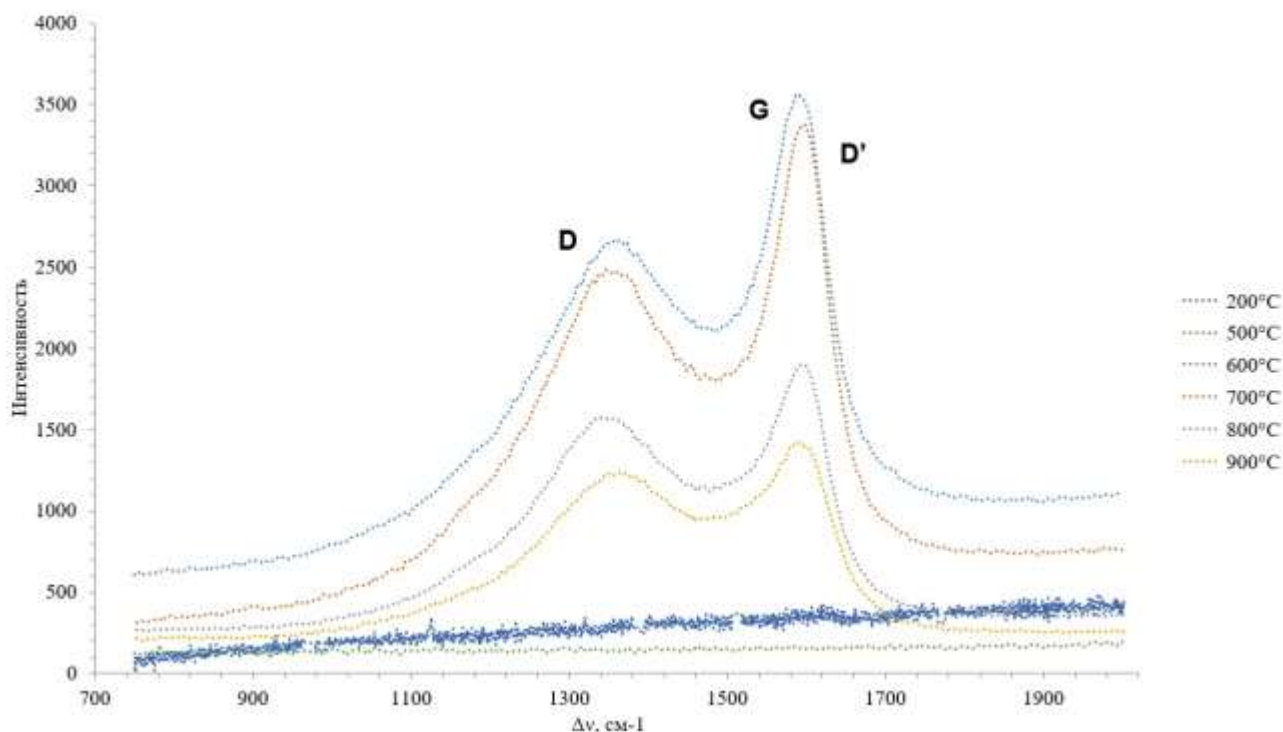


Рисунок 74. Спектры комбинационного рассеяния термообработанных образцов.

Но, начиная с температуры обработки равной 600°C, на спектрах появляются два характерных пика. Появляется D-полоса (disorder) в области $\sim 1350 \text{ см}^{-1}$, которая часто проявляется в поликристаллических образцах графита. Происхождение колебаний этой моды связывают с нарушением симметрии идеального графитового слоя, с sp^2 – гибридизацией атомов углерода за счет конечных размеров кристаллитов, разупорядоченности и разного рода дефектов.

Также появляется пик в области $\sim 1590 \text{ см}^{-1}$, образованный G-полосой (Graphite), которая обусловлена колебаниями атомов углерода в плоскости графенового слоя, то есть тангенциальными колебаниями, и её плечом D', которое свидетельствует о наличии в углеродных слоях кластеров ароматических колец с сильно искаженными деформациями связей и валентных углов. Высокая интенсивность этого пика и её постепенное уменьшение с увеличением температуры обработки говорит о том, что изначально высокий вклад D'-моды снижается, то есть полимерная матрица карбонизируется, превращаясь в аморфный углерод в сочетании с графеновыми слоями.

На дифрактограммах РФА (рисунок 75) также видно, что для образца, обработанного при 400°C наблюдается гало полимерной матрицы (угол $2\theta \sim 18^\circ$), которое исчезает с увеличением температуры обработки, а для образцов, обработанных при более высоких температурах происходит переход полимерной матрицы в аморфный углерод, что подтверждается увеличением интенсивности характерного пика при угле 2θ равном 43° .

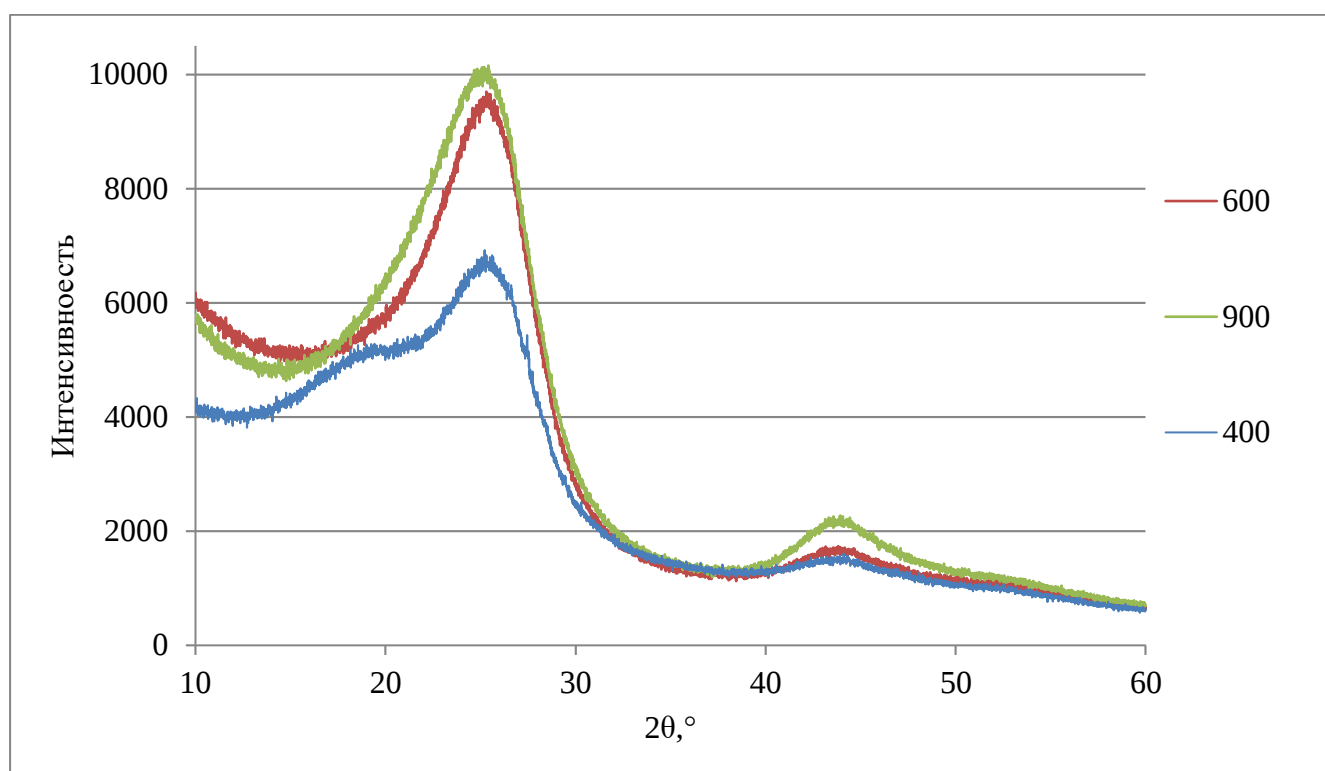


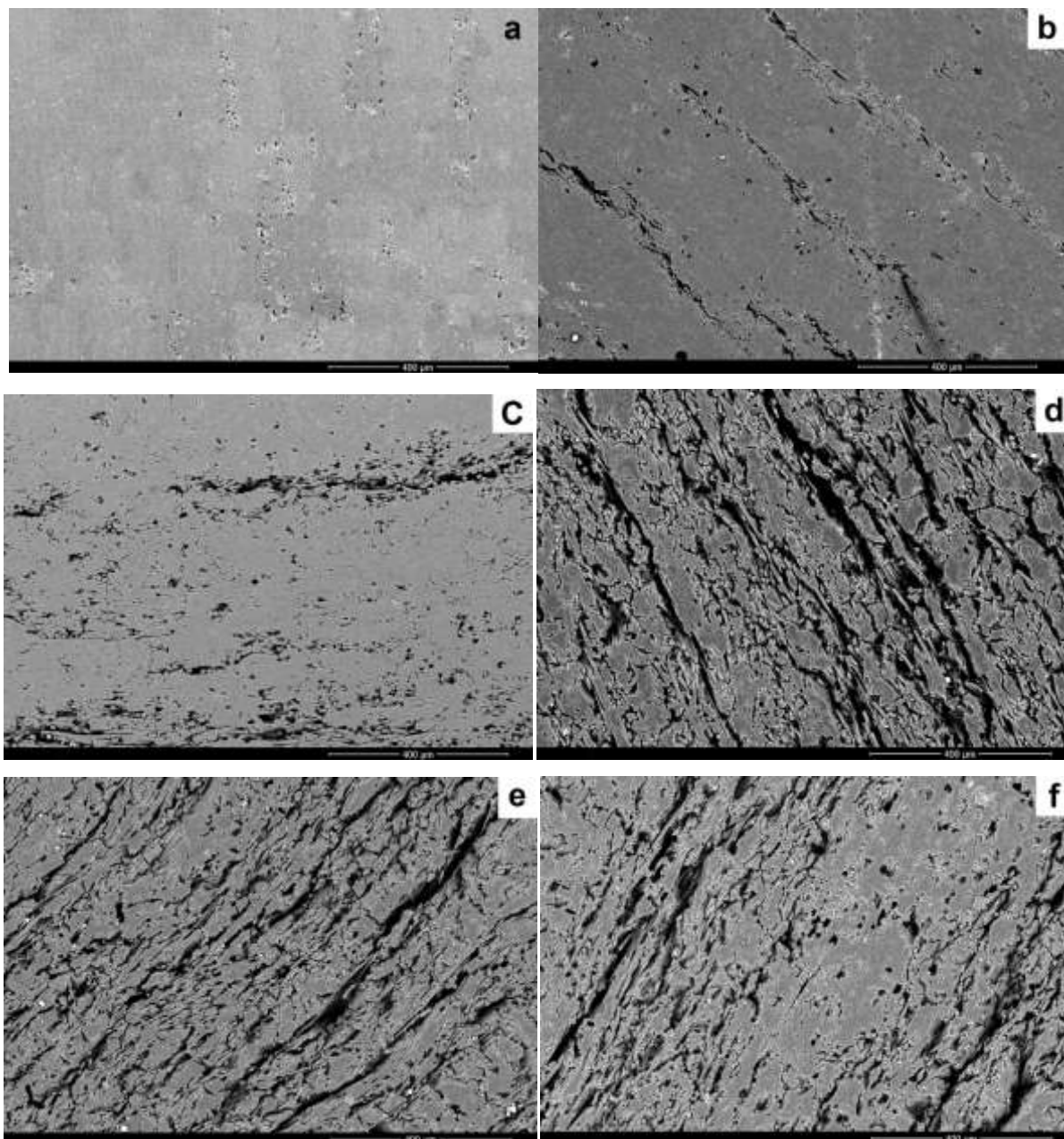
Рисунок 75. Дифрактограммы термообработанных образцов.

Для уточнения выводов, сделанных по результатам исследования пористости и плотности материалов, а также исследования их структуры, было проведено исследование полученных образцов с помощью растрового электронного микроскопа.

Серия снимков шлифованных поверхностей образцов, обработанных при различных температурах, представлена на рисунке 76. Видно, что наиболее значительные изменения морфологии наблюдаются у образца, который подвергли термообработке при 600°C . При этом образцы, обработанные при 700°C и выше, выглядят более плотными и менее растрескавшимися,

что подтверждает высказанное ранее предположение о том, что после 700°C процессы уплотнения матрицы за счет её усадки начинают доминировать над процессами растрескивания.

Эти данные коррелируют с результатами измерений плотности и пористости образцов и с результатами ДТГ. Действительно, наиболее активный выход летучих происходит в интервале температур 500-600°C.



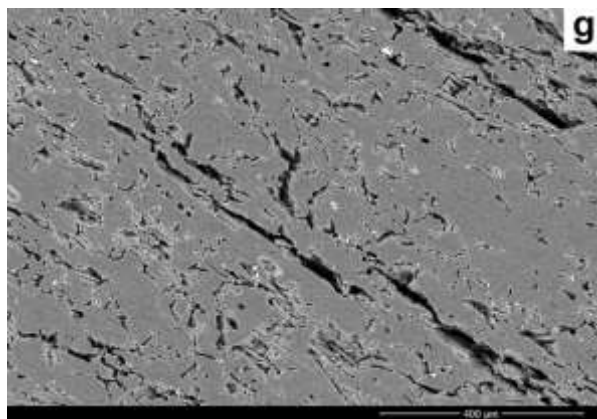
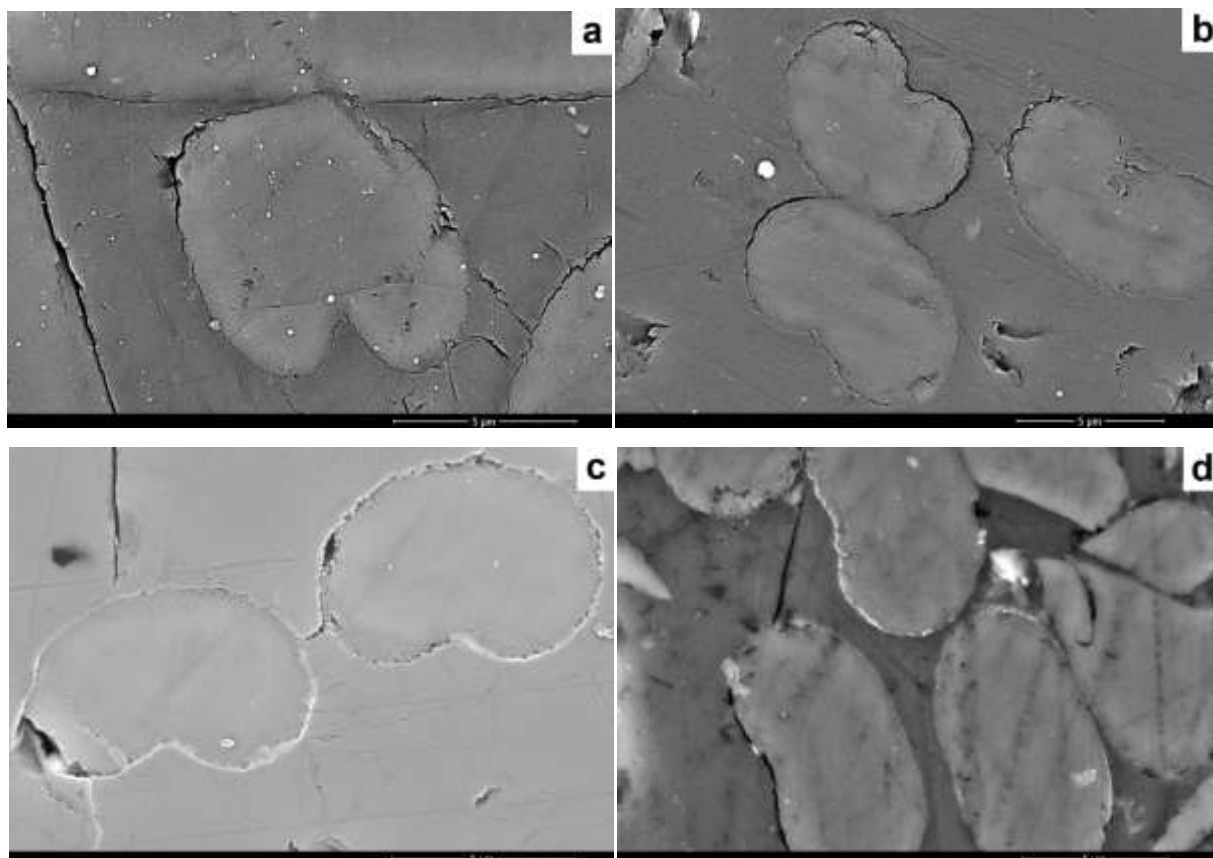


Рисунок 76. Снимки РЭМ шлифованной поверхности образцов, армированных исходным волокном, полученных при следующих температурах обработки: а) 200°C, б) 400°C, с) 500°C, d) 600°C, е) 700°C, f) 800°C, g) 900°C

Наиболее интересным представляется анализ изображений, полученных при больших увеличениях. По снимкам, представленным на рисунке 77 можно говорить о том, что адгезионный контакт между волокном и матрицей у исходных не термообработанных образцов достаточно низкий. На рисунке 77 а,б хорошо видно, что для исходного и обработанного при 400°C образцов волокна частично отслаиваются от матрицы. При этом с увеличением температуры обработки до 800-900°C (рисунок 77 f,g) такого зазора не наблюдается, что подтверждает предположение о том, что при этих температурах происходит усадка и уплотнение матрицы.



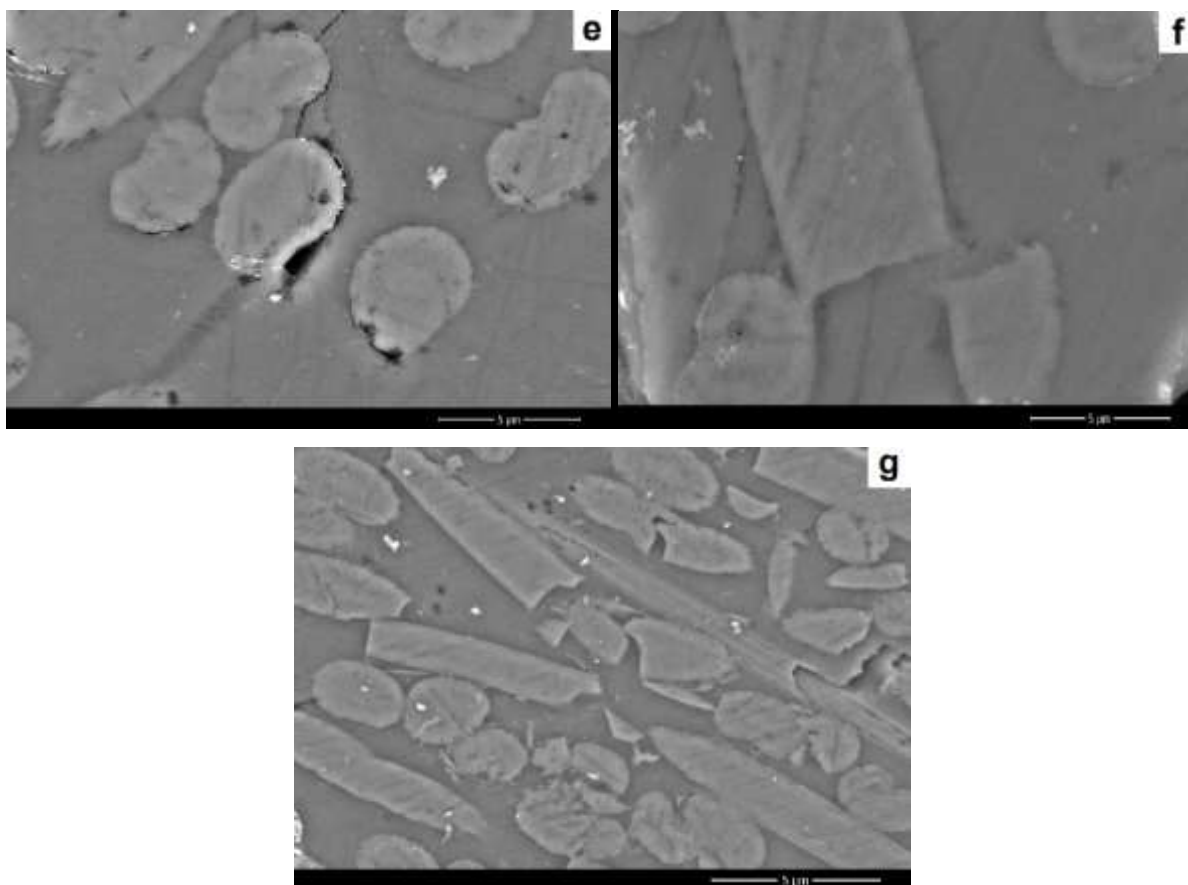


Рисунок 77. Снимки РЭМ шлифованной поверхности образцов, армированных исходным волокном, полученных при следующих температурах обработки: а) 200 °С, б) 400 °С, в) 500 °С, д) 600 °С, е) 700 °С, ф) 800 °С, г) 900 °С

Можно сказать, что волокно по мере карбонизации композиционного материала обжимается матрицей. При этом, из представленных изображений следует, что основное разрушение матрицы происходит в ее объеме, а не по границе волокно-матрица. Наблюдается лишь небольшое количество отслоений матрицы от волокна для термообработанных образцов. Таким образом разрушения вызваны выделением летучих при пиролизе фенол-формальдегидной смолы и усадками самой матрицы.

По всей видимости недостаточный адгезионный контакт между волокном и матрицей в исходных композитах в данном случае играет положительную роль. Так чистая матрица при карбонизации способна сокращаться во всех направлениях одновременно, в той или иной степени сохраняя свою непрерывность.

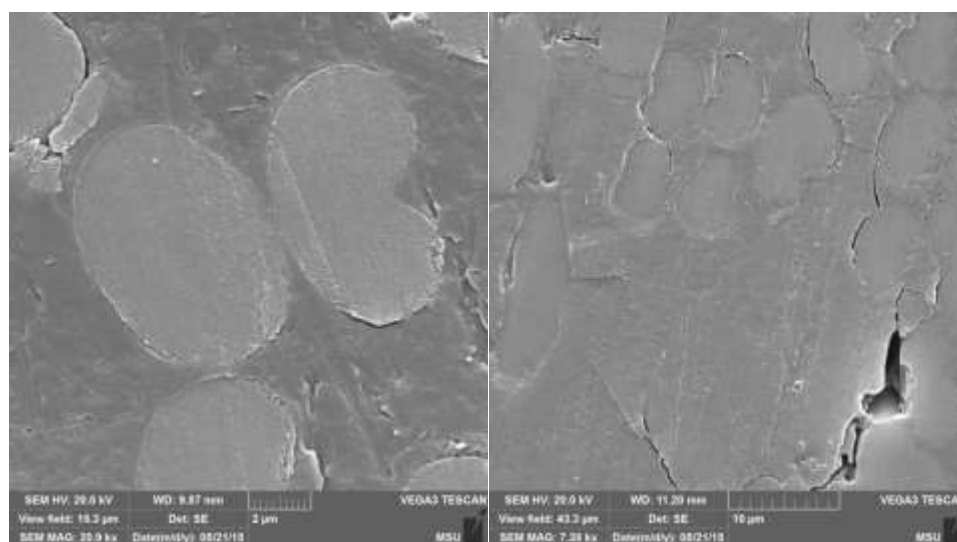
В композиционном материале все иначе. Часть матрицы приходится на границу раздела волокно-матрица и при сокращении может относительно свободно изменять размеры лишь в направлении перпендикулярном волокну, так как при достаточно прочной связи с волокном оно не позволяет матрице сокращаться в направлении вдоль границы раздела. Таким образом,

волокно, имеющее высокую прочность и не позволяющее матрице свободно сокращаться, приводит к появлению значительного количества дефектов.

При этом волокна выступают как ядра жесткости, система разрушается на «зерна», состоящие из скрепленных между собой волокон. В случае, когда волокно недостаточно хорошо контактирует с матрицей, у нее появляется возможность свободно сокращаться и вдоль волокон. При этом сокращается количество дефектов, образующихся при карбонизации материала. В дальнейшем с ростом температуры обработки матрица обжимает волокна за счет усадок и их прочностные характеристики реализуются в полной мере.

Для того, чтобы проверить высказанные предположения, была подготовлена серия образцов, армированных волокном, термообработанным при 2200°C. Такое волокно имеет более развитую поверхность и должно иметь лучший адгезионный контакт с матрицей. Соответственно, согласно высказанным предположениям, материал, армированный термообработанным волокном, при термообработке должен разрушаться в большей степени и по иному механизму.

На рисунке 78 представлены снимки РЭМ шлифов образцов, полученных на волокне, термообработанном при 2200°C. На представленных снимках крупным планом представлена межфазная граница между волокнами и матрицей.



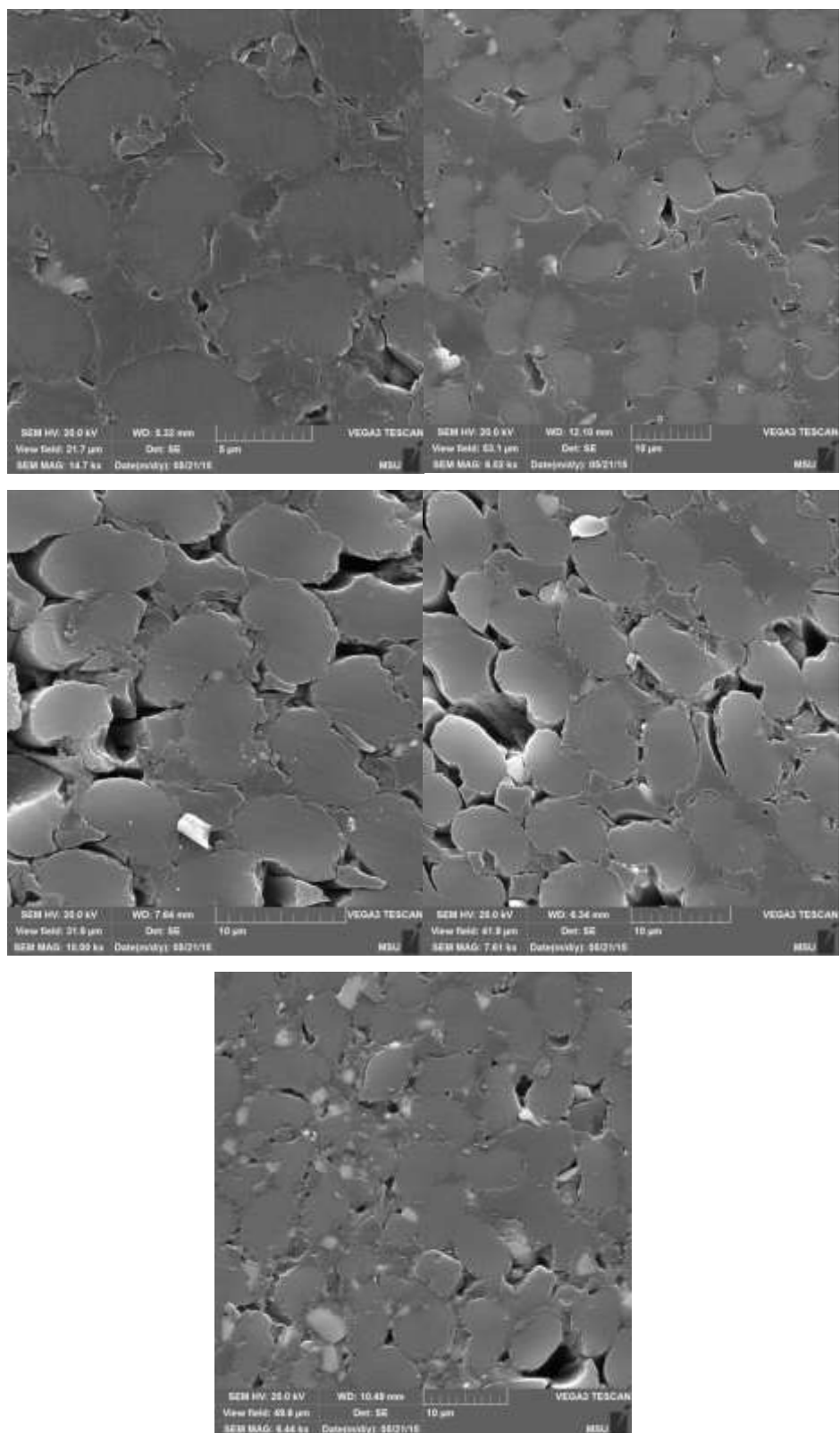


Рисунок 78. Снимки РЭМ шлифованной поверхности образцов, армированных волокном, обработанным при 2200 °С, полученных при следующих температурах обработки: а) 200 °С, б) 400 °С, в) 500 °С, г) 600 °С, д) 700 °С, е) 800 °С, ж) 900 °С

Видно, что в исходном образце (рисунок 78а) отслоений волокна от матрицы не наблюдается, то есть адгезионный контакт между волокном и матрицей действительно лучше, чем для материала, армированного нетермообработанным волокном. Это приводит к тому, что

уже на начальном этапе термообработки при температуре 400°C (рисунок 78b) происходит растрескивание по границам волокно-матрица, вызванное усадками матрицы и напряжениями, возникающими при этом на границе раздела. Термообработка при температурах 500-600°C (рисунок 78 c,d) ведет к дальнейшему растрескиванию материала по границам волокно-матрица. Вдоль волокон начинают выходить летучие, образующиеся в ходе пиролиза матрицы, в результате чего трещины между волокнами и матрицей увеличиваются, превращаясь в крупные поры.

Термообработка при температурах 700-800°C (рисунок 78 e,f) приводит к тому, что матрица оказывается практически полностью отделенной от волокон, усаживаясь между ними, материал становится крайне пористый. Очевидно, что прочностные характеристики волокон в таком материале не реализуются. Однако, обработка при 900°C (рисунок 78g) все же приводит к общей усадке композита, в результате чего волокна частично зажимаются матрицей.

Тем не менее хорошо заметно, что материал выглядит существенно хуже, чем материал, полученный на исходном волокне. Таким образом полученные результаты подтверждают высказанное ранее предположение о том, что чрезмерно прочный адгезионный контакт в заготовке углерод-углеродного материала не желателен.

Очевидно, что перечисленные выше отличия между материалами, армированными различными типами волокна, будут существенно влиять на механические характеристики материалов. Наиболее заметное влияние должен будет оказывать характер адгезионного взаимодействия между волокном и матрицей. Этот параметр будет определять характер разрушения образцов. В следующей главе мы рассмотрели то, как именно влияет тип армирующего волокна на механические характеристики и характер разрушения композитов при их переходе от полимерного типа к углерод-углеродному.

3.2.4 Выводы

Наиболее существенные превращения матрица композиционного материала на основе фенол-формальдегидной смолы при карбонизации претерпевает в интервале температур 500-700°C. В этом интервале одновременно идут процессы выделения летучих, выделяющихся при пиролизе матрицы, растрескивания матрицы, вызванного усадками в ней, в том числе её отслоения от волокон. Термообработка при более высоких температурах приводит к уплотнению материала за счет перехода от полимерной матрицы к углеродной, в результате чего снижается его пористость, волокна обжимаются матрицей, в результате чего прочность материала возрастает. Чрезмерная адгезия в исходной заготовке приводит к более сильному

растрескиванию в ходе усадок матрицы, вызванных термообработкой. Меньшая адгезия на начальном этапе позволяет матрице усаживаться вдоль оси волокон, не разрушаясь. При этом в конечном итоге на финальных стадиях карбонизации матрица обжимает волокна и их прочность должна реализовываться полностью.

3.3 Механические характеристики и характер разрушения углерод-углеродных композитов

Углерод-углеродные композиты могут эксплуатироваться при комнатной температуре, при повышенных температурах и при высоких температурах. Как отмечалось ранее, главной задачей работы было не только изучение физико-химических процессов, происходящих с волокном и матрицей в заготовках материалов для получения С-С композитов с определенными свойствами, но и изучение физико-химических превращений в разработанных композитах при повышенных температурах и того, как меняются прочностные характеристики композитов в связи с высокотемпературными превращениями в волокне и матрице.

При повышенных температурах изменения происходят как в волокне, так и в матрице углерод-углеродных композитов.

Для понимания того, как изменения в волокне и в матрице могут повлиять на прочностные характеристики и на характер разрушения углерод-углеродных композитов, были изучены механические свойства и деформационные зависимости в исходных композитах (после термопластичного прессования не подвергаемых никаким термообработкам), армированным исходными высокопрочными углеродными волокнами и в них же после термообработки при 400, 500, 600, 700, 800 и 900°C.

Также аналогичные исследования были проведены для заготовок углерод-углеродных композитов, армированных волокнами с температурой обработки 2200°C и 2400°C, исходных и термообработанных при 400, 500, 600, 700, 800 и 900°C.

3.3.1 Влияние термической обработки на прочность и характер разрушения композитов, армированных исходным волокном

В ходе работы была изучена зависимость прочности на изгиб модельных образцов в зависимости от температуры обработки. На диаграмме (рисунок 79) показано относительное изменение прочности и модуля упругости образцов, армированных исходным волокном, в

зависимости от температуры пиролиза. Прочность исходного, нетермообработанного образца составила 138 МПа. Наблюдаемое резкое падение прочности обусловлено тем, что при карбонизации происходит разрушение полимерной структуры матрицы и её усадка, которая приводит к возникновению различных дефектов и пористости, описанных выше. В нескольких работах с процессом карбонизации связывают ослабление адгезионной связи волокно-матрица [33, 57], что приводило бы к крайне малой утилизации прочности волокон.

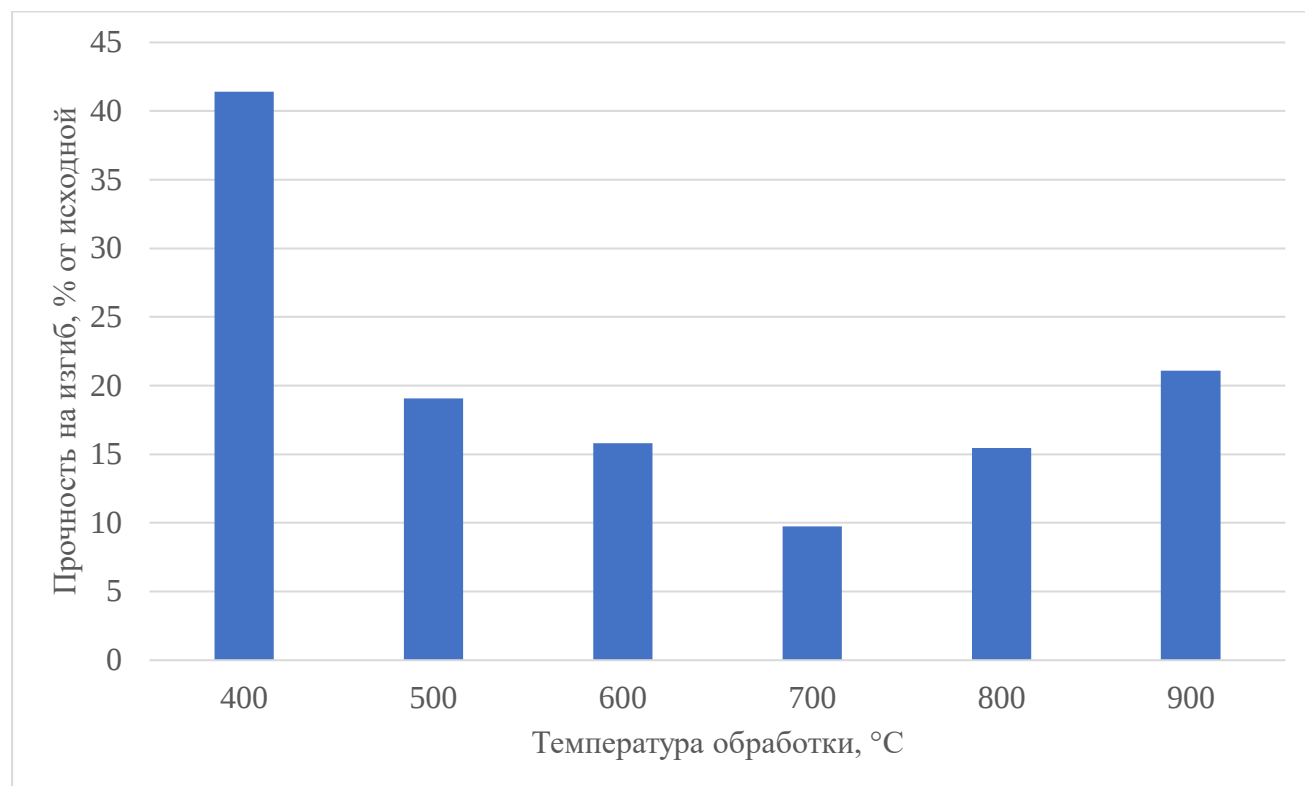


Рисунок 79. Зависимость значений прочности на изгиб от температуры обработки образцов

Подобный эффект наблюдается и в приведенных выше исследованиях структуры композитов. Изначально хороший адгезионный контакт между волокном и матрицей приводит к возникновению напряжений в матрице при её карбонизации, в результате чего происходит растрескивание матрицы и отслоение от неё волокон, в результате чего растет показатель их критической длины. В случае композиционных материалов на основе коротких волокон это позволяет удовлетворительно объяснить экспериментальные данные, так как, если критическая длина превышает фактическую длину волокон, то они перестают выполнять армирующую функцию.

Однако, с ростом температуры обработки заготовок происходит незначительное упрочнение материала. По всей видимости это вызвано уплотнением матрицы, в результате чего растет её собственная прочность [52], а волокна оказываются зажаты матрицей, в результате чего их прочностные характеристики вновь реализуются.

Для лучшего понимания характера изменений прочностных характеристик, происходящих с заготовками композиционного материала, были построены кривые напряжение-деформация для полученных образцов. На рисунке 80 приведены характерные кривые для различных температур обработки материала.

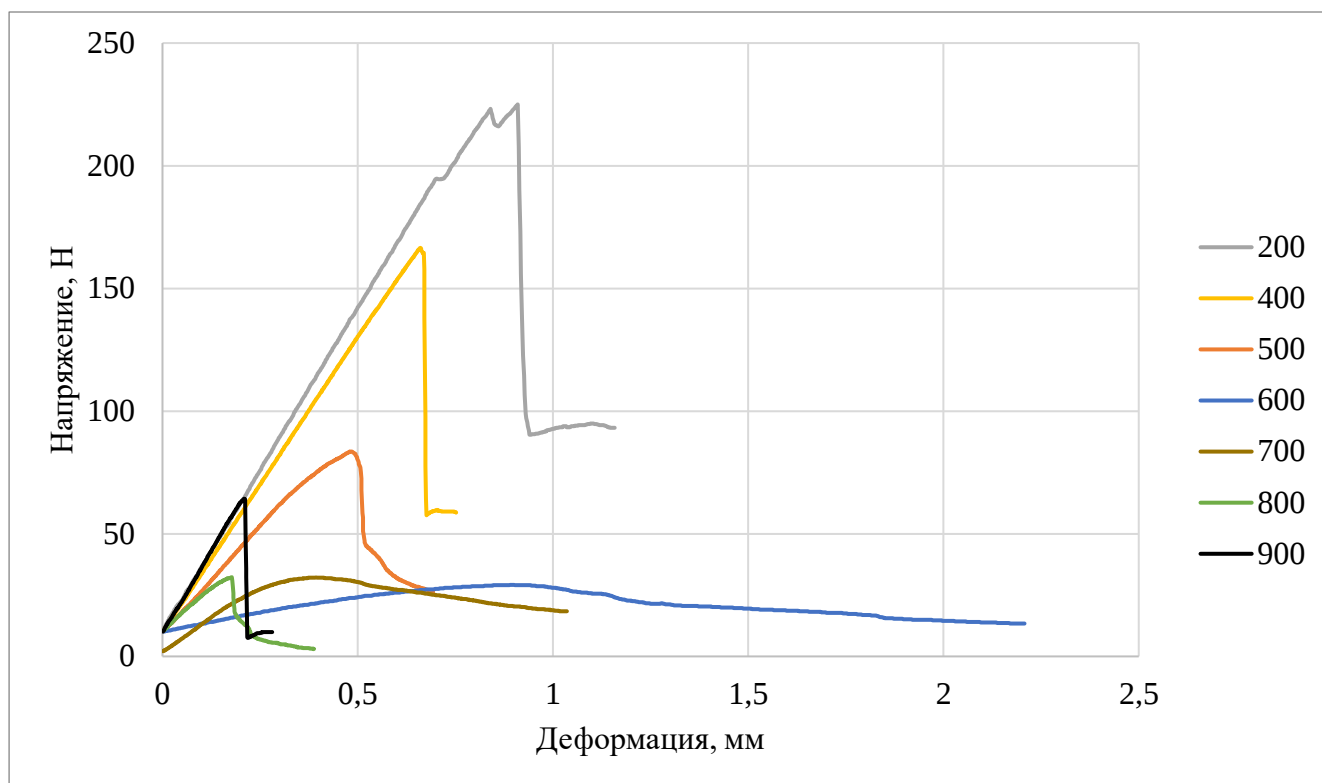


Рисунок 80. Кривые напряжение-деформация для образцов, армированных исходным волокном, обработанных при различных температурах

В нетермообработанных композитах, армированных исходным волокном, кривая напряжение-деформация ровная, без отклонений, соблюдается линейная механика напряжения. Волокно хорошо удлиняется, а матрица из фенолформальдегидной смолы сплошная и неповрежденная, поэтому прочность композита высокая, кривая «напряжение-деформация» ровная, без отклонений. Композит, армированный исходным волокном - это истинно упругий композит. Иногда на кривых «напряжение-деформация» появляются небольшие ступеньки, что говорит о вырыве волокна из полимерной матрицы без разрушения матрицы. Разрушение носит ярко выраженный упруго-хрупкий характер, что объясняется отсутствием пор в матрице и хорошей адгезией матрицы к волокну.

Аналогичные по форме кривые демонстрируют образцы, обработанные при 400-500°C, падает лишь напряжение, необходимое для разрушения образца. Это говорит о том, что при таких температурах композит все еще сохраняет свою структуру и остается упругим, однако его матрица начинает пиролizоваться и терять становится пористой и хрупкой, хоть пор еще не очень много.

Разрушение композита определяется адгезией волокна к матрице, в определенные моменты волокна выдергиваются из матрицы (с образованием ступенек на кривых «напряжение-деформация»), однако характер разрушения остается упругим [103].

При термообработке заготовок композита при 600°C матрица становится еще более пористой, прочностные характеристики композита мало отличаются от прочностных характеристик при 500°C, однако характер кривых «деформация-напряжение» принципиально меняется. Ступенек на кривых уже нет, разрушение имеет пластичный характер, вероятно волокно, сохраняющие большие прочностные характеристики, начинает прорезать пористую непрочную матрицу с последующим появлением магистральных трещин.

Аналогичные кривые получены и для образцов, обработанных при 700°C

При термообработке исходного композита при 800°C матрица материала уже представлена коксом, но пористость матрицы составляет 50-60%. Пористая и малопрочная матрица, состоящая из кокса, приобретает некоторую жесткость, волокна начинают обжиматься матрицей. Прочностные характеристики, в целом, не меняются, но в связи с тем, что матрица стала более жесткой, а прочность волокон вновь реализуется механизм разрушения материала меняется на смешанный. Появляются ступеньки вырыва волокна из матрицы, хоть в верхней части зависимость напряжение-деформация скорее пластичная.

При термообработке исходного композита при 900°C матрица материала еще больше уплотняется, её пористость снижается, а волокна оказываются ещё сильнее зажаты в матрице. Это приводит к тому, что характер кривых напряжение-деформация вновь меняется на упругий, а прочностные характеристики вырастают.

Можно заключить, что локализация напряжений после единичного вырыва приводит к перераспределению напряжений на другие волокна (а также к разрушению матрицы, и зависимость «напряжение-деформация» становится нелинейной. Ниспадающий участок кривой «напряжение-деформация» означает потерю несущей способности композита и связан с повышением подвижности ансамбля «волокно-матрица» и с множественным выдергиванием волокон из матрицы.

На основании анализа кривых «напряжение-деформация» можно сделать вывод, что при изменениях в матрице начинает меняться механизм деформации композитов. При 400 и 500°C упругое волокно даже в охрупчивающейся матрице обеспечивает упругий характер разрушения.

В интервале 600-700°C характер разрушения меняется на пластический.

В интервале 800-900°C характер разрушения становится сначала смешанным, а затем вновь становится упругим.

Для проверки высказанных предположений был проведен анализ снимков РЭМ изломов образцов, обработанных при различных температурах. Одним из ключевых факторов,

приводящих к резкому снижению механических свойств, является нарушение непрерывности матрицы. Как известно, роль матрицы сводится к передаче и распределению напряжения в армирующем наполнителе. Утрачивая свойство непрерывности в объеме образца, матрица перестает эффективно выполнять свои функции. Напряжения локализуются, вызывают локальные разрушения, тем самым инициируя рост трещины в материале. Также сильное разрушение матрицы в процессе карбонизации композиционного материала не позволяет утверждать, что повышение прочности чистой фенолформальдегидной смолы в процессе карбонизации приводит к повышению прочности композиционного материала.

На рисунке 81 представлены РЭМ снимки изломов различных образцов.

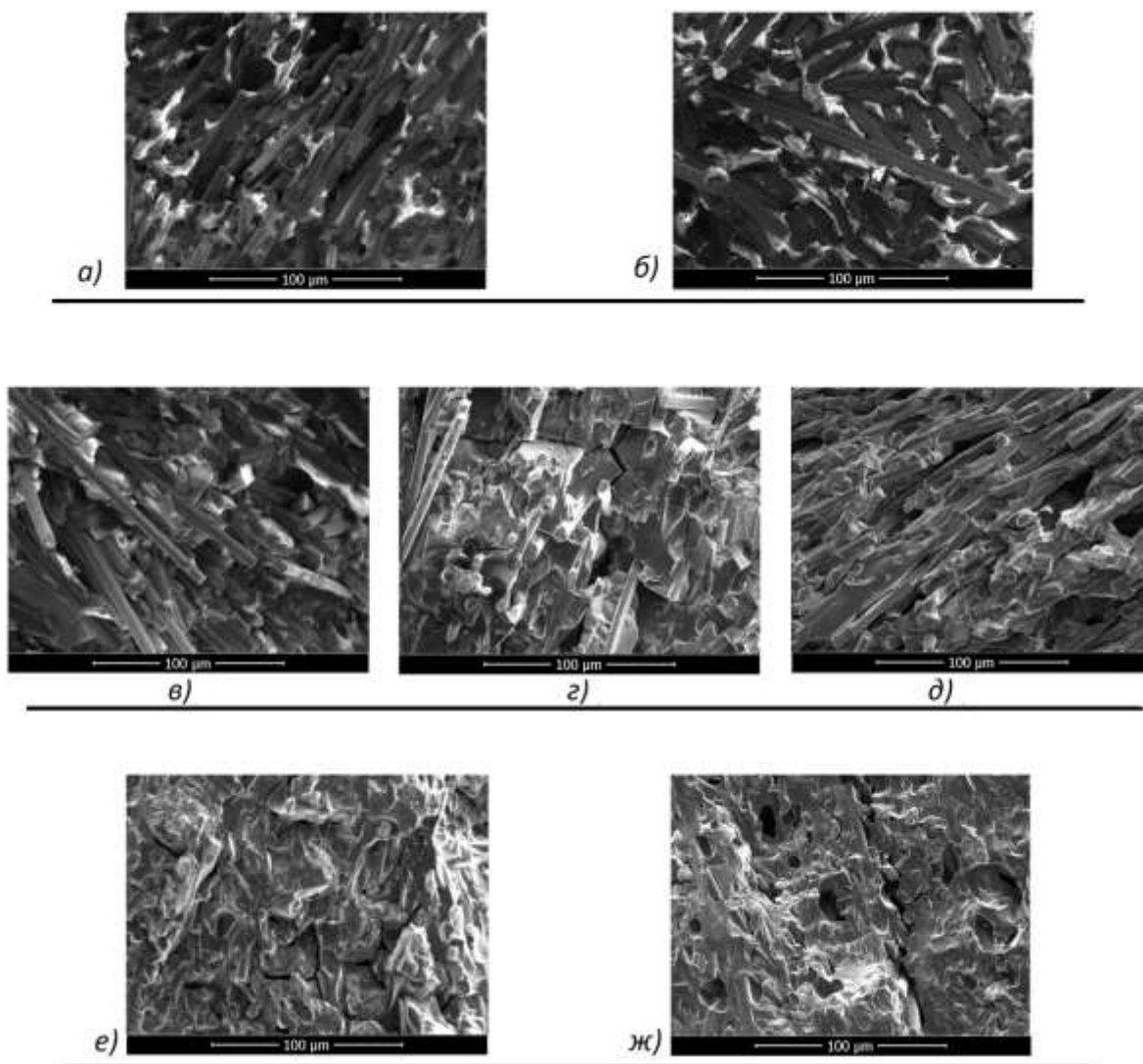


Рисунок 81. РЭМ снимки изломов образцов полученных при следующих температурах обработки: а) 200°С, б) 400°С, в) 500°С, г) 600°С, д) 700°С, е) 800°С, ж) 900°С

Судя по полученным изображениям, переходной температурой является 600°С, что коррелирует с результатами измерений прочностных характеристик и характером деформационных кривых. У образцов, полученных при более низкой температуре, достаточно большое количество волокон вытягивается из матрицы. Начиная с 600°С, волокна с гораздо

меньшей вероятностью вытягиваются из матрицы, при изломе разрушается слой матрицы вблизи волокна, но не межфазная граница. В различных областях места излома при этом можно обнаружить, как происходит послойное разрушение материала. Выдергиваются не отдельные волокна, а целые слои и пучки волокон, скрепленные матрицей. При этом сдвиговое напряжение разрушает часть матрицы, скрепляющей слои, волокна при этом остаются покрытыми матрицей (рисунок 82).

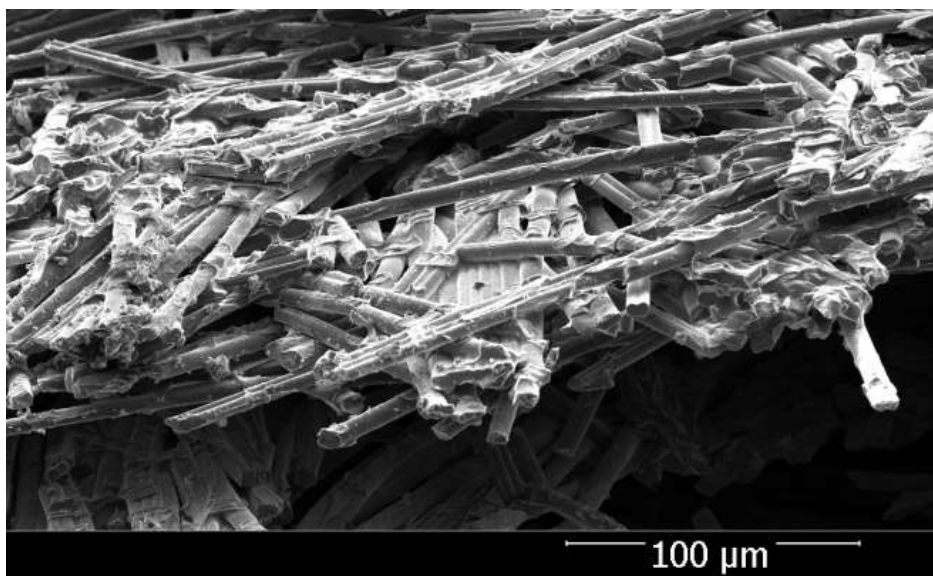


Рисунок 82. РЭМ снимок излома образца с температурой обработки 700 °С. Участок с послойным разрушением

С помощью РЭМ также были исследованы поверхности волокон, которые видны на изломах. Об увеличении силы взаимодействия волокна с матрицей в процессе карбонизации говорят несколько факторов. Во-первых, уменьшается длина, на которую вытягиваются волокна при разрушении, во-вторых, на рисунке 83 хорошо видно, что в образцах, полученных обработкой при 400°C и 500°C, фрагменты волокон не покрыты слоем матрицы и вытягиваются из нее, то, например, при 700°C волокна покрыты слоем смолы, что согласуется с гипотезой о том, что разрушение уже не происходит по межфазной границе, а сосредотачивается в матрице.

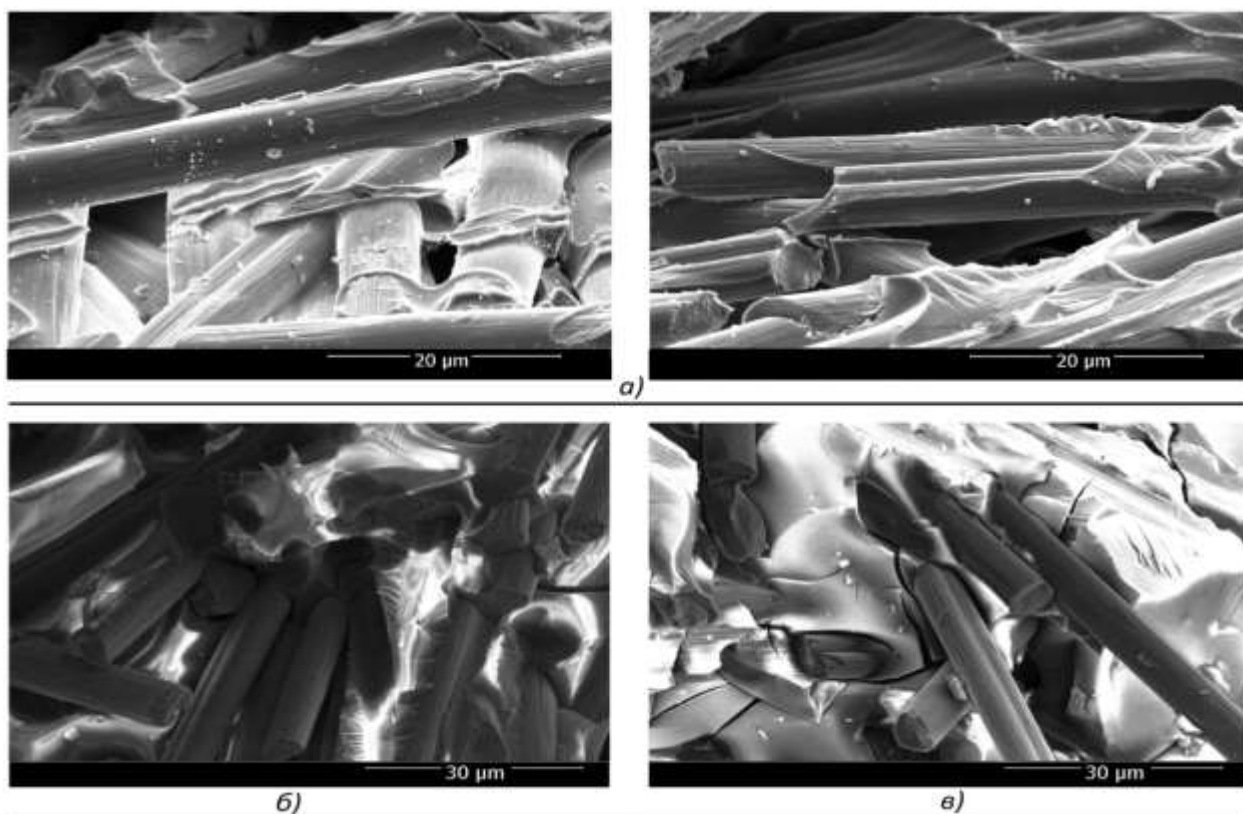


Рисунок 83. РЭМ снимки выступающих волокон на изломах образцов полученных при различных температурах: а) 700°C, б) 400°C, в) 500°C.

3.3.2 Влияние термической обработки на прочность и характер разрушения композитов, армированных волокном, термообработанным при 2200 и 2400°C

Были проанализированы механические характеристики образцов на основе частично графитированных волокон. Смысл данного эксперимента заключался в том, что за счет более развитой поверхности термообработанные волокна должны иметь лучшую адгезию к матрице, соответственно, если предположение о том, что чрезмерная адгезия к матрице в заготовке углерод-углеродного композита верно, при карбонизации такие заготовки должны обладать худшими механическими характеристиками, чем заготовки на исходном волокне. Были проведены механические испытания полученных образцов. На рисунке 84 представлены значения прочности образцов, термообработанных при 400-900°C в процентах относительно значения для нетермообработанных образцов, которое составило 105 МПа.

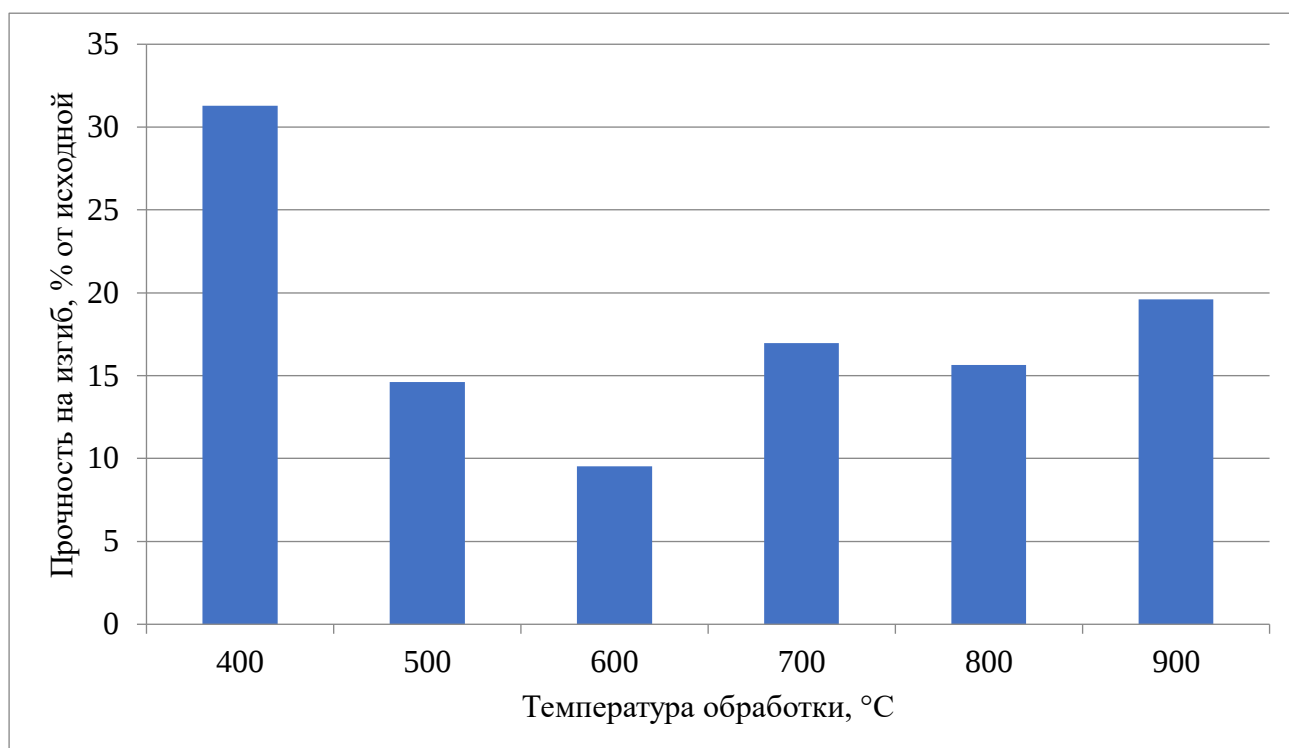


Рисунок 84. Зависимость значений прочности на изгиб от температуры обработки образцов, армированных волокном, термообработанным при 2200°C

Характер полученной зависимости практически не отличается от результатов, полученных для заготовок, армированных исходным нетермообработанным волокном. Аналогичная зависимость была получена для заготовок, армированных волокном, термообработанным при 2400°C (рисунок 85). Прочность исходных нетермообработанных заготовок составила 88 МПа.

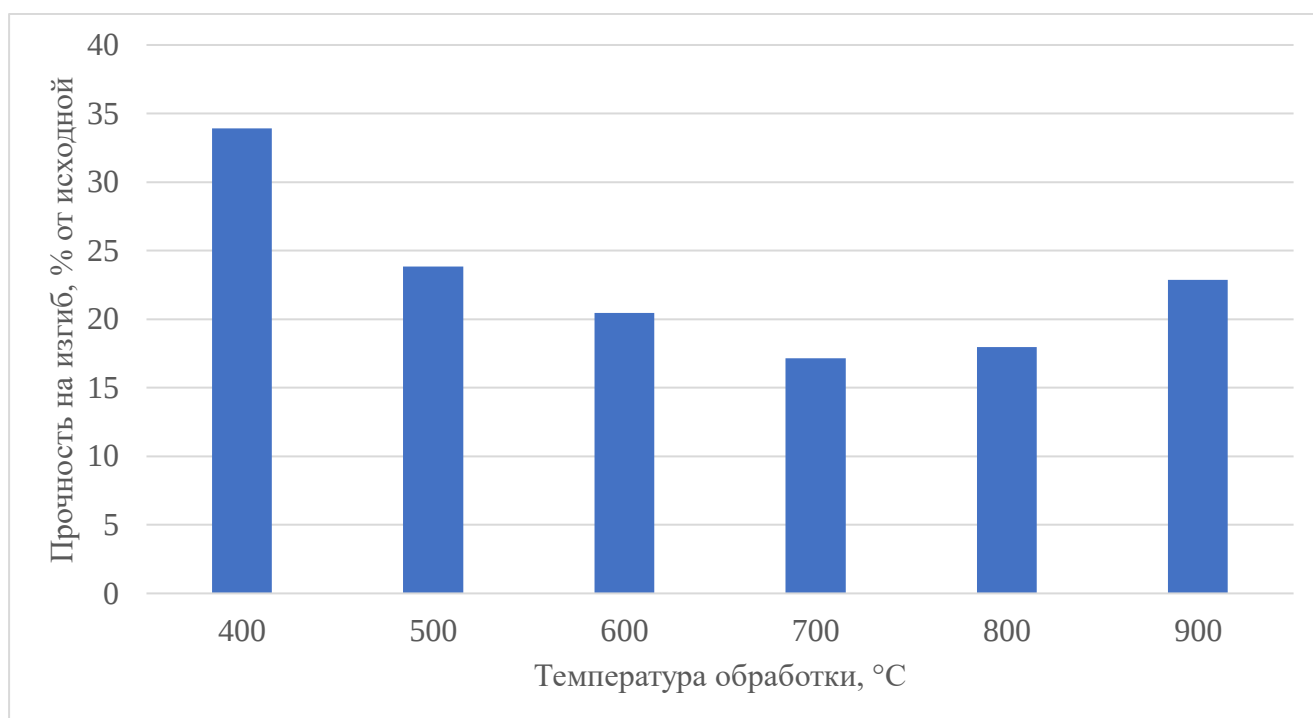


Рисунок 85. Зависимость значений прочности на изгиб от температуры обработки образцов, армированных волокном, термообработанным при 2400°C

Приведенные зависимости подтверждают ранее высказанное предположение, что изначально плотная и прочная матрица композита при увеличении температуры обработки вплоть до 600-700°C становится пористой и охрупчивается. Прочностные характеристики материала существенно снижаются. Однако, при температурах обработки свыше 700°C происходит упрочнение материала, которое вызвано уплотнением матрицы. Матрица становится более жесткой, а отслоившиеся на ранних этапах карбонизации волокна, оказываются вновь обжаты матрицей и их армирующая функция вновь реализуется.

Для более полного понимания отличий механических характеристик между композитами, армированными исходным волокном и частично графитированными волокнами были проанализированы деформационные кривые образцов, армированных частично графитированным волокном. На рисунке 86 приведены такие кривые для исходного и термообработанных при различных температурах образцов, армированных частично графитированным при 2200°C волокном.

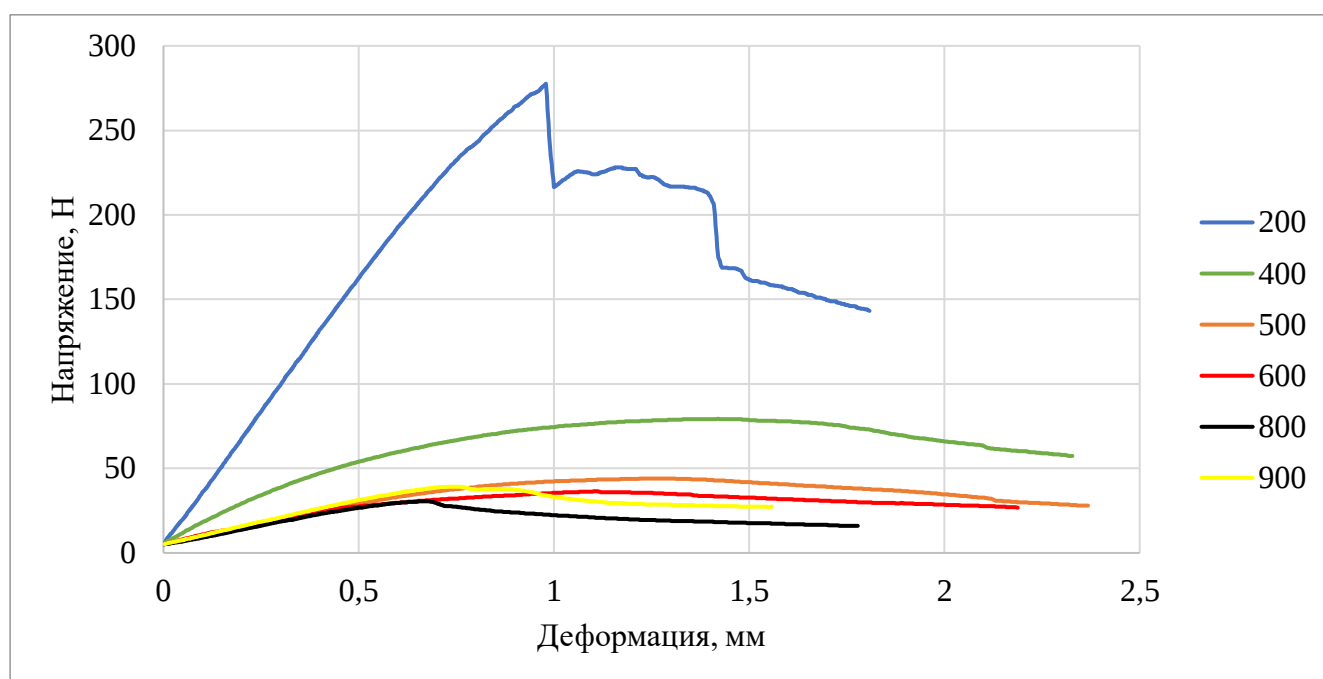


Рисунок 86. Кривые напряжение-деформация для образцов, армированных частично графитированным при 2200°C волокном, обработанных при различных температурах

Для нетермообработанного образца на участке линейного деформирования под действием сдвиговых напряжений происходят единичные вырывы волокон. Локализация напряжений после единичного вырыва приводит к перераспределению напряжений на другие волокна (а также к разрушению матрицы, и зависимость «напряжение-деформация» становится нелинейной. Ниспадающий участок кривой «напряжение-деформация» означает потерю несущей способности композита и связан с повышением подвижности ансамбля «волокно-матрица» и с множественным выдергиванием волокон из матрицы. При этом композит, армированный таким волокном разрушается не сразу, а постепенно, по сравнению с композитом, армированным

исходным волокном, что вызвано лучшей адгезией волокон к матрице за счет более развитой поверхности термообработанных волокон.

Однако уже на ранних стадиях карбонизации заготовок, начиная с температуры 400°C, механизм разрушения материала меняется на пластичный и остается таким вплоть до максимальной температуры обработки. По всей видимости это вызвано тем, что чрезмерная адгезия волокна к матрице приводит к образованию напряжений в материале уже в самом начале пиролиза, что приводит к растрескиванию матрицы и её разрушению. Количество трещин настолько велико, что уплотнение матрицы при более высоких температурах обработки не позволяет волокнам вновь обжаться матрицей и эффективно выполнять свою армирующую функцию.

На рисунке 87 приведены деформационные кривые для исходного и термообработанных при различных температурах образцов, армированных частично графитированным при 2400°C волокном.

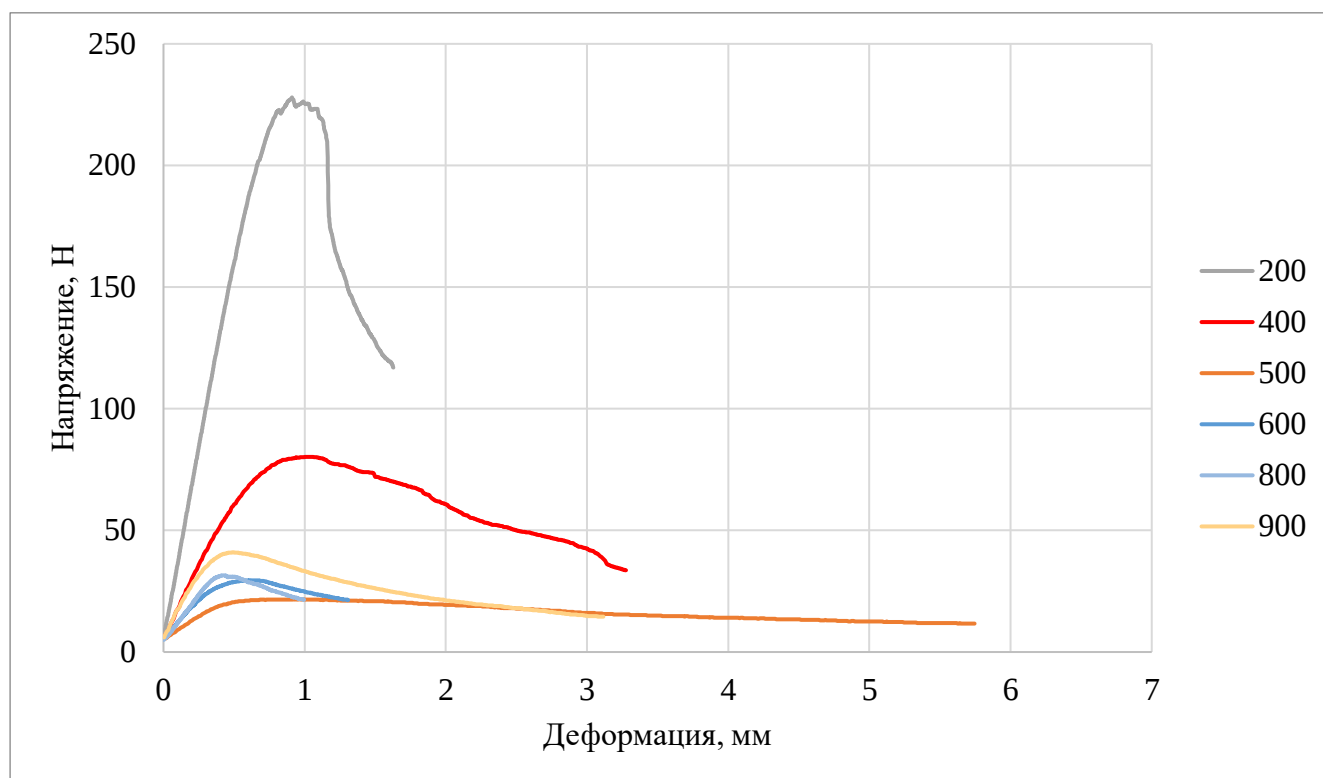


Рисунок 87. Кривые напряжение-деформация для образцов, армированных частично графитированным при 2400°C волокном, обработанных при различных температурах

Для нетермообработанного образца деформационная кривая соответствует смешанному упруго-пластичному типу разрушения. При максимальной нагрузке хорошо видны ступеньки, соответствующие вырыву волокон из матрицы. В отличие от образца, армированного волокнами, частично графитированными при 2200°C, разрушение образца происходит более резко, но не так, как для образца, армированного исходными волокнами.

После обработки при 400°C прочность образцов снижается, однако механизм разрушения ещё соответствует тому, что можно наблюдать для исходной заготовки. Обработка же при 500°C приводит к резкому снижению прочности и изменению механизма разрушения на пластичный. Матрица композита разрушается вследствие чрезмерно прочного адгезионного контакта между волокном и матрицей, волокна перестают выполнять свою армирующую функцию.

Однако, уже начиная с 600°C кривые деформации начинают видоизменяться и снова демонстрируют переход механизма разрушения от пластичного к смешанному. Здесь мы вновь наблюдаем уплотнение матрицы, которое приводит к её упрочнению и обжатию армирующих волокон.

Если сравнивать композиты, армированные волокнами, частично графитированными при 2200 и 2400°C, можно отметить, что в материале, армированном волокном, обработанным при 2400°C, не происходит такого критичного разрушения структуры материала на всех стадиях, как в материале с волокном, обработанным при 2200°C. По всей видимости это вызвано тем, что волокна, обработанные при 2400°C, заметно уступают в прочности волокнам, обработанным при 2200°C и, разрушаясь, позволяют релаксировать усадкам, возникающим в материале при его карбонизации.

Для наглядности в таблице 10 приведены данные по прочности термообработанных при различных температурах композитов, армированных разными волокнами.

Таблица 10. Прочность на изгиб композитов, армированных различными типами волокна

Температура обработки, °C	Исходное	2200°C	2400°C
400	57	33	30
500	26	15	21
600	22	10	18
700	14	18	15
800	21	16	16
900	29	21	20

Хорошо заметно, что для композита на исходном волокне значения прочности практически для всех температур обработки выше, чем для образцов, армированных частично графитированными волокнами. При этом значения для композитов, армированных частично графитированными волокнами с разной температурой обработки, сопоставимы. Это косвенно подтверждает предположение о том, что чрезмерная адгезия волокна к матрице в заготовках углерод-углеродных композиционных материалов нежелательна.

На рисунке 88 приведена сравнительная диаграмма для механических характеристик композитов, армированных исходным и частично графитированным при 2400°C волокнами.

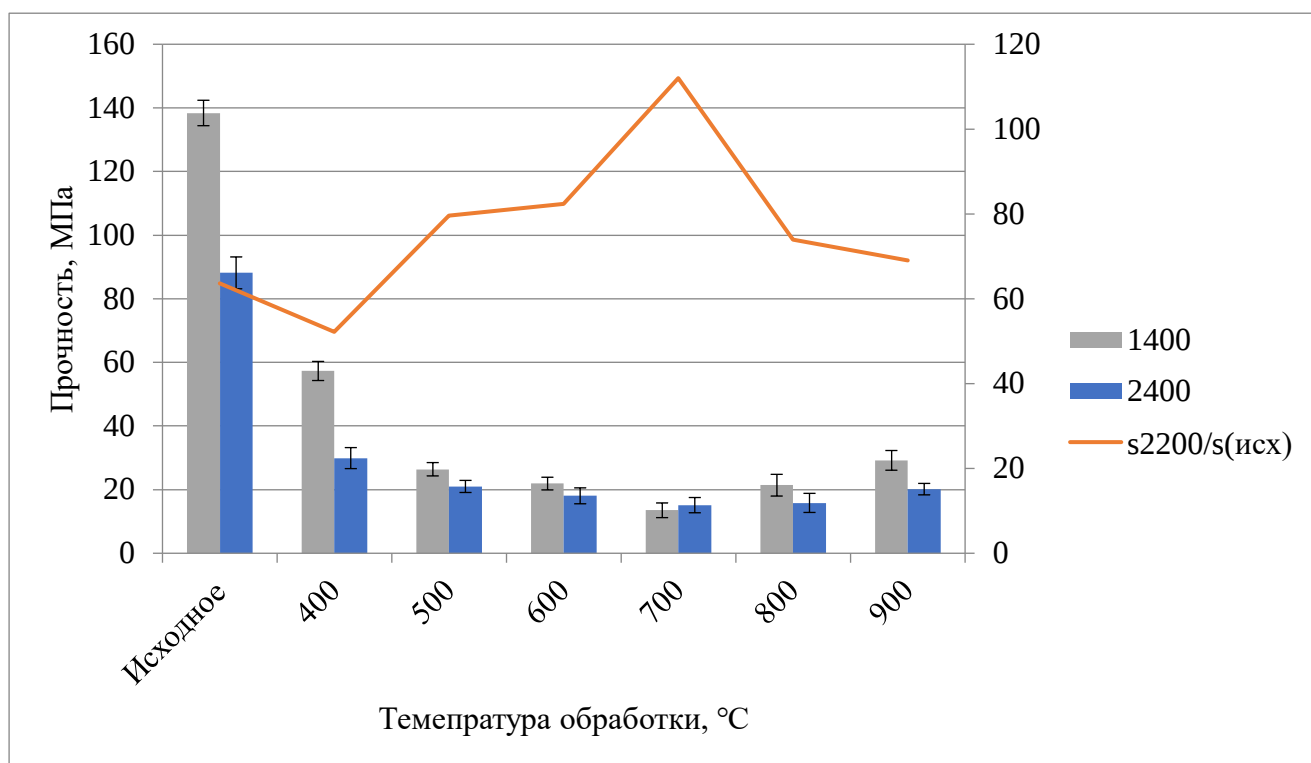


Рисунок 88. Сравнение прочностных характеристик композитов на исходном и частично графитированном при 2400°C волокнах и график их изменений

На приведенной диаграмме хорошо видно, что зависимости прочности от температуры исследованных образцов практически идентичны. Прочность композитов, армированных исходным волокном, выше на всех стадиях карбонизации. Однако, при температуре 700°C прочность материала, армированного частично графитированным волокном, выше. Именно в районе этих температур начинается уплотнение матрицы и обжиге ей армирующего каркаса, поэтому данный феномен может быть вызван тем, что более шероховатые термообработанные волокна раньше зажимаются матрицей и их армирующая функция начинает реализовываться.

3.3.3 Выводы

В исходных композитах кривая напряжение-деформация ровная, без отклонений. При термообработке исходного композита при 500°C матрица материала становится пористой и хрупкой, хоть пор еще не очень много. Разрушение характеризуется смешанным типом. Есть кривые «напряжение-деформация» линейного характера, более характерные для упругого разрушения, а есть кривые с отклонением от линейности в верхней части кривой, на которых проявляется пластичное разрушение композита в целом из-за теряющей прочность и эластичность матрицы. При термообработке исходного композита при 900°C матрица материала уже представлена коксом, но пористость матрицы составляет 50-60%. Пористая и малопрочная

матрица, состоящая из кокса, приобретает некоторую жесткость и обжимает армирующий каркас. Прочностные характеристики, немного возрастают, также в связи с тем, что матрица стала более жесткой, вновь появляются ступеньки вырыва волокна из матрицы, хоть в верхней части зависимость напряжение-деформация скорее пластичная.

В целом с ростом температуры прочностные характеристики композитов ощутимо снижаются. Матрица пористая и хрупкая, и волокна, как упругие, так и хрупкие, раздавливают при нагружении хрупкую матрицу, при этом при локальных актах микродеформаций волокна выдергивают и вырывают куски пористой скоксовавшей матрицы, что значительно снижает прочность композитов при службе при высоких температурах в высоконагруженных условиях (как с точки зрения механики, при вибрациях и циклических нагрузках, так и с точки зрения высоких температур) [20, 104].

Было высказано предположение, что слишком большая адгезия матрицы к волокну значительно снижает прочностные характеристики композиционных материалов, особенно при высоких температурах. Таким образом, для достижения высоких прочностных характеристик и низкой пористости заготовок после карбонизации было решено снизить адгезию между волокном и матрицей путем модификации поверхности волокон.

3.4 Нанесение пироуглеродного покрытия на поверхность углеродного волокна для достижения оптимального интерфейса волокно-матрица в заготовках углерод-углеродных композитов

Согласно высказанным предположениям, основанным на результатах исследований в рамках данной работы для достижения оптимальных физико-механических характеристик углерод-углеродных материалов чрезмерная адгезия волокон к матрице нежелательна, что также согласуется и с литературными данными [1]. В ходе карбонизации заготовок материалов происходят существенные усадки матрицы и необходимо обеспечить свободное проскальзывание волокон в ней на этой стадии, иначе происходит её существенное растрескивание и разрушение самих волокон.

Целью данного этапа работы было получить волокна с низкой адгезией к матрице, что достигалось нанесением слоя пироуглерода на их поверхность, и изготовить на их основе образцы углерод-углеродных композиционных материалов, сравнив их с образцами материалов, армированных исходным углеродным волокном. Затем карбонизовать полученные образцы при различных температурах, изучить их свойства, проанализировать адгезионный контакт между волокном и матрицей для различных случаев и установить взаимосвязь между физико-

механическими свойствами углерод-углеродных композиционных материалов и особенностями адгезионного взаимодействия между волокном и матрицей в них на различных стадиях карбонизации.

3.4.1 Анализ характеристик волокон, покрытых слоем пироуглерода

Было получено 4 типа волокон с различной толщиной слоя пироуглерода, скорость осаждения на выбранном режиме составила 8 нм/мин. С помощью растровой электронной микроскопии была определена равномерность нанесения и толщина слоя пироуглерода для всех полученных образцов (рисунок 89). Полученные значения толщины слоя в зависимости от времени осаждения приведены в таблице 11.

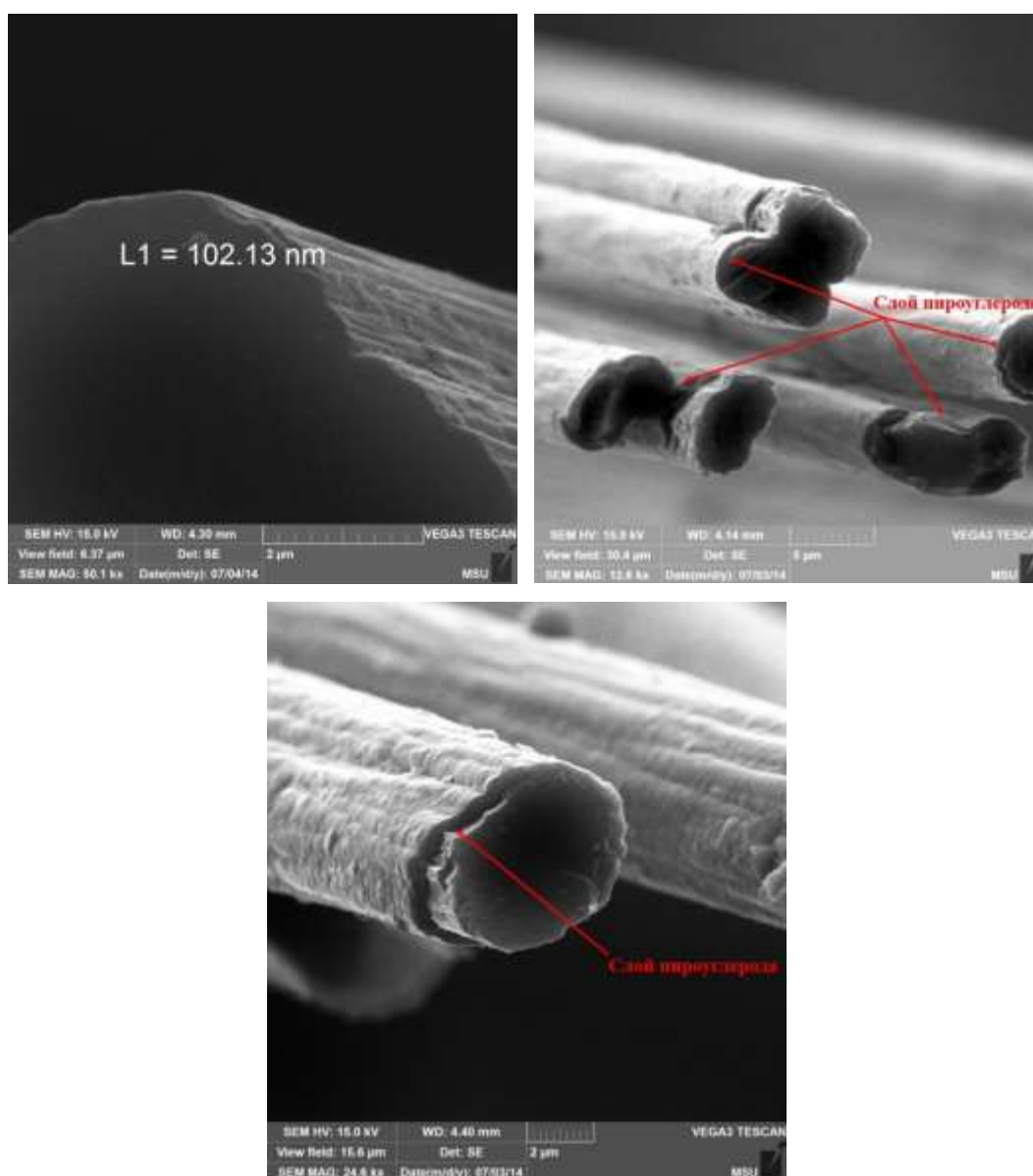
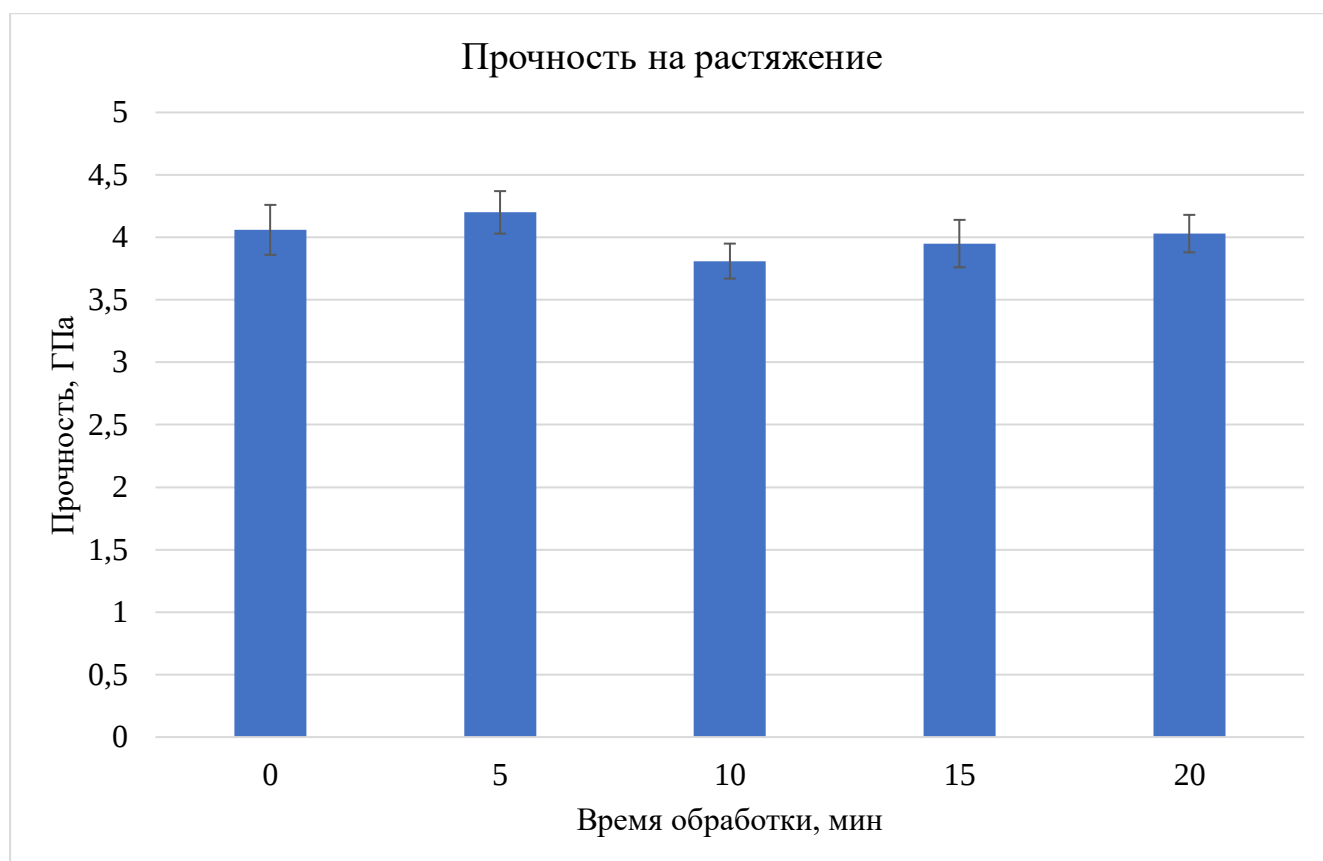


Рисунок 89. Слой пироуглерода на поверхности волокон

Таблица 11. Свойства волокон с нанесенным слоем пироуглерода.

Продолжительность обработки, мин	Толщина слоя ПУ, нм
0	0
5	40
10	80
15	115
20	150

Были измерены прочностные характеристики полученных волокон. Они рассчитывались на исходный диаметр волокна, который рассчитывался путем вычитания значения толщины нанесенного пироуглеродного покрытия. Полученные результаты приведены на рисунке 90.



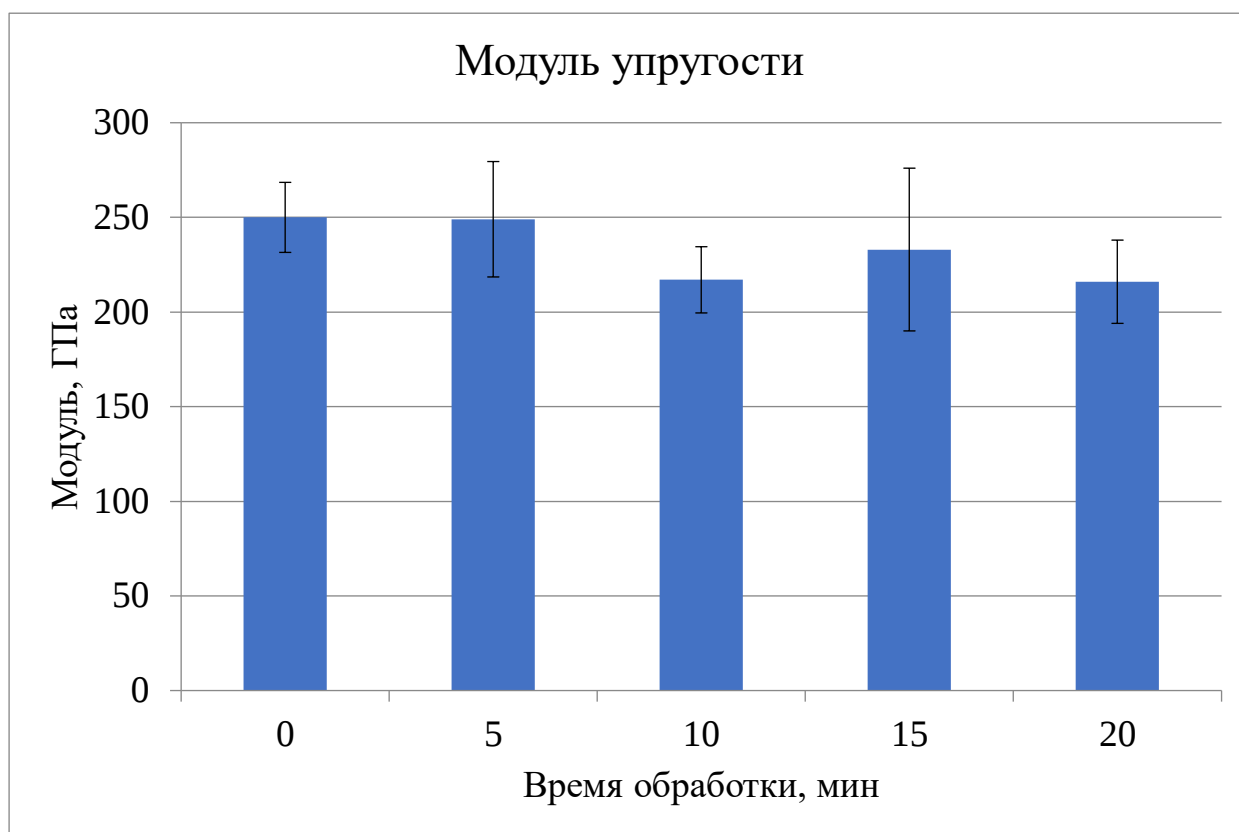


Рисунок 90. Прочностные характеристики волокон, покрытых пироуглеродом.

Прочность полученных волокон незначительно снизилась, что вероятно вызвано процессами выгорания, вызванными примесями в использованных газах, модуль не изменился в пределах погрешности. Согласно литературным данным [105] модуль пироуглерода составляет от 10 до 30 ГПа, в то время, как у волокон он составляет 200-300 ГПа, а у смолы всего около 5 ГПа. Таким образом слой пироуглерода так же может выступить, как амортизирующий при усадках в процессе графитации, при этом существенного влияния на результаты измерения прочности волокон такой слой оказать не может.

3.4.2 Оценка влияния пироуглеродного покрытия волокон на интерфейс волокно-матрица

Для оценки влияния толщины слоя пироуглерода на адгезию волокон к полимерным матрицам было решено провести модельный эксперимент, применив метод фрагментации. Прочность межфазного взаимодействия в данном методе определяется формулой Келли-Тайсон и рассчитывается, исходя из критической длины волокна.

Были получены лопатки из эпоксидной смолы с залитыми в них мнофиламентами волокон с различной толщиной слоя пироуглерода (рисунок 91).

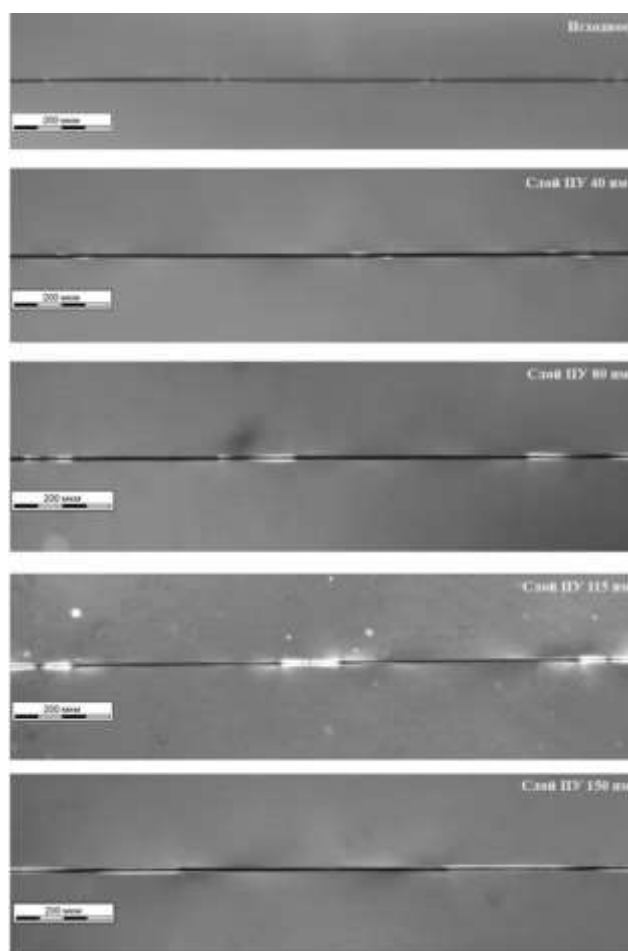


Рисунок 91. Исследование волокон, покрытых пироуглеродом, методом фрагментации

Видно, что для исходного волокна разрыв происходит в матрицу, а критическая длина минимальна, что говорит о хорошем адгезионном контакте. Для волокон со слоем пироуглерода наблюдаются иной механизм разрушения. Разрыва в матрицу не происходит, вместо этого волокна отслаиваются от матрицы, при чем длина отслоений растет с увеличением толщины слоя пироуглерода. Таким образом слой пироуглерода действительно позволяет добиться низкой адгезии между волокном и матрицей. В таблице 12 приведены значения критической длины волокон и прочности межфазного взаимодействия для полученных образцов.

Таблица 12. Критическая длина волокон и адгезионная прочность в композитах, армированных волокнами, покрытыми слоем пироуглерода

Толщина слоя ПУ, нм	Критическая длина l_c , мкм	Прочность межфазного взаимодействия τ , МПа
0	505	22.7
40	517	23.9
80	513	23.4
115	567	20.9
150	680	18.4

Из приведенных данных видно, что критическая длина волокон и значение прочности межфазного взаимодействия практически не отличается для волокон со слоем пироуглерода равным 80 нм и меньше. Но для образца со слоем пироуглерода толщиной 150 нм критическая длина возрастает уже на 25%, а прочность межфазного взаимодействия соответственно уменьшается на 23%.

Для выбранной в качестве объекта исследования фенол-формальдегидной смолы невозможно провести аналогичный эксперимент ввиду большой вязкости её расплава, поэтому адгезию волокон к ней измеряли методом выдергивания из капли. Для сравнения были выбраны исходные и термообработанные волокна, а также волокна, покрытые слоем пироуглерода толщиной 150 нм. Зависимости нагрузки от глубины погружения волокна в связующее для выбранных типов волокна приведены на рисунке 92.

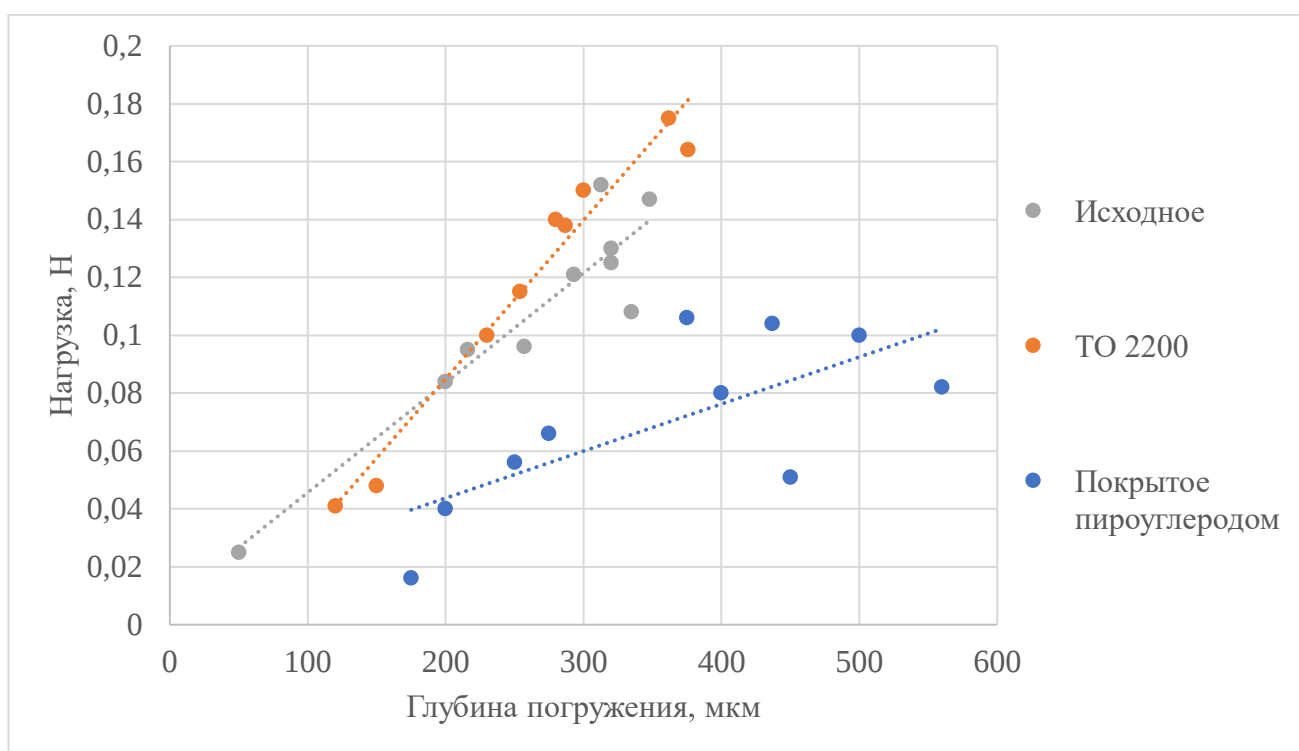


Рисунок 92. Зависимость нагрузки от глубины погружения волокон в связующее.

Хорошо заметно, что приведенные зависимости отличаются для разных типов волокон. Так нагрузка для исходных и термообработанных волокон растет линейно вместе с глубиной погружения волокон в связующее. При этом видно, что для термообработанных волокон нагрузка вырастает более резко за счет их высокого модуля упругости. Для волокон, покрытых слоем пироуглерода, не наблюдается столь очевидной линейной зависимости. В целом нагрузка растет с увеличением глубины погружения, однако даже для больших длин погружения она остается

малой. Это говорит о том, что пироуглеродное покрытие позволяет волокнам проскальзывать в связующем даже при больших площадях адгезионного контакта.

Типичные кривые нагружения для выбранных волокон приведены на рисунке 93.

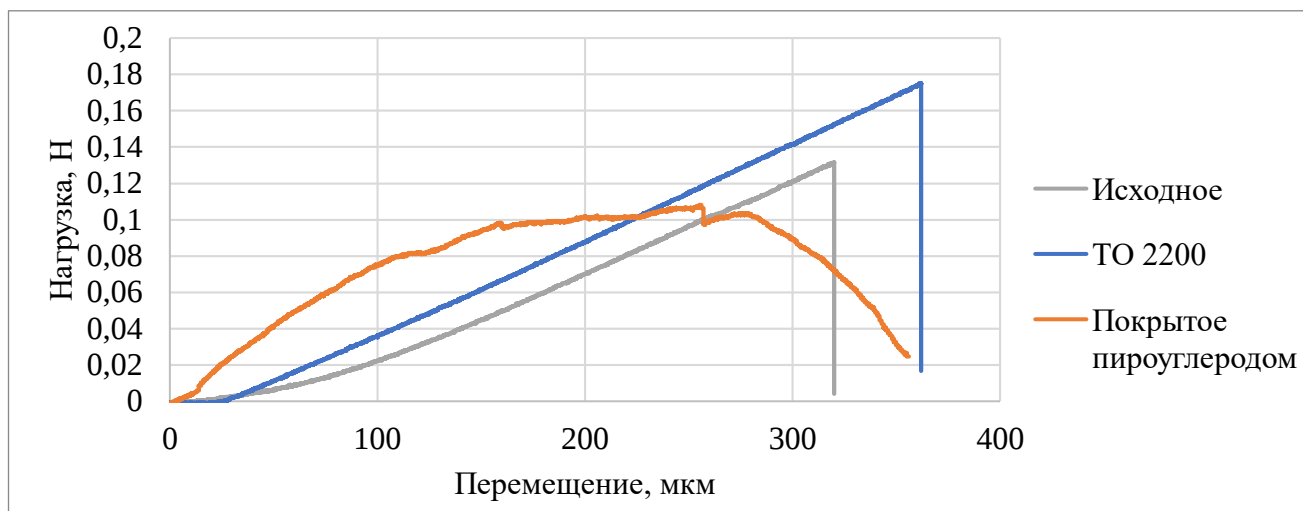


Рисунок 93. Типичные кривые нагружения исследуемых типов волокон при выдергивании их из капли связующего

Хорошо видно, что при сопоставимой длине погружения монофиламента волокна в каплю связующего, монофиламент, покрытый слоем пироуглерода выдергивается с меньшим усилием, при этом наблюдается другой характер кривой. Если монофиламенты исходного и термообработанного волокон не вытягиваются вплоть до достижения определенного усилия, то монофиламент, покрытый слоем пироуглерода, начинает проскальзывать практически сразу после приложения нагрузки. На рисунке 94 приведены средние значения прочности межфазного взаимодействия, рассчитанные на основе полученных данных.

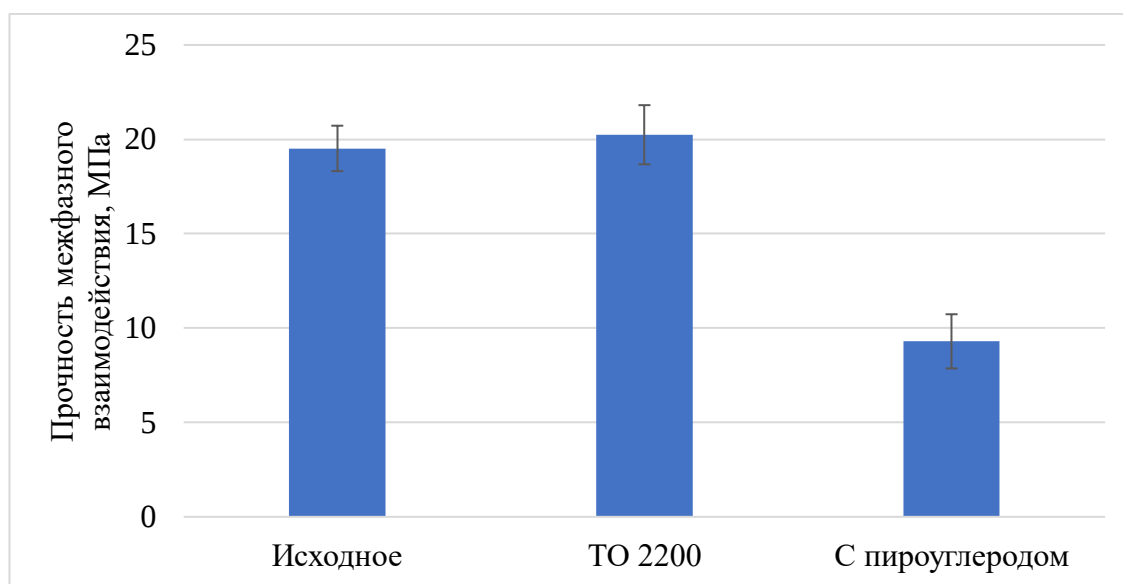


Рисунок 94. Прочность межфазного взаимодействия между исследуемыми волокнами и фенол-формальдегидной смолой

Прочность межфазного взаимодействия для исходных и термообработанных волокон одинакова в пределах погрешности, что говорит о том, что разница в механизмах разрушения образцов, армированных этими волокнами, в большей степени определяется более высоким модулем упругости термообработанных волокон. В то же время прочность межфазного взаимодействия для волокна, покрытого пироуглеродом в два раза ниже.

Таким образом нанесение слоя пироуглерода на поверхность волокон действительно позволяет существенно снизить адгезию как к эпоксидным, так и к фенольным связующим. Определение прочности межфазного взаимодействия методом фрагментации в эпоксидном связующем позволяет провести сравнительный анализ прочности межфазного взаимодействия, но количественные значения отличаются от полученных методом выдергиванием из капли на фенольном связующем, особенно для образцов, покрытых слоем пироуглерода. Тем не менее метод фрагментации можно использовать в качестве оценочного, как более простой.

По результатам определения прочности межфазного взаимодействия для создания модельных образцов композиционного материала было выбрано волокно с самым толстым слоем пироуглерода, как обладающее наименьшей адгезией. Были изготовлены заготовки углерод-углеродного материала и термообработаны при температурах, 600 и 900°C. Именно при этих температурах наблюдались принципиальные изменения свойств заготовок на всех предыдущих этапах работы.

3.4.3 Анализ механических характеристик образцов, армированных волокнами, покрытыми слоем пироуглерода

Прочностные характеристики композитов, армированных волокном с пироуглеродным покрытием толщиной 150 нм, приведены в сравнении с характеристиками композитов на основе исходных необработанных волокон, которые обладали лучшими механическими характеристиками, чем композиты на основе частично графитированных волокон (рисунок 95).

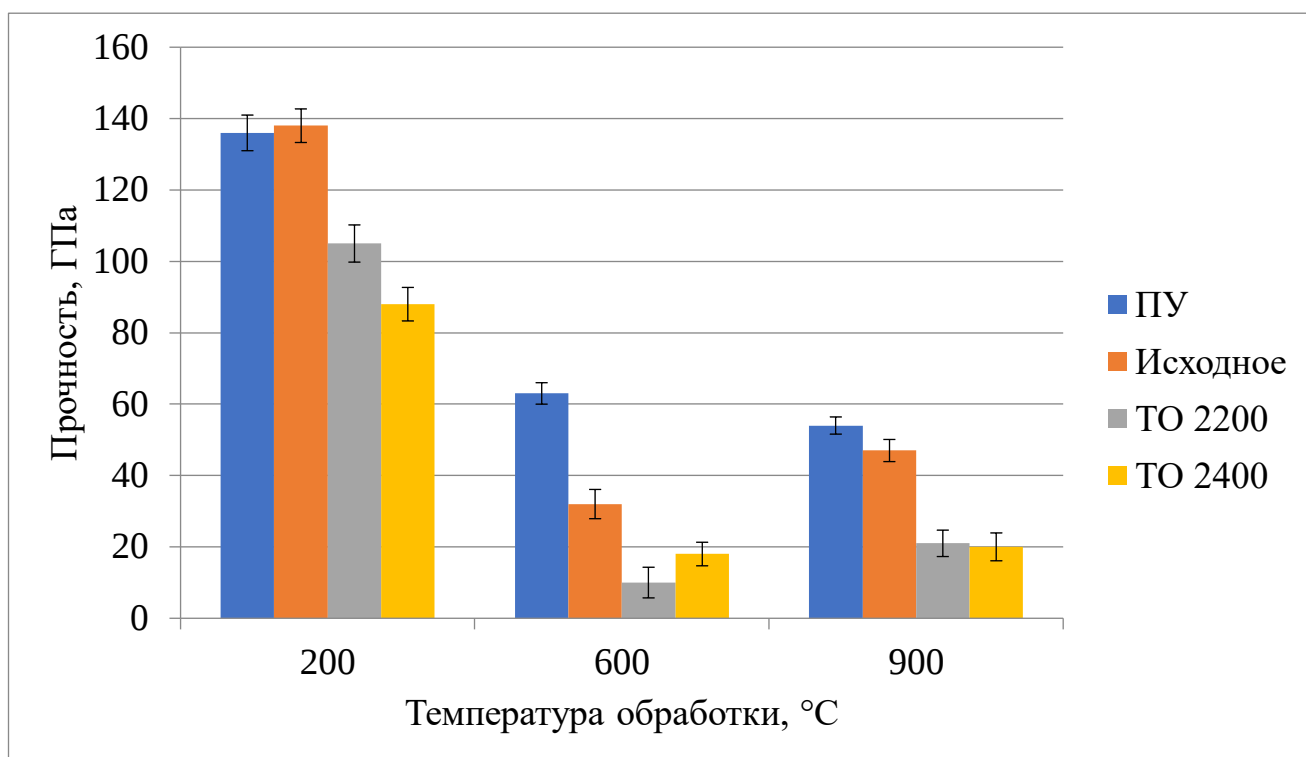


Рисунок 95. Зависимость механических характеристик заготовок углерод-углеродных композитов, армированных исходными и покрытыми слоем пироуглерода волокнами, от температуры обработки

Хорошо видно, что в нашем случае наилучшими характеристиками обладают композиты на основе волокон, покрытых слоем пироуглерода, в то время как композиты на основе исходных волокон сильно уступают в прочности. Это косвенно подтверждает предположение о том, что чрезмерный адгезионный контакт оказывает негативное влияние на свойства углерод-углеродных материалов из-за процессов растрескивания, происходящих при карбонизации [1]. В свою очередь поверхность волокон, покрытых слоем пироуглерода, позволяет им проскальзывать в матрице в ходе её карбонизации, не создавая напряжений и не разрушая её.

Отдельный интерес представляет анализ деформационных кривых испытанных образцов, которые приведены на рисунке 96.

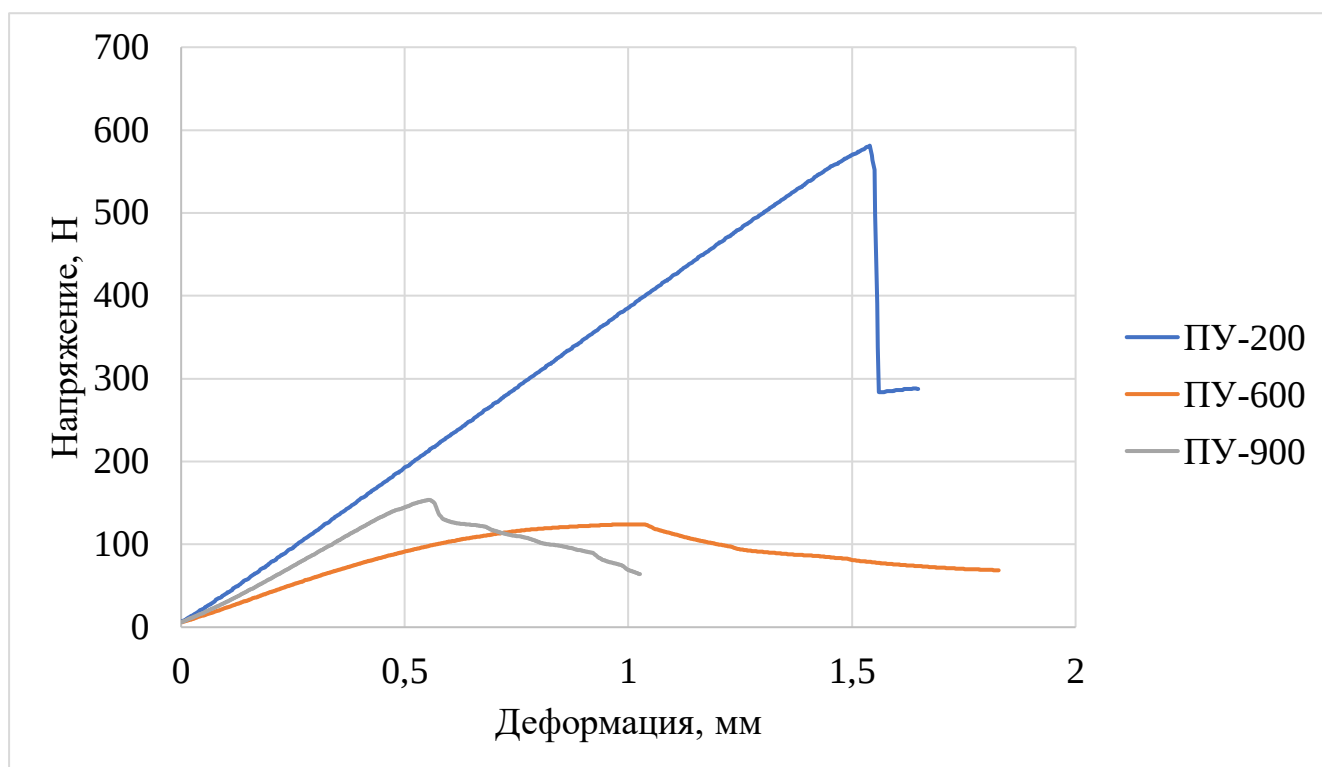


Рисунок 96. Деформационные кривые заготовок углерод-углеродных композитов, армированных волокнами с пироуглеродным покрытием

В нетермообработанных композитах, армированных волокном, покрытым слоем пироуглерода, кривая напряжение-деформация ровная, без отклонений, соблюдается линейная механика напряжения, как и в композитах, армированных исходным волокном. Композит, армированный покрытым слоем пироуглерода волокном - это истинно упругий композит, как и композит, армированный исходным волокном. Ступеньки, соответствующие вырыву волокон из матрицы в этом случае, не наблюдаются, что по всей видимости говорит о проскальзывании волокон в матрице, что, однако не мешает образцам сохранять высокие механические характеристики. Разрушение носит ярко выраженный упруго-хрупкий характер, что объясняется целостностью и собственной прочностью исходной некарбонизованной матрицы.

При термообработке заготовок композита при 600°C матрица становится еще более пористой и характер кривой «деформация-напряжение» принципиально меняется, как и для образцов, армированных исходным и частично графитированными волокнами. Ступенек на кривых нет, как и в исходном композите, разрушение имеет пластичный характер. Однако напряжение, которое необходимо приложить для разрушения композита в два раза выше, чем для материалов, армированных исходным и частично графитированными волокнами, что говорит о гораздо меньшем растрескивании матрицы.

При термообработке исходного композита при 900°C матрица материала представлена коксом. Пористая и малопрочная матрица, состоящая из кокса, приобретает некоторую жесткость, волокна начинают обжиматься матрицей. Прочностные характеристики заметно

вырастают, а механизм разрушения материала меняется на смешанный упруго-пластичный. Вновь появляются ступеньки вырыва волокна из матрицы. Это демонстрирует, что покрытые пироуглеродом волокна позволяют полимерной матрице пройти начальные этапы карбонизации без возникновения существенных напряжений, вызванных усадками, что позволяет избежать растрескивания матрицы и потери её прочности. При этом при более высоких температурах обработки волокна обжимаются матрицей и перестают проскальзывать в ней, таким образом пироуглеродное покрытие волокон позволяет достичь оптимальных свойств армирующего каркаса при изготовлении углерод-углеродных материалов.

3.4.4 Морфология композитов, армированных волокнами с пироуглеродным покрытием

Анализ морфологии композитов с волокнами, покрытыми слоем пироуглерода, продемонстрировал (рисунок 97), что существенного растрескивания не происходит даже при 600°C, хотя согласно литературным данным [49] интервал температур между 500 и 700°C характеризуется наиболее активными процессами пиролиза матрицы, сопровождающимися выходом большого количества летучих и возникновением напряжений в заготовке. При 900°C трещины все же появляются, но они не так значительны, как в описанных выше случаях, что хорошо видно при сравнительном анализе снимков композитов, армированных волокнами с нанесенным слоем пироуглерода и композитов на основе исходного волокна.

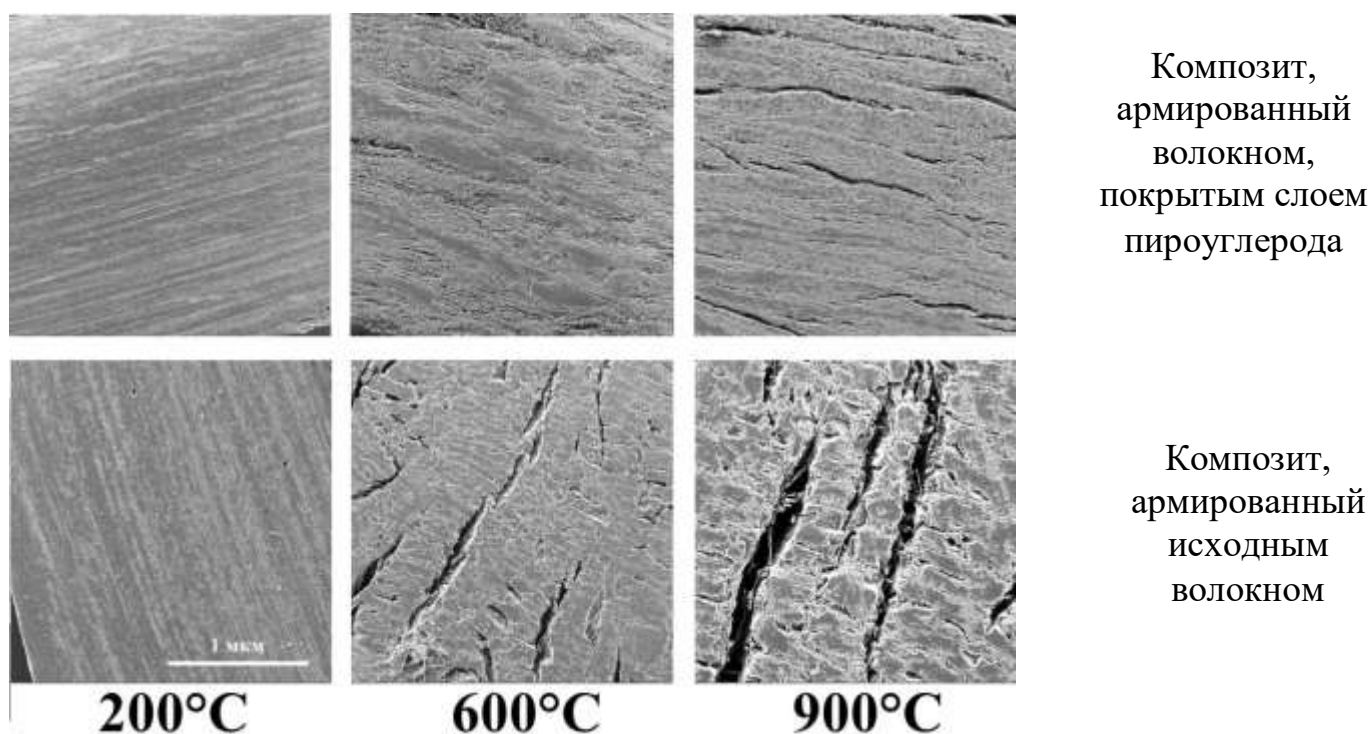
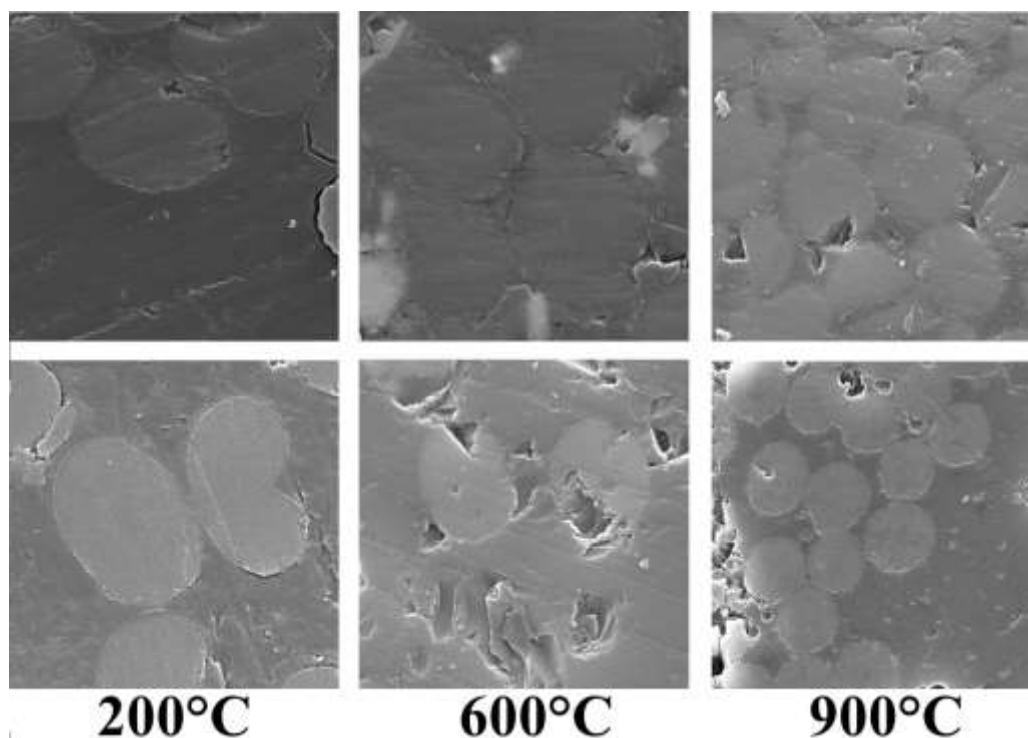


Рисунок 97. Морфология поверхности заготовок, обработанных при различных температурах

Анализ адгезионного контакта с помощью растрового электронного микроскопа продемонстрировал (рисунок 98), что для нетермообработанных образцов композита, армированного волокнами, покрытыми слоем пироуглерода, наблюдаются отслоения некоторых волокон от матрицы, но уже, начиная с 600°C волокна оказываются плотно зажаты в матрицу, её растрескивания не происходит.



Композит,
армированный
волокном,
покрытым слоем
пироуглерода

Композит,
армированный
исходным
волокном

Рисунок 98. Анализ межфазной границы волокно-матрица для материалов, армированных исходными волокнами и волокнами с пироуглеродным покрытием

При этом анализ отслоений волокон, покрытых слоем пироуглерода с помощью РЭМ продемонстрировал, что отслоение происходит именно по границе пироуглерод-матрица. Слой пироуглерода не разрушается, оставаясь на поверхности волокон (рисунок 99).

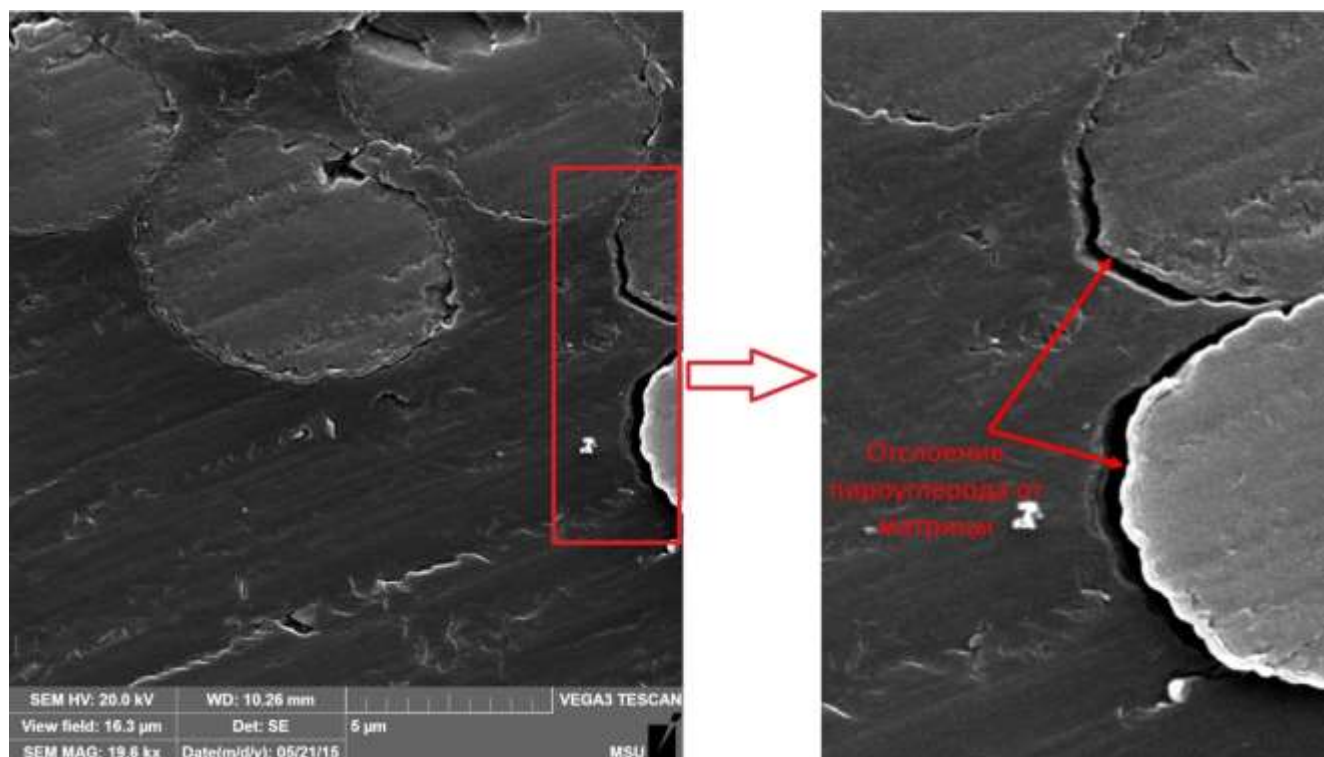


Рисунок 99. Отслоения волокон, покрытых пироуглеродом от матрицы.

Таким образом низкая адгезия волокна к матрице позволяет усадкам, имеющим место на начальном этапе карбонизации, пройти без существенного растрескивания, после чего волокно оказывается зажатым в матрице и его прочность полностью реализуется. Существенных отслоений не наблюдается и у заготовок композитов, армированных исходным волокном, однако они не проскальзывают в матрице при её карбонизации, что превращает их в концентраторы напряжений и ведет к растрескиванию матрицы по границе с армирующим каркасом, что хорошо видно на рисунке 100 при меньшем увеличении.

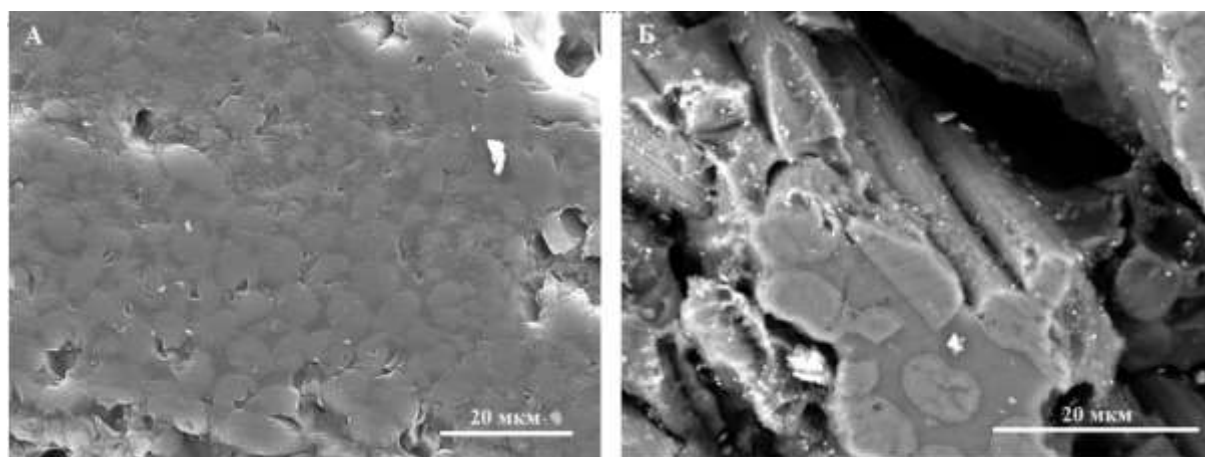


Рисунок 100. Отслоения, характерные для композитов, армированных исходными и покрытыми слоем пироуглерода волокнами

Видно, что дефекты композита, армированного волокнами с нанесенным слоем пироуглерода (рисунок 96а) вызваны в основном повреждениями матрицы в ходе её карбонизации. Такие поры и сколы могут образовываться в результате выхода летучих на

промежуточных стадиях карбонизации. В то время как у композита, армированного исходными волокнами без поверхностной обработки (рисунок 96б) трещины проходят по границе волокон с матрицей. В ходе усадок матрицы во время её карбонизации волокна действительно выступают в роли концентраторов напряжений [106], не позволяя матрице свободно скользить по ним, что приводит к образованию трещин по границе раздела и разрушению композита. Так, выбранный нами метод модификации поверхности углеродного волокна, позволяет получить заготовки материала после первичного обжига с плотностью 1.58 г/см³, что существенно выше плотности заготовок, армированных исходными и термообработанными волокнами, и выше плотности заготовок серийно производимого материала АДФ-ОС (рисунок 101). Полученное значение близко к плотности заготовок серийно производимого материала, прошедших первую стадию пропитки под давлением.

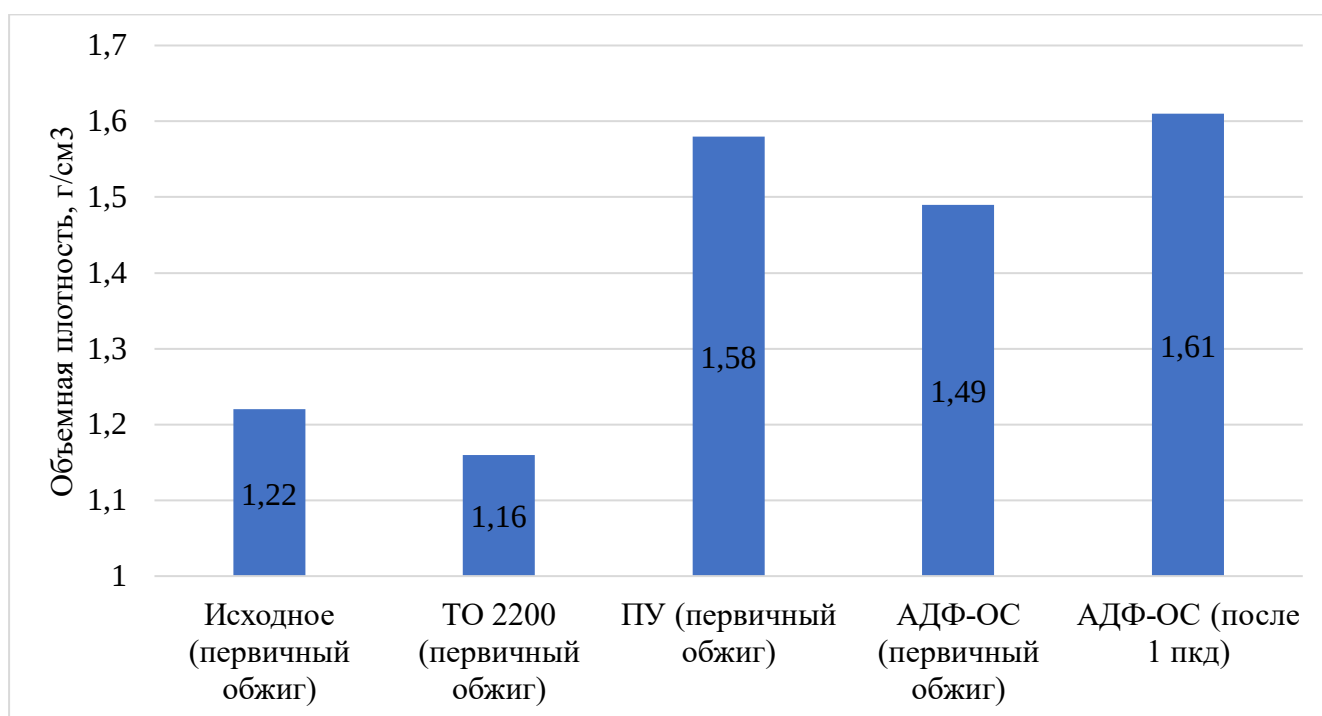


Рисунок 101. Сравнение плотности полученных заготовок с плотностью заготовок серийного материала.

Таким образом использования пироуглеродного покрытия армирующих волокон позволяет получать заготовки углерод-углеродных композиционных материалов с низким количеством дефектов после первой стадии карбонизации, что позволяет снизить количество циклов повторной пропитки/пироуплотнения заготовок перед получением конечного материала и существенно сократить технологический процесс.

3.4.5 Выводы

Установлено существенное влияние свойств поверхности углеродных волокон на свойства конечных углерод-углеродных композиционных материалов.

Чрезмерная адгезия волокна к исходному связующему приводит к большему растрескиванию материала при карбонизации и потере его механических характеристик.

Метод фрагментации на эпоксидном связующем можно использовать как оценочный для определения характера зависимости прочности межфазного взаимодействия от свойств поверхности волокна, в том числе для оценки адгезии к фенольным связующим.

Создание на поверхности углеродного волокна слоя пироуглерода позволяет амортизировать напряжения, возникающие при карбонизации и избежать сильного растрескивания матрицы. Данный способ модификации поверхности позволяет добиться высоких прочностных характеристик материалов и при необходимости регулировать их свойства, изменяя толщину слоя пироуглерода на поверхности волокон [107].

Полученные в работе результаты использованы при совершенствовании технологии получения фрикционных композиционных углеродных материалов в ходе выполнения договора между АО НПО «УНИХИМТЕК» и ФГБОУ ВО МГУ имени М.В. Ломоносова по проведению научно-исследовательских, опытно-конструкторских и технологических работ по изучению в лабораторных условиях отдельных стадий технологических процессов получения фрикционных композиционных материалов, разработке и созданию комплекса экспериментальных стендов и оснастки для Химического факультета МГУ имени М.В. Ломоносова в рамках реализации Постановления Правительства РФ № 218 (Приложение А). Полученные данные используются при производстве углерод-углеродных композиционных материалов для элементов конструкции тепловыделяющих и теплозащитных узлов высокотемпературных агрегатов в ПАО АК «Рубин» (Приложение Б).

4. Заключение

1. На примере высокомодульного углеродного волокна Formosa TC-35K показано, что слой пироуглерода толщиной 150 нм, нанесенный на его поверхность, позволяет амортизировать напряжения, возникающие при карбонизации фенопластов, избежать критического растрескивания матрицы при переходе матрицы из полимерной в углеродную и повысить прочность углерод-углеродных композиционных материалов не менее, чем на 15%.

2. Доказано, что высокая прочность межфазного взаимодействия между армирующим волокном и матрицей в фенопластах приводит к существенному растрескиванию материала при карбонизации на всех её стадиях и потере механических характеристик. Так, прочность межфазного взаимодействия между углеродным волокном Formosa TC-35K и матрицей составляет 20 МПа, в то время как прочность межфазного взаимодействия между таким же волокном, покрытым слоем пироуглерода толщиной 150 нм, и матрицей составляет 9 МПа, что в два раза меньше. При этом прочность на изгиб углерод-углеродного композиционного материала, армированного волокном с пироуглеродным покрытием на 15% больше, чем у материала, армированного необработанным волокном. Этот эффект впервые проанализирован на промежуточных стадиях карбонизации, где происходит наиболее активное растрескивание, так для образцов, обработанных при 600°C разница в прочности на изгиб достигает 50%.

3. На примере высокопрочных и частично графитированных при 2200 и 2400°C волокон Formosa TC-35K показано, что для углерод-углеродных композиционных материалов не наблюдается прямой корреляции их прочностных характеристик с прочностными характеристиками армирующих волокон. Основное влияние на свойства углерод-углеродных композиционных материалов оказывают характеристики структуры и поверхности армирующих волокон.

Список сокращений

ПАН – полиакрилонитрил

РЭМ – растровая электронная микроскопия

ВПКМ – волокнистый полимерный композиционный материал

С-С композит – углерод-углеродный композит

ДСК – дифференциальная сканирующая калориметрия

ДТГ – дифференциальная термогравиметрия

ИК-спектроскопия – инфракрасная спектроскопия

ВТО – высокотемпературная обработка

РФА – рентгенофазовый анализ

УВ – углеродное волокно

ПУ – пироуглерод

Список литературы

1. Vignoles, G. The Control of Interphases in Carbon and Ceramic Matrix Composites / G. Vignoles, R. Pailler, F. Teyssandier. – 2012. – P. 11-23.
2. Асеинов, Н. И. Способы управления вектором тяги ракетных двигателей твердого топлива / Н. И. Асеинов, И. В. Буртыль // Решетневские чтения. – 2013. – Vol. 1. – № 17.
3. Shindo, A. Method for manufacturing carbon product from acrylonitrile synthetic macromolecular substance / A. Shindo, R. Fujii, T. Sengoku. – 1959.
4. Shindo, A. Study of carbon fiber - Growth of crystallite in heat treatment / A. Shindo // GIRIO Seasonal report. – 1961. – Vol. 12. – № 2. – P. 110-118.
5. Morgan, P. Carbon Fibers and Their Composites. Carbon Fibers Their Compos. / P. Morgan. – 1st edit. – Boca Raton : CRC Press, 2005.
6. Johnson, W. Structure of High Modulus Carbon Fibres / W. Johnson, W. Watt // Nature 1967 215:5099. – 1967. – Vol. 215. – № 5099. – P. 384-386.
7. Johnson, W. Production of carbon fibres and compositions containing said fibres / W. Johnson, L. Nathan Phillips, W. Watt. – 1965.
8. Naslain, R. Carbon Fibers From Pan and Pitch / R. Naslain // Advanced Inorganic Fibers: Process - Structure - Properties - Applications / eds. F. T. Wallenberger [et al.]. – Boston, MA : Springer US, 2000. – P. 233-264.
9. Варшавский, В. Я. Углеродные волокна / В. Я. Варшавский. – Москва : Варшавский В.Я., 2005. – 406-419 p.
10. Fitzer, E. Carbon Fibres and Their Composites / E. Fitzer. – Springer-Verlag, 1985. – 16 p.
11. Mathur, R. B. Advances in the development of high-performance carbon fibres from pan precursor / R. B. Mathur, O. P. Bahl, J. Mittal // Composites Science and Technology. – 1994. – Vol. 51. – № 2. – P. 223-230.
12. Fitzer, E. The influence of carbonization and post treatment conditions on the properties of PAN-based carbon fibers / E. Fitzer, W. Frohs // Carbon 88. – Newcastle, 1988. – P. 298-300.
13. Fitzer, E. Optimization of stabilization and carbonization treatment of PAN fibres and structural characterization of the resulting carbon fibres / E. Fitzer, W. Frohs, M. Heine // Carbon. – 1986. – Vol. 24. – № 4. – P. 387-395.
14. Влияние режимов термомеханической обработки на структуру и свойства углеродного волокна / В. В. Чуриков, В. А. Тюменцев, С. А. Подкопаев, Е. А. Перевозчикова // Вестник Челябинского государственного университета. – 2009. – № 24. – P. 54-57.
15. Влияние структуры исходной ПАН-нити на структуру и свойства углеродного

волокна / В. А. Тюменцев, А. А. Свиридов, С. А. Подкопаев, И. А. Ягафаров // Российский химический журнал. – 2006. – Vol. 50. – № 1.

16. Sauder, C. The tensile behavior of carbon fibers at high temperatures up to 2400 °C / C. Sauder, J. Lamon, R. Pailler // Carbon. – 2004. – Vol. 42. – № 4. – P. 715-725.

17. Технология и проектирование углерод-углеродных композитов и конструкций / Ю. В. Соколкин, А. М. Вотинов, А. А. Ташкинов [et al.]. – Москва : Наука, 1996. – 236 p.

18. Effect of high temperature treatment on the microstructure and elastoplastic properties of polyacrylonitrile-based carbon fibers / F. Yang, W. Liu, M. Yi [et al.] // Carbon. – 2020. – Vol. 158. – P. 783-794.

19. New discovery on the relationship between microstructure and tensile strength of PAN-based carbon fibers / T. Wu, C. Lu, T. Sun [et al.] // Microporous and Mesoporous Materials. – 2022. – Vol. 330. – P. 111584.

20. Evolution of the physicochemical properties of carbon—carbon composites based on phenol—formaldehyde resins and discrete carbon fibers / A. V. Nashchokin, A. P. Malakho, N. V. Garadzha, A. D. Rogozin // Fibre Chemistry. – 2016. – Vol. 47. – № 6.

21. The Relationships of Structure to Properties in Graphite Fibers. Part 1 : Technical Report / R. J. Diefendorf, E. W. Tokarsky, A. F. M. L. (U.S.), R. P. Institute. – Air Force Materials Laboratory, Air Force Systems Command, United States Air Force, 1971. – 84 p.

22. Buckley, J. D. Carbon-Carbon Materials and Composites / J. D. Buckley, D. D. Edie. – Elsevier Science, 2012. – 281 p.

23. Rahaman, M. S. A. A review of heat treatment on polyacrylonitrile fiber / M. S. A. Rahaman, A. F. Ismail, A. Mustafa // Polymer Degradation and Stability. – 2007. – Vol. 92. – № 8. – P. 1421-1432.

24. Углерод-углеродные композиционные материалы для изделий ракетно-космической техники / В. Г. Дегтярь, С. Т. Калашников, Г. А. Кречка, В. Н. Савельев // Конструкционные и функциональные материалы. – 2013. – Vol. 2. – P. 12-17.

25. Effect of additional heat-treatment temperature on chemical, microstructural, mechanical, and electrical properties of commercial PAN-based carbon fibers / D.-H. Cho, S.-B. Yoon, C.-W. Cho, J.-K. Park // Carbon letters. – 2011. – Vol. 12. – № 4. – P. 223-228.

26. Effect of the surface roughness on interfacial properties of carbon fibers reinforced epoxy resin composites / W. Song, A. Gu, G. Liang, L. Yuan // Applied Surface Science. – 2011. – Vol. 257. – № 9. – P. 4069-4074.

27. Densification mechanism of polyacrylonitrile-based carbon fiber during heat treatment / A. Gao, C. Su, S. Luo [et al.] // Journal of Physics and Chemistry of Solids. – 2011. – Vol. 72. – № 10. – P. 1159-1164.

28. Battleson, K. A. Surface Characterization of Pan-Based Carbon Fibers Using Xps, Sims, and Afm / K. A. Battleson. – Bozeman : Montana State University, 1998. – 237 p.
29. Northolt, M. G. Tensile deformation of carbon fibers and the relationship with the modulus for shear between the basal planes. Vol. 29 / M. G. Northolt, L. H. Veldhuizen, H. Jansen. – 1991.
30. Mathur, R. B. Growth of carbon nanotubes on carbon fibre substrates to produce hybrid/phenolic composites with improved mechanical properties / R. B. Mathur, S. Chatterjee, B. P. Singh // Composites Science and Technology. – 2008. – Vol. 68. – № 7-8. – P. 1608-1615.
31. Drzal, L. T. Fibre-matrix adhesion and its relationship to composite mechanical properties / L. T. Drzal, M. Madhukar // Journal of Materials Science. – 1993. – Vol. 28. – № 3. – P. 569-610.
32. Углеродные волокна / С. Симамура, А. Синдо, К. Коцука, И. Др.; ed. С. Симамура. – Москва : Мир, 1987. – 304 p.
33. Novel method for determination of critical fiber length in short fiber carbon/carbon composites by double lap joint / D. Heim, M. Hartmann, J. Neumayer [et al.] // Composites Part B: Engineering. – 2013. – Vol. 54. – № 1. – P. 365-370.
34. Бунаков, В. А. Армированные пластики / В. А. Бунаков, Г. С. Головкин. – Москва : Изд-во МАИ, 1997. – 66 p.
35. Cox, H. L. The elasticity and strength of paper and other fibrous materials / H. L. Cox // British Journal of Applied Physics. – 1952. – Vol. 3. – № 3. – P. 72.
36. Мэттьюз, Ф. Композитные материалы. Механика и технология / Ф. Мэттьюз, Р. Роллингс. – Москва : Техносфера, 2004. – 278 p.
37. Hancock, P. The Effect of Fibre Length and Interracial Bond in Glass Fibre-Epoxy Resin Composites / P. Hancock, R. C. Cuthbertson // JOURNAL OF MATERIALS SCIENCE. – 1970. – Vol. 5. – P. 762-768.
38. Kelly, A. High-strength materials / A. Kelly, R. Tyson. – NY : John Wiley and Son, 1965. – 587 p.
39. Kelly, A. Comprehensive composite materials / A. Kelly, C. Zweben // Materials Today. – 1999. – Vol. 2. – № 1. – P. 20-21.
40. Hahn, H. T. On Approximations for Strength of Random Fiber Composites / H. T. Hahn // Journal of composite materials. – 1975. – Vol. 9. – № 4. – P. 316-326.
41. Halpin, J. C. Strength of discontinuous reinforced composites: I. Fiber reinforced composites / J. C. Halpin, J. L. Karoos // Polymer Engineering & Science. – 1978. – Vol. 18. – № 6. – P. 496-504.
42. Фиалков, А. С. Углерод. Межслоевые соединения и композиты на его основе /

А. С. Фиалков. – Москва : Аспект пресс, 1997. – 521-526 p.

43. The chemistry of novolac resins: 3. ^{13}C and ^{15}N n.m.r. studies of curing with hexamethylenetetramine / X. Zhang, M. G. Looney, D. H. Solomon, A. K. Whittaker // *Polymer*. – 1997. – Vol. 38. – № 23. – P. 5835-5848.

44. Looney, M. G. The Chemistry of Novolac Resins. I. A Review on the Use of Models / M. G. Looney, D. H. Solomon // *Australian Journal of Chemistry*. – 1995. – Vol. 48. – № 2. – P. 323-331.

45. Бахман, А. Фенопласты / А. Бахман, К. Мюллер. – Москва : Химия, 1978. – 41-44 p.

46. Kostyuchenko, V. M. Investigation of the reaction of phenols with hexamethylene tetramine using a gas evolution technique / V. M. Kostyuchenko // *Polymer Science U.S.S.R.* – 1983. – Vol. 25. – № 8. – P. 1945-1951.

47. Rheokinetic investigations on the thermal cure of phenol-formaldehyde novolac resins / A. Artmann, O. Bianchi, M. R. Soares, R. C. R. Nunes // *Materials Science and Engineering C*. – 2010. – Vol. 30. – № 8. – P. 1245-1251.

48. The pyrolysis mechanism of phenol formaldehyde resin / H. Jiang, J. Wang, S. Wu [et al.] // *Polymer Degradation and Stability*. – 2012. – Vol. 97. – № 8. – P. 1527-1533.

49. Trick, K. A. Mechanisms of the pyrolysis of phenolic resin in a carbon/phenolic composite / K. A. Trick, T. E. Saliba // *Carbon*. – 1995. – Vol. 33. – № 11. – P. 1509-1515.

50. A novel thermal degradation mechanism of phenol-formaldehyde type resins / Y. Chen, Z. Chen, S. Xiao, H. Liu // *Thermochimica Acta*. – 2008. – Vol. 476. – № 1-2. – P. 39-43.

51. Yamashita, Y. A study on carbonization of phenol-formaldehyde resin labelled with deuterium and ^{13}C / Y. Yamashita, K. Ouchi // *Carbon*. – 1981. – Vol. 19. – № 2. – P. 89-94.

52. Laušević, Z. Mechanical properties and chemistry of carbonization of Phenol formaldehyde resin / Z. Laušević, S. Marinković // *Carbon*. – 1986. – Vol. 24. – № 5. – P. 575-580.

53. Thermal analysis of graphite and carbon-phenolic composites by pyrolysis-mass spectrometry / R. Lum, C. W. Wilkins, M. Robbins [et al.] // *Carbon*. – 1983. – Vol. 21. – № 2. – P. 111-116.

54. Sobera, M. Pyrolysis-gas chromatography-mass spectrometry of cured phenolic resins / M. Sobera, J. Hetper // *Journal of Chromatography A*. – 2003. – Vol. 993. – № 1-2. – P. 131-135.

55. Morterra, C. I.R. studies of carbons-VII. The pyrolysis of a phenol-formaldehyde resin / C. Morterra, M. J. D. Low // *Carbon*. – 1985. – Vol. 23. – № 5. – P. 525-530.

56. Fitzer, E. Carbon Reinforcements and Carbon/Carbon Composites / E. Fitzer, L. M. Manocha. – Berlin : Springer Berlin Heidelberg, 1998. – 344 p.

57. Marković, V. A study of pyrolysis of phenolic resin reinforced with carbon fibres and

- oxidized pan fibres / V. Marković, S. Marinković // Carbon. – 1980. – Vol. 18. – № 5. – P. 329-335.
58. Tzeng, S. S. Evolution of microstructure and properties of phenolic resin-based carbon/carbon composites during pyrolysis / S. S. Tzeng, Y. G. Chr // Materials Chemistry and Physics. – 2002. – Vol. 73. – № 2-3. – P. 162-169.
59. Rellick, G. S. Mechanisms of orientation and graphitization of hard-carbon matrices in carbon/carbon composites / G. S. Rellick, D. J. Chang, R. J. Zaldivar // Journal of Materials Research. – 1992. – Vol. 7. – № 10. – P. 2798-2809.
60. The crack development on the micro- and mesoscopic scale during the pyrolysis of carbon fibre reinforced plastics to carbon/carbon composites / J. Schulte-Fischedick, S. Seiz, N. Lützenburger [et al.] // Composites Part A: Applied Science and Manufacturing. – 2007. – Vol. 38. – № 10. – P. 2171-2181.
61. Mucha, H. Approaches to reveal porosity in Phenolic Resin derived CFRP and C / C Composites / H. Mucha, Y.-E. Kim, B. Wielage // 16th International Conference on Composite Materials. – Kyoto, 2007. – P. 1-9.
62. Manocha, L. M. Changes in physical and mechanical properties of carbon fibre-reinforced polyfurfuryl alcohol composites during their pyrolysis to carbon/carbon composites / L. M. Manocha // Composites. – 1988. – Vol. 19. – № 4. – P. 311-319.
63. Kowbel, W. The mechanism of fiber—matrix interactions in carbon—carbon composites / W. Kowbel, C. H. Shan // Carbon. – 1990. – Vol. 28. – № 2-3. – P. 287-299.
64. Fitzer, E. The influence of carbon fibre surface treatment on the mechanical properties of carbon/carbon composites / E. Fitzer, K. H. Geigl, W. Hüttner // Carbon. – 1980. – Vol. 18. – № 4. – P. 265-270.
65. Ko, T. H. Study of the pyrolysis of phenolic resin reinforced with two-dimensional plain woven carbon fabric-I / T. H. Ko, P. C. Chen // Journal of Materials Science Letters. – 1991. – Vol. 10. – № 5. – P. 301-303.
66. Jortner, J. Macroporosity and interface cracking in multi-directional carbon-carbons / J. Jortner // Carbon. – 1986. – Vol. 24. – № 5. – P. 603-613.
67. Thermo-mechanical and tribological properties of phenolic polymers composites and C-C composites / S. Adriana, D. Ion, S. Ana [et al.] // INCAS BULLETIN. – 2010. – Vol. 2. – № 4. – P. 189-195.
68. Carbon/carbon composites derived from poly(ethylene oxide)-modified novolac-type phenolic resin: Microstructure and physical, and morphological properties / A. Y. C. Hung, F. Y. Wang, S. R. Yeh [et al.] // Journal of Applied Polymer Science. – 2002. – Vol. 84. – № 8. – P. 1609-1619.
69. Ko, T. H. Raman study of the microstructure changes of phenolic resin during pyrolysis

- / Т. Н. Ко, W. S. Kuo, Y. H. Chang // Polymer Composites. – 2000. – Vol. 21. – № 5. – P. 745-750.
70. Михайлин, Ю. А. Конструкционные полимерные композиционные материалы / Ю. А. Михайлин. – 2е издание. – Санкт-Петербург : Научные основы, 2010. – 822 р.
71. Adhesion of Graphite Fibers to Epoxy Matrices: II. The Effect of Fiber Finish / L. T. Drzal, M. J. Rich, M. F. Koenig, P. F. Lloyd // The Journal of Adhesion. – 1983. – Vol. 16. – № 2. – P. 133-152.
72. Effect of carbon fabric whiskerization on mechanical properties of C/C composites / W. Kowbel, C. Bruce, J. C. Withers, P. O. Ransone // Composites Part A: Applied Science and Manufacturing. – 1997. – Vol. 28. – № 12. – P. 993-1000.
73. Preparation of bicomponent fibers by surface modification with fibrous carbon nanostructure filler / A. Y. Tolbin, A. V. Nashchokin, A. V. Kepman [et al.] // Fibre Chemistry. – 2012. – Vol. 44. – № 4.
74. Influence of conditions of catalytic growth of carbon nanostructures on mechanical properties of modified carbon fibres / A. Y. Tolbin, A. V. Nashchokin, A. V. Kepman [et al.] // Fibre Chemistry. – 2012.
75. Carbon nanotube grafted silica fibres: Characterising the interface at the single fibre level / H. Qian, A. Bismarck, E. S. Greenhalgh, M. S. P. Shaffer // Composites Science and Technology. – 2010. – Vol. 70. – № 2. – P. 393-399.
76. Carbon nanotube grafted carbon fibres: A study of wetting and fibre fragmentation / H. Qian, A. Bismarck, E. S. Greenhalgh, M. S. P. Shaffer // Composites Part A: Applied Science and Manufacturing. – 2010. – Vol. 41. – № 9. – P. 1107-1114.
77. Wetting of Carbon Fibers by Coal-Tar Pitch Melts / O. N. Shornikova, A. P. Malakho, A. V. Govorov [et al.] // Fibre Chemistry. – 2016. – Vol. 47. – № 5.
78. Hierarchical composites reinforced with carbon nanotube grafted fibers: The potential assessed at the single fiber level / H. Qian, A. Bismarck, E. S. Greenhalgh [et al.] // Chemistry of Materials. – 2008. – Vol. 20. – № 5. – P. 1862-1869.
79. Interfacial shearing strength and reinforcing mechanisms of an epoxy composite reinforced using a carbon nanotube/carbon fiber hybrid / F. H. Zhang, R. G. Wang, X. D. He [et al.] // Journal of Materials Science. – 2009. – Vol. 44. – № 13. – P. 3574-3577.
80. Carbon fibers coated with graphene reinforced TiAl alloy composite with high strength and toughness / S. Cui, C. Cui, J. Xie [et al.] // Scientific Reports 2018 8:1. – 2018. – Vol. 8. – № 1. – P. 1-8.
81. ISO 10548:1994 Carbon fibre - Determination of size content (Method A: Solvent extraction).
82. ISO 11566:1996 - Carbon fibre — Determination of the tensile properties of single-

filament specimens.

83. Дёрффель, К. Статистика в аналитической химии / К. Дёрффель. – Москва : Мир, 1994. – 268 p.
84. ASTM D790 3-Point Flexure Test on Plastics.
85. ISO 5017:2013 - Dense shaped refractory products — Determination of bulk density, apparent porosity and true porosity.
86. Fonseca, D. A. Morphology and porosity enhancement of graphite nanofibers through chemical etching / D. A. Fonseca, H. R. Gutierrez, A. D. Lueking // *Microporous and Mesoporous Materials*. – 2008. – Vol. 113. – № 1-3. – P. 178-186.
87. Jagiello, J. 2D-NLDFT adsorption models for carbon slit-shaped pores with surface energetical heterogeneity and geometrical corrugation / J. Jagiello, J. P. Olivier // *Carbon*. – 2013. – Vol. 55. – P. 70-80.
88. Zhandarov, S. F. Two interfacial shear strength calculations based on the single fiber composite test / S. F. Zhandarov, E. V. Pisanova. – Text : electronic // *Mechanics of Composite Materials*. – 1996. – Vol. 31. – № 4. – P. 325-336. – URL: <https://link.springer.com/article/10.1007/BF00632619> (date accessed: 13.09.2024).
89. Deng, S. Measurement of interfacial shear strength of carbon fibre/epoxy composites using a single fibre pull-out test / S. Deng, L. Ye, Y. W. Mai // *Advanced Composite Materials*. – 1998. – Vol. 7. – № 2. – P. 169-182.
90. A comparison of the effect of graphitization on microstructures and properties of polyacrylonitrile and mesophase pitch-based carbon fibers / X. Qin, Y. Lu, H. Xiao [et al.] // *Carbon*. – 2012. – Vol. 50. – № 12. – P. 4459-4469.
91. The densification mechanism of polyacrylonitrile carbon fibers during carbonization / Q. S. Ma, A. J. Gao, Y. J. Tong, Z. G. Zhang // *New Carbon Materials*. – 2016. – Vol. 31. – № 5. – P. 550-554.
92. Structural development of PAN-based carbon fibers studied by in situ X-ray scattering at high temperatures under load / H. Rennhofer, D. Loidl, S. Puchegger, H. Peterlik // *Carbon*. – 2010. – Vol. 48. – № 4. – P. 964-971.
93. Influence of heat treatment on physical-chemical properties of PAN-based carbon fiber / S. Wang, Z. H. Chen, W. J. Ma, Q. S. Ma // *Ceramics International*. – 2006. – Vol. 32. – № 3. – P. 291-295.
94. Dienes, G. J. Mechanism for Self-Diffusion in Graphite / G. J. Dienes, G. J. Dienest. – Text : electronic // *Journal of Applied Physics*. – 1952. – Vol. 23. – № 11. – P. 1194-1200. – URL: [/aip/jap/article/23/11/1194/160072/Mechanism-for-Self-Diffusion-in-Graphite](https://aip/jap/article/23/11/1194/160072/Mechanism-for-Self-Diffusion-in-Graphite) (date accessed: 26.07.2024).

95. Further investigation on boric acid catalytic graphitization of polyacrylonitrile carbon fibers: Mechanism and mechanical properties / Y. Wen, Y. Lu, H. Xiao, X. Qin // *Materials and Design*. – 2012. – Vol. 36. – P. 728-734.
96. Dependence of the mechanical properties, morphology, and structural characteristics of different types of carbon fibers on treatment temperature / A. V. Nashchokin, A. P. Malakho, A. A. Galiguzov [et al.] // *Fibre Chemistry*. – 2012. – Vol. 44. – № 3.
97. Влияние поверхностного модифицирования армирующего наполнителя углеродными наноструктурами на адгезионную прочность соединения волокно - эпоксидное связующее / Толбин. А.Ю., Нащокин. А.В., Кепман. А.В. [et al.] // *Известия высших учебных заведений. Химия и химическая технология*. – 2012. – Vol. 55. – № 6.
98. Effect of matrix texture on tensile strength and oxidation behavior of carbon fiber reinforced carbon composites / N. Iwashita, Y. Sawada, K. Shimizu [et al.] // *Carbon*. – 1995. – Vol. 33. – № 4. – P. 405-413.
99. Doble, J. B. hear str ensi e stress Specimen fabrication / J. B. Doble // *Composites*. – 1990. – Vol. 21. – № 5. – P. 389-395.
100. Manocha, L. M. Development of carbon/carbon composites by co-carbonization of phenolic resin and oxidised pan fibers / L. M. Manocha, H. Bhatt, S. M. Manocha // *Carbon*. – 1996. – Vol. 34. – № 7. – P. 841-849.
101. Pyrolysis kinetics of phenol–formaldehyde resin by non-isothermal thermogravimetry / H. Jiang, J. Wang, S. Wu [et al.] // *Carbon*. – 2010. – Vol. 48. – № 2. – P. 352-358.
102. Ko, T. H. Microstructural changes of phenolic resin during pyrolysis / T. H. Ko, W. S. Kuo, Y. H. Chang // *Journal of Applied Polymer Science*. – 2001. – Vol. 81. – № 5. – P. 1084-1089.
103. Sedghi, A. The effect of Graphitization on the Mechanical Properties of twodimensional carbon – carbon composites / A. Sedghi, F. Golestani Fard // *Materialwissenschaft und Werkstofftechnik*. – 1997. – Vol. 28. – № 5. – P. 236-240.
104. Зависимость свойств углерод-углеродного композиционного материала от свойств углеродных волокон, использованных для армирования / Н. А.В., М. А.П., Г. Н.В., Р. А.Д. // *Известия высших учебных заведений. Химия и химическая технология*. – 2015. – Vol. 58. – № 11.
105. Elastic properties of pyrolytic carbon with axisymmetric textures / T. Böhlke, K. Jöchen, R. Piat [et al.]. – Text : electronic // *Technische Mechanik - European Journal of Engineering Mechanics*. – 2010. – Vol. 30. – № 4. – P. 343-353. – URL: <https://journals.ub.ovgu.de/index.php/techmech/article/view/803> (date accessed: 23.07.2024).
106. Zaldivar, R. J. Some observations on stress graphitization in carbon-carbon composites / R. J. Zaldivar, G. S. Rellick // *Carbon*. – 1991. – Vol. 29. – № 8. – P. 1155-1163.

107. Reinforcement of C/C materials prepregs with pyrocarbon coated carbon fiber as the way to improve the prepregs properties after pyrolysis / A. Nashchokin, A. Malakho, I. Fomicheva, V. Avdeev // Journal of Materials Science. – 2024. – Vol. 59. – № 43. – P. 20257-20267.

Приложение А

УТВЕРЖДАЮ

Генеральный директор
АО НПО «УНИХИМТЕК»
Назарян Арам Хачикович

« 02 » декабря 20 24 г.



АКТ

о внедрении научных результатов
кандидатской диссертационной работы
Нащокина Антон Владимировича

Комиссия в составе:

Председатель:

начальник отдела расчётов АО НПО «УНИХИМТЕК» Вербицкий А.Б.

члены комиссии:

заместитель главного конструктора АО НПО «УНИХИМТЕК» Зотов В.В.

главный технолог АО НПО «УНИХИМТЕК» Баранникова С.Н.

составила настоящий акт о том, что научные результаты диссертационной работы Нащокина Антона Владимировича «Физико-химические свойства углеродных волокон, прошедших высокотемпературную обработку, и армированных ими углерод-углеродных материалов на основе фенопласта» использованы при совершенствовании технологии получения фрикционных композиционных углеродных материалов в ходе выполнения договора между АО НПО «УНИХИМТЕК» и ФГБОУ ВО МГУ имени М.В.Ломоносова по проведению научно-исследовательских, опытно-конструкторских и технологических работ по изучению в лабораторных условиях отдельных стадий технологических процессов получения фрикционных композиционных материалов, разработке и созданию комплекса экспериментальных стендов и оснастки для Химического факультета МГУ имени М.В.Ломоносова в рамках реализации Постановления Правительства РФ № 218. Полученные данные используются при производстве углеродных фрикционных материалов, предназначенных для авиационных тормозных дисков.

Члены комиссии:

начальник отдела расчётов АО НПО «УНИХИМТЕК»,

кандидат технических наук

заместитель главного конструктора

главный технолог

Вербицкий А.Б.

Зотов В.В.

Баранникова С.Н.

Приложение Б

УТВЕРЖДАЮ
Генеральный директор
ПАО АК «Рубин»
Ряпин И. А.
(подпись)
30.01.2024 г.



АКТ

о внедрении научных результатов
кандидатской диссертационной работы
Нащокина Антон Владимировича

Комиссия в составе:

Председатель: Селезнев Анатолий Николаевич.

члены комиссии: Курасов Роман Сергеевич, Аверин Константин Андреевич,
Бессарабов Евгений Николаевич

составила настоящий акт о том, что технологические операции, разработанные в диссертационной работе Нащокина Антона Владимировича «Физико-химические свойства углеродных волокон, прошедших высокотемпературную обработку, и армированных ими углерод-углеродных материалов на основе фенопласта», представленной на соискание ученой степени кандидата технических наук, опробованы и внедрены в цикл производства углерод-углеродных композиционных материалов для элементов конструкции тепловыделяющих и теплозащитных узлов высокотемпературных агрегатов в ПАО АК «Рубин».

Председатель комиссии:

Директор по продаже перспективных изделий,
доктор технических наук, профессор


(подпись)

Селезнев А.Н.

Члены комиссии:

Начальник производства углеродных композитов
и разработки новых материалов


(подпись)

Курасов Р.С.

Начальник цеха по производству
углеродных материалов,
кандидат технических наук


(подпись)

Аверин К.А.

Заместитель руководителя проекта
по силицированным материалам,
кандидат технических наук


(подпись)

Бессарабов Е.Н.