

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

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание ученой степени
кандидата технических наук

Казань – 2024 г

Работа выполнена в федеральном государственном бюджетном образовательном учреждении высшего образования «Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова».

Научный руководитель: кандидат химических наук, ведущий научный сотрудник
Малахо Артем Петрович

Официальные оппоненты:

Самойлов Владимир Маркович, доктор технических наук, АО «Научно-исследовательский институт конструкционных материалов на основе графита «НИИГрафит», главный научный сотрудник.

Беев Ауес Ахмедович, доктор химических наук, профессор, Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Кабардино-Балкарский государственный университет им. Х.М. Бербекова», центр прогрессивных материалов и аддитивных технологий, старший научный сотрудник.

Ведущая организация: Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования Российский химико-технологический университет имени Д. И. Менделеева.

Защита состоится «19» марта 2025 г. в 10 часов на заседании диссертационного совета 24.2.312.09, созданного на базе ФГБОУ ВО «Казанский национальный исследовательский технологический университет» по адресу: 420015, г. Казань, ул. К. Маркса, д. 68, зал заседаний Ученого совета, А-330.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке ФГБОУ ВО «Казанский национальный исследовательский технологический университет» и на сайте <https://www.kstu.ru/servlet/contentblob?id=525715>.

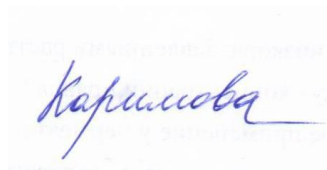
Отзывы на автореферат и диссертацию в двух экземплярах с подписями, заверенными печатью, просим направлять по адресу: 420015, г. Казань, ул. К. Маркса, д. 68, ученый совет, e-mail: upak@kstu.ru

В отзыве указываются фамилия, имя, отчество (полностью), ученая степень с указанием специальности, ученое звание, наименование организации и должность лица, представившего отзыв, с указанием структурного подразделения, почтовый адрес, телефон и адрес электронной почты (при наличии) (п. 28 Положения о присуждении ученых степеней)

Автореферат разослан « »

2025 г.

Ученый секретарь
диссертационного совета,



Л.К. Каримова

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность темы работы и степень её разработанности. 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, авиационные тормозные диски) 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 вязкозные 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 актуальны 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. 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. Однако, в углерод-углеродных композиционных материалах, армированных дискретными волокнами, взаимодействие волокно-матрица исследовано недостаточно глубоко: нет четкого понимания, как изменяется данный параметр и как он влияет на свойства материала в процессе карбонизации полимерной матрицы.

Из литературы известно, 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 карбонизированной 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 количества 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°C 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 физико-химических превращений в углеродных волокнах на основе полиакрилонитрила, прошедших высокотемпературную обработку, и их свойств 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 заключается в следующем:

- 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 характеристик 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/см³, что соответствует плотности заготовок серийно производимого материала после одного этапа пропитки и карбонизации под давлением

равной 1.61 г/см³. 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 углерод-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 на изгиб заготовок, армированных волокном с низкой адгезией к связующему, более чем на 15% выше прочности на изгиб заготовок, армированных необработанным карбонизованным волокном, и более чем на 60% выше прочности на изгиб 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 позволяют прогнозировать параметры таких заготовок после стадии первичного обжига.

Практическая значимость состоит в том, что установленные в работе зависимости свойств углерод-углеродных композиционных материалов от свойств исходных компонентов на разных стадиях карбонизации могут быть крайне полезны для создания материалов с прогнозируемыми функциональными характеристиками.

Данные, полученные для образцов, армированных волокнами с нанесенным на поверхность слоем пироуглерода, позволяют сократить количество стадий пропитки с последующей карбонизацией, необходимое для получения конечных изделий за счет высокой плотности заготовок после первичного обжига.

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. Также предложенные в работе технологические операции опробованы и внедрены в цикл производства углерод-углеродных композиционных материалов для элементов конструкции тепловыделяющих и теплозащитных узлов высокотемпературных агрегатов в ПАО АК «Рубин».

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.

Достоверность и обоснованность результатов и выводов исследования 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 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 2 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.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во «**Введении**» сформулирована общая проблематика диссертационной работы, обоснована актуальность и научная значимость выбранной темы, определены цели и задачи исследования.

Первая глава посвящена обзору литературы по теме диссертации. Глава состоит из пяти разделов, в которых проведен анализ существующих работ по основным объектам исследования (углеродному волокну и фенолформальдегидным смолам), методам модификации поверхности углеродных волокон, осаждению пироуглерода на поверхность углеродных волокон и С/С композиционных материалов на основе непрерывных и дискретных углеродных волокон.

В первом разделе приведены данные по типам и свойствам углеродных и графитированных волокон. Рассмотрены их основные отличия и методы получения. Приводятся данные по особенностям их применения. Проанализированы особенности и способы графитации углеродных волокон и эволюция их свойств при переходе от карбонизованных к графитированным. В качестве исходного волокна для получения модельных образцов композиционного материала выбрано волокно Formosa TC35-24k.

Во втором разделе приводятся данные по полимерным композиционным материалам. Представлена классификация таких материалов, их основные свойства и особенности. Отмечены основные отличия таких материалов, армированных дискретным волокном от материалов на основе непрерывных волокон и тканей. Рассмотрены методы получения полимерных композиционных материалов.

Третий раздел посвящен фенол-формальдегидным связующим для получения заготовок углерод-углеродных материалов, механизмам их отверждения и особенностям карбонизации. Приведены основные механизмы карбонизации смол. Приведены зависимости пористости и прочности от температуры обработки. Рассмотрена структура и морфология смол, карбонизованных при различных условиях. В качестве основной смолы для получения модельных образцов выбрана фенолформальдегидная смола СФП-012к с массовым содержанием уротропина в качестве отвердителя – 9.2%.

Четвертый раздел посвящен описанию композиционных материалов на основе фенолформальдегидных смол. Приведены зависимости свойств таких материалов от типа армирования и свойств границы раздела волокно-матрица. Рассмотрены основные способы получения углерод-углеродных композиционных материалов на основе фенолформальдегидных смол, армированных дискретными волокнами. Приведены данные по усадкам и прочностным характеристикам углерод-углеродных материалов и их заготовок.

В пятом разделе представлены методы поверхностной обработки углеродных волокон. Рассмотрено отличие методов, изменяющих структуру поверхности волокна и не влияющих на неё. Описаны структура, морфология, физико-химические свойства поверхности углеродных волокон, обработанных различными способами. В качестве основного способа обработки поверхности углеродного волокна выбран метод нанесения слоя пироуглерода.

Вторая глава – “Экспериментальная часть” посвящена экспериментальным методикам, используемым в работе.

В работе использовалось три типа поверхностной обработки волокна. В качестве исходного волокна использовался углеродный жгут Formosa TC35-24k. Первый тип поверхностной обработки заключался в том, что волокно отжигалось от аппрета в муфельной печи при 400°C в токе азота, в течение 1.5 часов. Вторым типом обработки была частичная графитация исходного волокна при температурах до 2800°C. Графитация проводилась в вакуумных высокотемпературных печах и в печах Кастнера. Третьим типом поверхностной обработки являлось осаждение слоя пироуглерода на поверхность волокон. Осаждение проводили в реакторе проточного типа при пониженном давлении 0.08 бар. В качестве прекурсора использовали метан марки В/Ч. Процесс осаждения вели от 5 до 20 минут с шагом в 5 минут. Обработанные волокна рубились на отрезки длиной 3.5 мм с помощью рубочной машины СР-100.

Образцы композиционных материалов для исследований изготавливались на основе выбранных исходных материалов методом горячего прессования в замкнутой форме. Перед прессованием проводилось сухое смешение рубленого волокна с фенолформальдегидной смолой в ножевом смесителе.

Пиролиз (карбонизацию) полученных модельных образцов проводили в реакторе проточного типа при пониженном давлении в токе азота, при температурах от 400°C до 900°C.

Перечисленные объекты исследования анализировались методами рентгенофазового анализа (РФА) (дифрактометр ARL X'TRA), термического анализа (термоанализатор NETZSCH STA 449C Jupiter), сканирующей электронной микроскопии (микроскопы Helios 660 и Tescan Vega II), спектроскопии комбинационного рассеяния (КР-спектроскопии) (спектрометр Horiba, длина волны лазера 517 нм),

низкотемпературной адсорбции азота (приборы Qsurf Surface Area Analyzer 9600 и Sorptomatic1990), механических характеристик (универсальная испытательная машина Hounsfield H5K-S), гидростатического взвешивания и др.

Третья глава – “Обсуждение результатов” является основной.

При карбонизации заготовок углерод-углеродных композиционных материалов 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. Наблюдается взаимосвязь направления сокращения объема матрицы от типа волокна – в случае волокон с большим количеством групп или шероховатостей на поверхности усадка происходит по направлению к волокну, для гладких и химически инертных волокон наоборот. Вследствие этого, для композитов на основе волокон, имеющих плохую адгезию, после карбонизации характерны протяженные поры вдоль волокон, отделяющие их от матрицы. В то же время, чрезмерная адгезия между волокном и матрицей для такого типа материалов также нежелательна, так как ведет к усадке на волокно и существенному растрескиванию матрицы, что делает конечный материал крайне хрупким.

Исходя из этого, для исследования было выбрано исходное углеродное волокно с поверхностью, на которой находится большое количество химически активных групп, но поверхность которого гладкая. Также, из него были получены частично графитированные волокна, где количество таких групп уменьшается с увеличением температуры обработки. Для таких волокон сила адгезионной связи волокно-матрица преимущественно обусловлена количеством механических дефектов и шероховатостей на поверхности волокна.

Был проведен анализ прочностных характеристик волокон, обработанных при различных температурах. Результаты приведены в таблице 1.

Таблица 1. Механические характеристики анализируемых УВ марки ТС35-24к

Температура обработки, °C	Свойства волокон					
	Линейные размеры		Механические свойства			
	диаметр, мкм	вариация, мкм	Прочность на разрыв		Модуль упругости	
			Среднее значение, ГПа	Вариация, ГПа	Среднее значение, ГПа	Вариация, ГПа
1400	8.62	±0.48	3.61	±0.45	193	±8
2000	6.88	±0.64	3.19	±0.47	249	±21
2200	6.15	±0.89	4.32	±1.46	402	±130
2400	6.76	±0.87	3.90	±0.39	350	±33
2800	6.11	±1.02	1.42	±0.75	489	±113

Полученные результаты согласуются с литературными данными. Так прочность монофиламентов углеродного волокна на разрыв падает с увеличением температуры, а модуль упругости растет. Однако, в интервале температур 2200°C-2400°C наблюдается нарушение описанных закономерностей и прочность возрастает скачкообразно. Такой

эффект связывают с исчезновением дефектов и релаксацией напряжений на этом этапе карбонизации, возникающих при более низких температурах.

Методом сканирующей электронной микроскопии были исследованы структура и морфология поверхности всех исследуемых волокон. На рисунке 1 для примера представлены снимки СЭМ срезов и поверхности исходных волокон TC35-24к с отожжённым при 400°C аппретом и волокон, прошедших обработку при 2800°C.

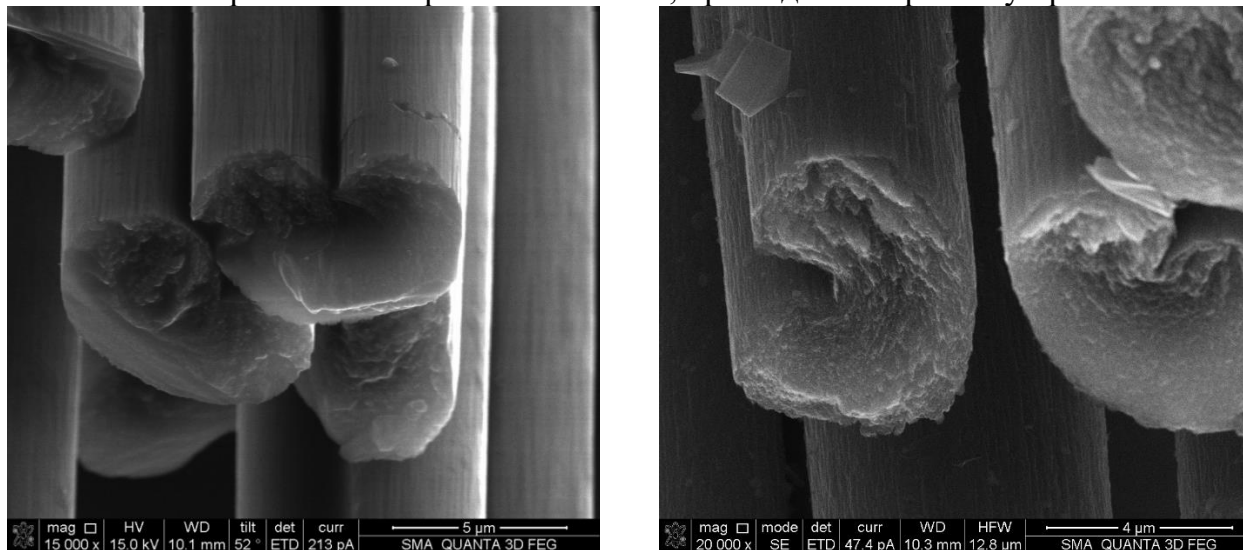


Рисунок 1. Поперечное сечение волокна Formosa TC35-24к.

Исходное волокно Formosa имеет однородную мелкофибрилярную структуру. Поверхность волокна чистая, практически без инородных включений. При увеличении температуры волокно сохраняет форму поперечного сечения, но приобретает хорошо заметную слоистую структуру. Поверхность волокна становится шероховатой.

Также, все использованные в работе термообработанные волокна были проанализированы методом РФА, была определена их истинная и кажущаяся плотности.

На основании полученных результатов было сделано предположение, что открытая пористость волокон стремится к нулю, что согласуется с литературными данными. Анализируя структурные данные, полученные методом РФА, можно отметить, что графитоподобные структуры в волокнах с размером кристаллитов до 5, что соответствует турбостратной структуре, возникают при температуре не менее 2200°C. При 2800°C размер кристаллитов достигает 15, что говорит о достижении высокой степени графитации.

Во второй части работы исследовались изменения в композитах, обусловленные превращениями в матричном материале – фенол-формальдегидной смоле.

Для оценки изменений, происходящих с плотностью и пористостью образцов, был использован метод гидростатического взвешивания. 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 2.

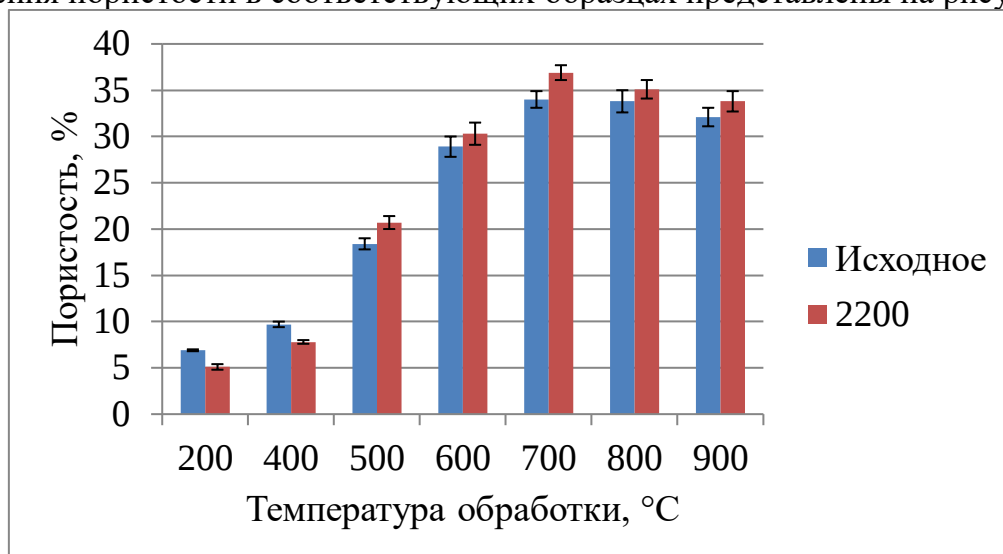


Рисунок 2. Зависимость величины пористости образцов от температуры обработки.

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 шероховатой 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, в образцах на исходном волокне матрица отслаивается от армирующих волокон и усаживается вдоль них, в результате чего растрескивается меньше.

На полученной зависимости замечен 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.

Чтобы проверить предположение о том, что наиболее активные процессы выделения летучих при карбонизации матрицы завершаются при температурах порядка 700°C была проанализирована зависимость потери массы образцов от температуры обработки. Такая зависимость для материала на основе матрицы из фенол-формальдегидной смолы, армированного исходными углеродными волокнами, представлена на рисунке 3. 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. Это обусловлено основными температурными регионами протекания реакций карбонизации и согласуется с механизмами, предложенными в литературе.

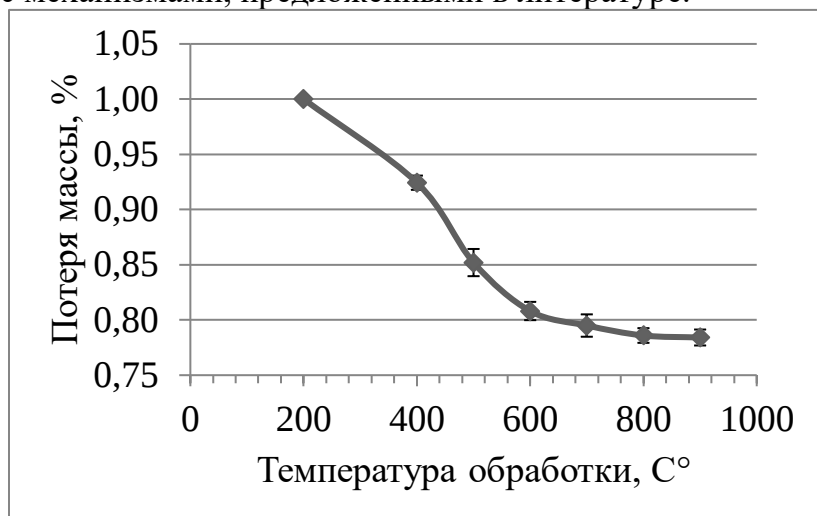


Рисунок. 3. Зависимость потери массы от температуры обработки в заготовке углерод-углеродного материала на основе фенол-формальдегидной смолы и исходных углеродных волокон.

Полученные данные коррелируют с ранее высказанным предположением. Таким образом действительно до 700°C порообразование вызвано одновременно протекающими процессами термического разложения и выделения летучих и растрескивания матрицы за счет усадок, а при более высоких температурах изменения в пористой структуре вызваны лишь усадками. При этом процесс уплотнения матрицы за счет усадок начинает доминировать над процессом растрескивания, что приводит к тому, что плотность композита начинает возрастать.

Для более точного подтверждения высказанных предположений потеря массы при термообработке материала, армированного исходным волокном, была проверена методом дифференциальной сканирующей калориметрии (ДТГ). Также данный метод позволил выявить температуры, при которых происходят основные химические превращения с матрицей композитов. При анализе кривых ДТГ, приведенных на рисунке 4, 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, описанными в литературе. 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.

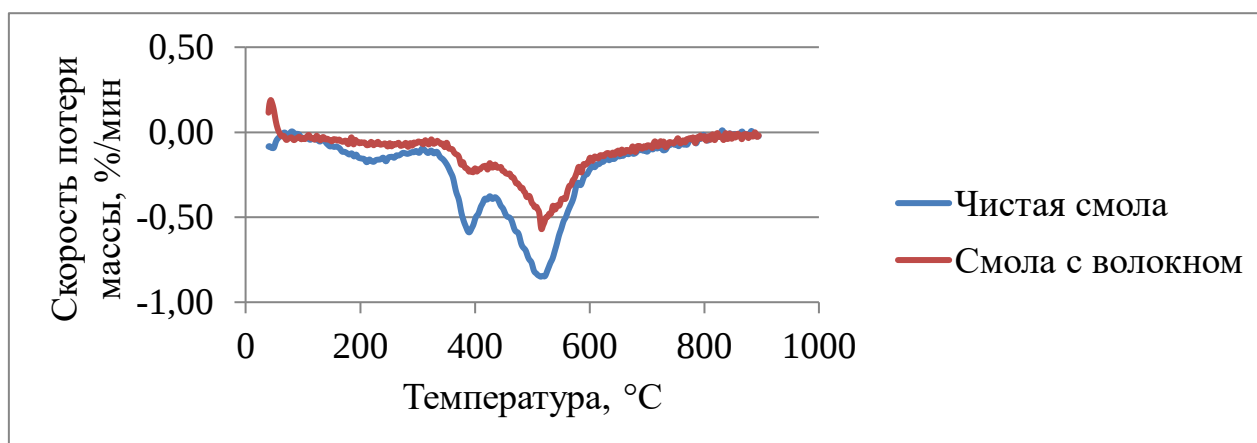


Рисунок 4. ДТГ кривые чистой фенол-формальдегидной смолы и композиционного материала, армированного углеродными волокнами, на ее основе.

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 потери массы и пористости образцов.

В третьей части работы была изучена зависимость механических характеристик образцов, армированных волокнами различного типа, в зависимости от температуры обработки. Для оценки влияния прочности адгезионного взаимодействия на свойства композиционных материалов в ходе их карбонизации были получены образцы, армированные исходными и частично графитированными при 2200°C и 2400°C волокнами. Такие волокна имеют более развитую поверхность и должны лучше взаимодействовать с матрицей.

На рисунке 5 приведена диаграмма, демонстрирующая зависимость механических свойств заготовок материалов, армированных исходным карбонизованным волокном, в сравнении со свойствами материалов, армированных волокнами, обработанными при 2200°C и 2400°C, от температуры пиролиза заготовок.

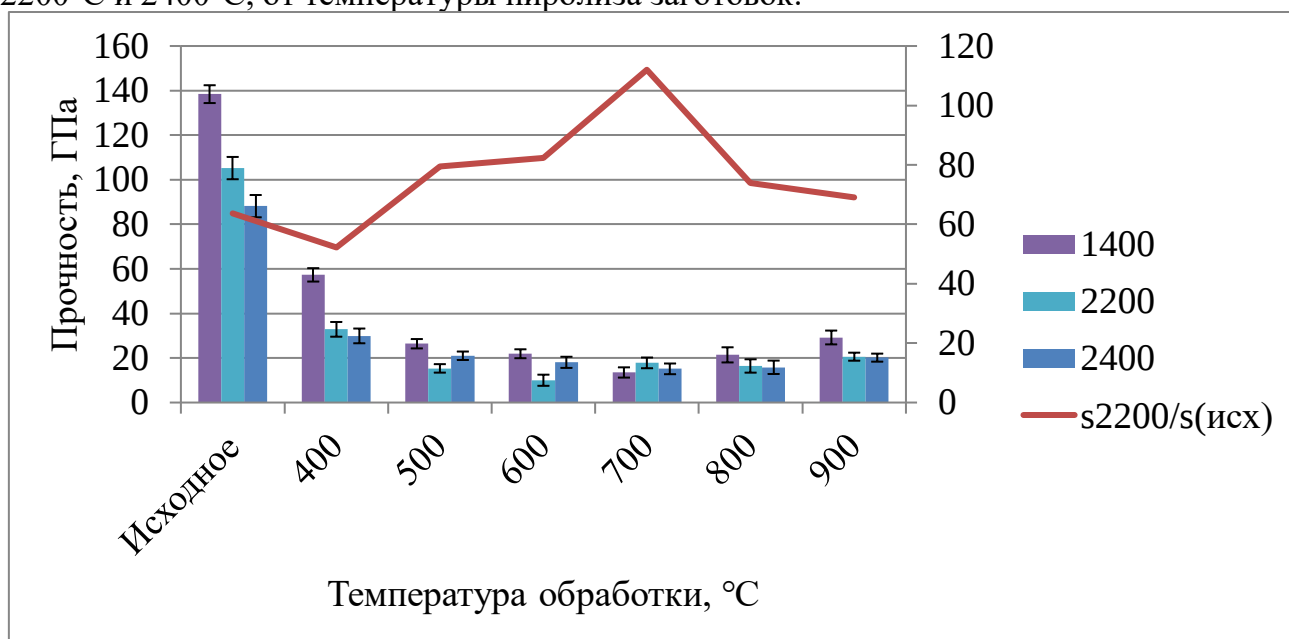


Рисунок 5. Сравнение прочности на изгиб заготовок углерод-углеродных композитов, обработанных при различных температурах.

Наблюдаемое резкое падение прочности обусловлено тем, что при карбонизации происходит разрушение полимерной структуры матрицы и её усадка, которая приводит к возникновению различных дефектов.

При этом, как следует из графика, падение прочности композитов, армированных термообработанным волокном, с увеличением температуры обработки происходит быстрее вплоть до температуры 700°C. По всей видимости частично графитированные волокна действительно имеют лучшую адгезию к матрице, что приводит к образованию существенных напряжений на начальном этапе карбонизации композита и ведет к растрескиванию матрицы, в то время, как в композитах на исходном волокне этот процесс выражен в меньшей степени. При температуре обработки 700°C прочность на изгиб исследуемых материалов начинает возрастать, что может быть вызвано усадкой и уплотнением матрицы, при этом более шероховатые термообработанные волокна снова зажимаются матрицей и приводят к улучшению механических характеристик материала. Однако, дальнейшие усадки приводят к очередному этапу растрескивания материала и в конечном итоге прочность материалов на исходном волокне вновь оказывается выше. Высказанные предположения подтверждаются снимками РЭМ, представленными на рисунке 6.

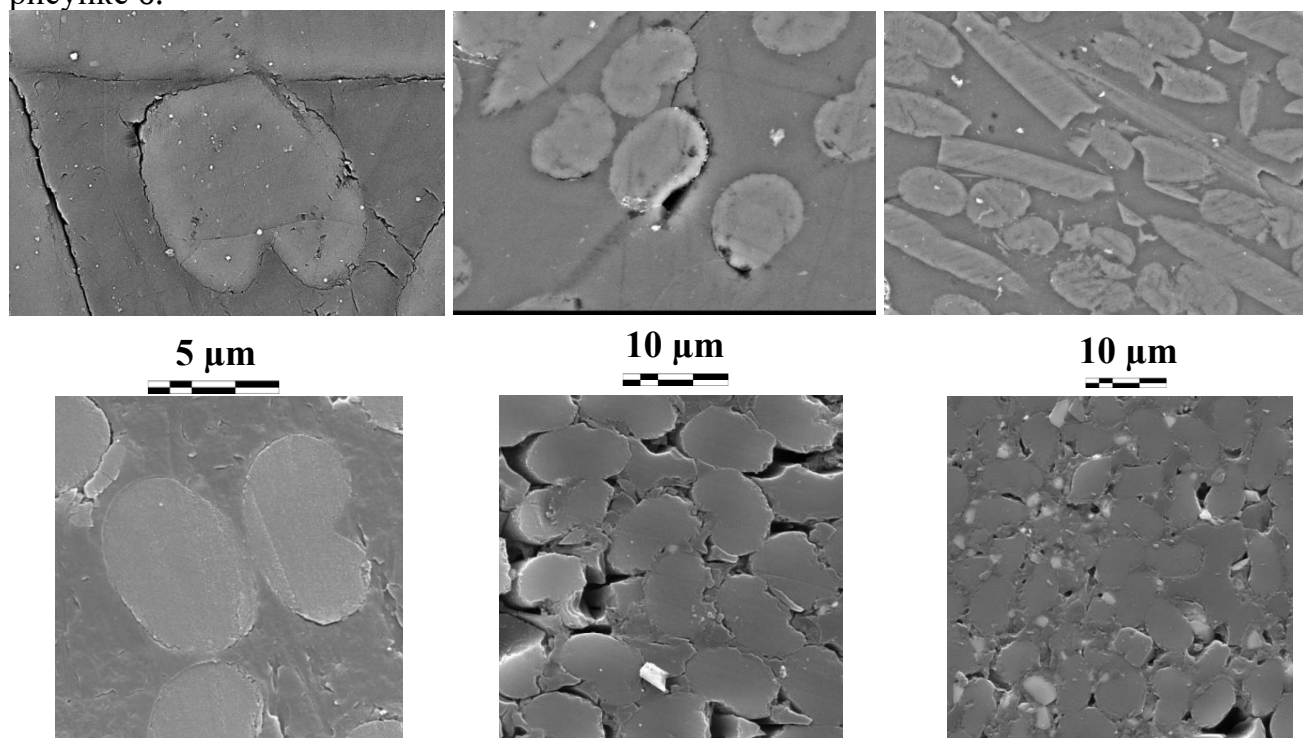


Рисунок 6. Снимки СЭМ шлифованной поверхности заготовок углерод-углеродных материалов

По мере увеличения температуры обработки матрица сокращается в объеме, а направление усадки определяется прочностью связи волокно-матрица, и направлено в сторону волокна. В результате происходит растрескивание матрицы в её объеме и существенное снижение механических характеристик.

Возникновение описанных дефектов, безусловно, оказывает ключевое влияние на механику разрушения композиционного материала. 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.

Таким образом, наблюдаемую зависимость прочности от температуры обработки образцов можно объяснить следующим образом - снижение прочности вплоть до 700°C связано с ростом количества дефектов в матрице, вызванных выходом летучих, усадками и отслоением матрицы от волокон. После 700°C новые дефекты в матрице возникают только в результате усадок, при этом волокно начинает зажиматься в матрице, что вместе с увеличением прочности отдельных фрагментов матрицы за счет её более полной карбонизации приводит к повышению прочности. Данные процессы хорошо прослеживаются на снимках РЭМ, представленных на рисунке 7.

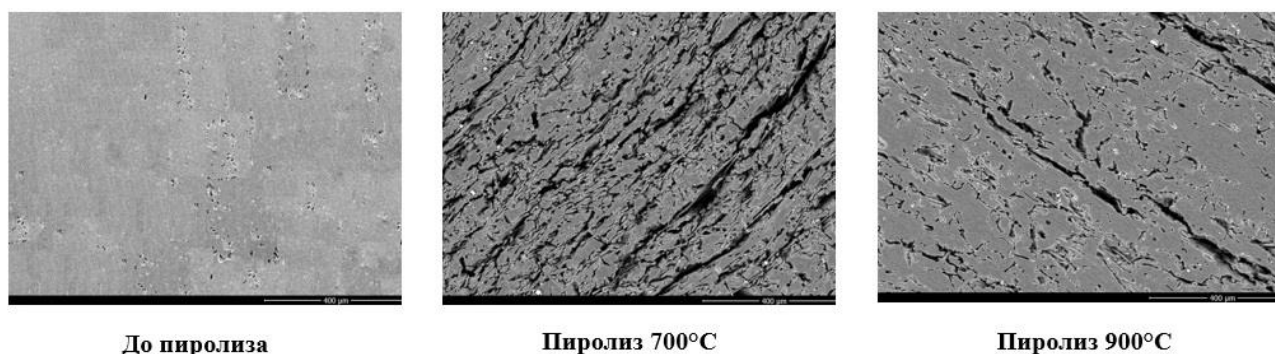


Рисунок 7. Изменения в структуре заготовок композитов в зависимости от температуры пиролиза

Полученные результаты свидетельствуют о том, что для получения углерод-углеродных композиционных материалов с высокими физико-механическими характеристиками армирующее волокно должно быть прочным, а адгезионный контакт между ним и матрицей в полимерной заготовке материала должен быть минимальным. Чтобы проверить этот вывод в финальной части работы было решено покрыть исходные нетермообработанные армирующие волокна слоем пироуглерода. Было получено 4 типа волокон с различной толщиной слоя пироуглерода. Осаждение пироуглерода велось в течение 5, 10, 15 и 20 минут для каждого типа волокон, соответственно.

Для определения толщины слоя пироуглерода на волокнах и изучения морфологии их поверхности полученные образцы были исследованы с помощью СЭМ. Сколы волокон для определения толщины слоя пироуглерода получали замораживанием жгутов волокон в жидком азоте с последующим их резким надрывом. На рисунке 8 приведены изображения СЭМ сколов волокна, на которое пироуглерод осаждался в течение 20 минут. Из приведенных снимков видно, что средняя толщина слоя пироуглерода для этого образца составляет около 115 нм.

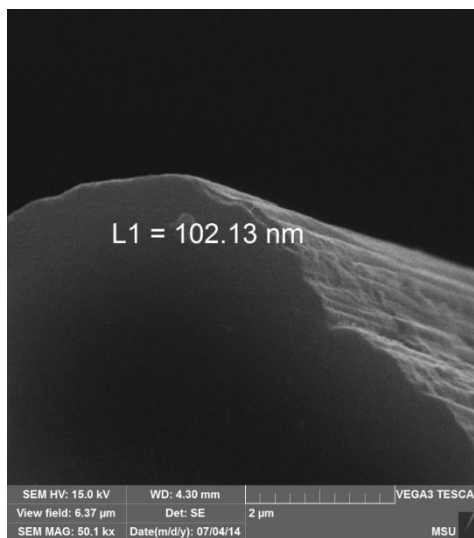
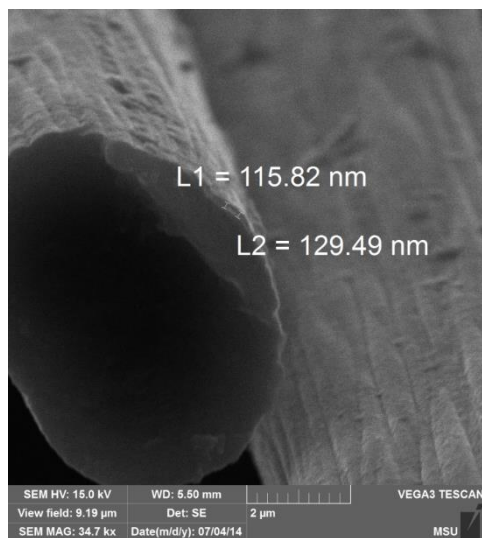


Рисунок 8. Сколы волокна Formosa TC35-24к со слоем пироуглерода, сформировавшимся за 20 минут.

Была определена прочность на разрыв монофиламентов полученных образцов. Результаты измерений приведены в таблице 2.

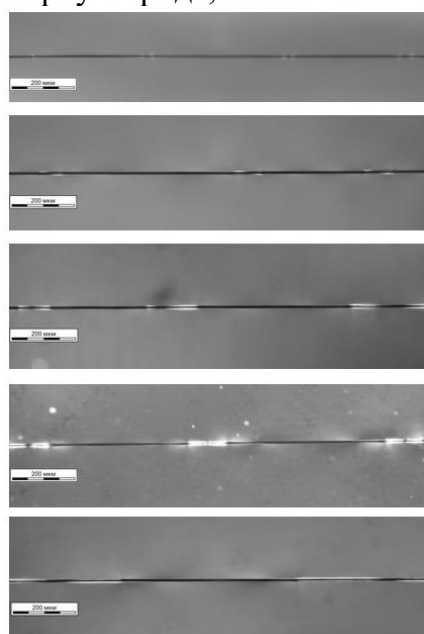
Таблица 2. Толщина слоя пироуглерода и прочность на разрыв монофиламентов углеродных волокон, покрытых слоем пироуглерода.

Продолжительность обработки углеродных волокон, мин	Толщина слоя пироуглерода, нм	Прочность, ГПа
0	0	4.0±0.2
5	40	4.2±0.17
10	80	3.8±0.14
15	115	4.0±0.19
20	150	4.0±0.15

Для оценки прочности адгезионного взаимодействия волокон с различной толщиной слоя пироуглерода и матрицей был применен метод фрагментации волокна в полимерной матрице. Суть метода заключается в том, что монофиламент испытуемого волокна заливают прозрачной эпоксидной смолой в форме в виде лопатки, после чего отверждают смолу. Затем лопатку растягивают на разрывной машине и смотрят под микроскопом на свет. Средняя длина, на которую фрагментируется монофиламент волокна в толще матрицы является его критической длиной и позволяет определить адгезию между волокном и матрицей. Чем меньше длина – тем лучше адгезия. Также метод позволяет увидеть степень, с которой происходит отслоение волокна от матрицы.

На рисунке 9 видно, что с увеличением времени осаждения пироуглерода и, как следствие, увеличением толщины его слоя, происходит уменьшение прочности межфазного взаимодействия волокно-матрица. Таким образом можно варьировать

прочность межфазного взаимодействия волокно-матрица, изменяя толщину слоя пироуглерода, наносимого на поверхность армирующих волокон.



Толщина слоя ПУ = 0 нм

$l_k = 505$ мкм

Толщина слоя ПУ = 40 нм

$l_k = 517$ мкм

Толщина слоя ПУ = 80 нм

$l_k = 513$ мкм

Толщина слоя ПУ = 115 нм

$l_k = 567$ мкм

Толщина слоя ПУ = 150 нм

$l_k = 680$ мкм

Рисунок 9. Характер разрушения модельных образцов и значения критической длины в зависимости от толщины слоя пироуглерода на поверхности волокон

Следует отметить, что характер разрушения в местах разрыва волокна одинаков как для исходного волокна, так и для волокна с максимальной толщиной слоя пироуглерода на поверхности. Разрыва в матрицу не наблюдается в обоих случаях: происходит отслоение матрицы от волокна в местах разрыва. Однако, для волокон, покрытых пироуглеродом, наблюдается существенное увеличение длины отслоений. Увеличение толщины слоя приводит к заметному росту длины отслоений.

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.

Типичные кривые нагружения для выбранных волокон приведены на рисунке 10.

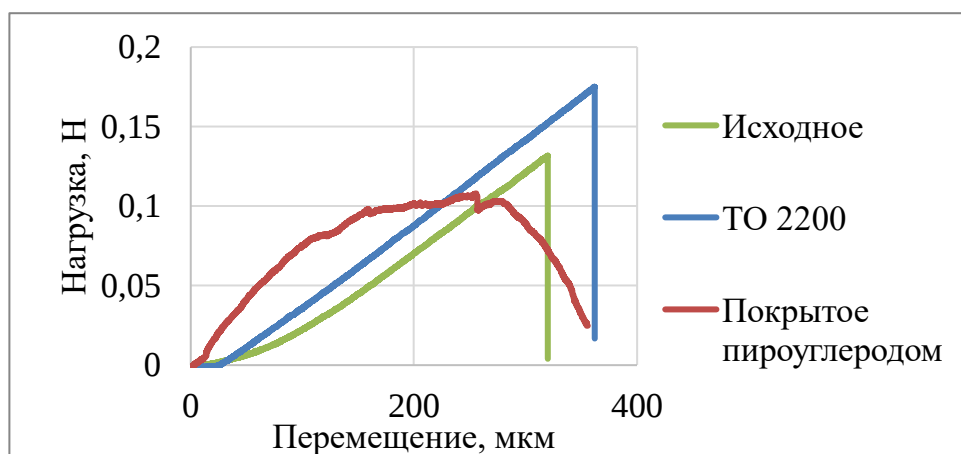


Рисунок 10. Типичные кривые нагружения исследуемых типов волокон при выдергивании их из капли связующего.

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 11 приведены средние значения прочности межфазного взаимодействия, рассчитанные на основе полученных данных.

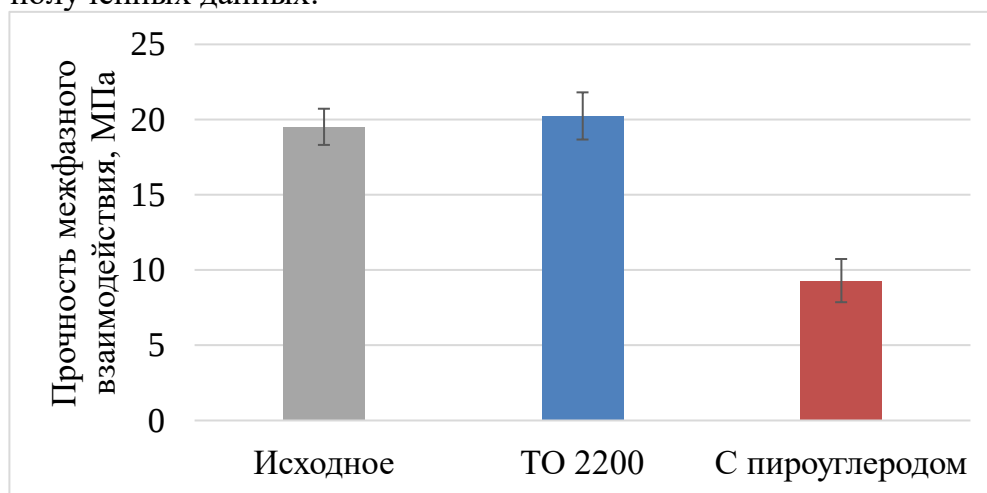


Рисунок 11. Прочность межфазного взаимодействия между исследуемыми волокнами и фенол-формальдегидной смолой.

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 в случае углеродного 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.

По результатам определения прочности межфазного взаимодействия для создания модельных образцов было выбрано волокно с самым толстым слоем пироуглерода, как обладающее наименьшей адгезией. Прочностные характеристики этих образцов

приведены в сравнении с характеристиками образцов, полученных ранее (рисунок 12). Хорошо видно, что в нашем случае наилучшими характеристиками обладают образцы на основе волокон, покрытых слоем пироуглерода, в то время как образцы на основе исходных и термообработанных волокон сильно уступают в прочности. Это подтверждает предположение о том, что чрезмерный адгезионный контакт оказывает негативное влияние на свойства углерод-углеродных материалов из-за процессов растрескивания, происходящих при карбонизации.

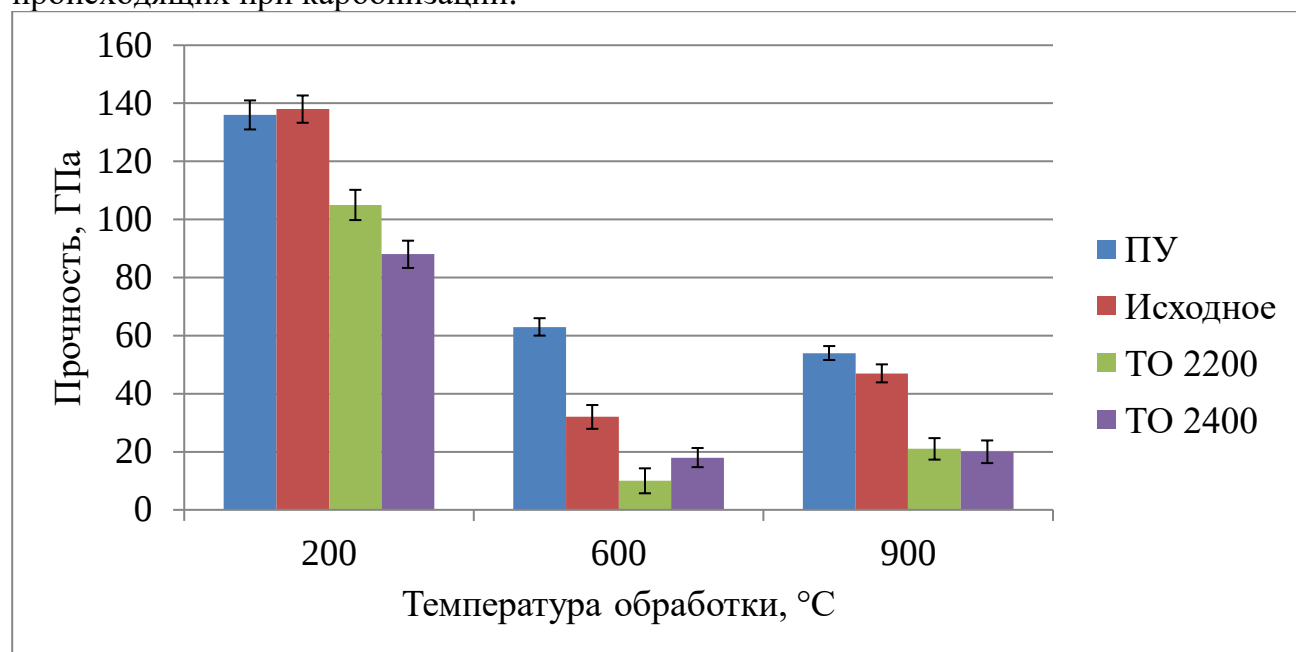


Рисунок 12. Прочность на изгиб заготовок углерод-углеродных материалов с различными типами армировки.

Анализ структуры заготовок композитов с волокнами, покрытыми слоем пироуглерода, продемонстрировал, что существенного растрескивания не происходит даже при 600°C. При 900°C трещины все же появляются, но они не так значительны, как в описанных выше случаях (рисунок 13).

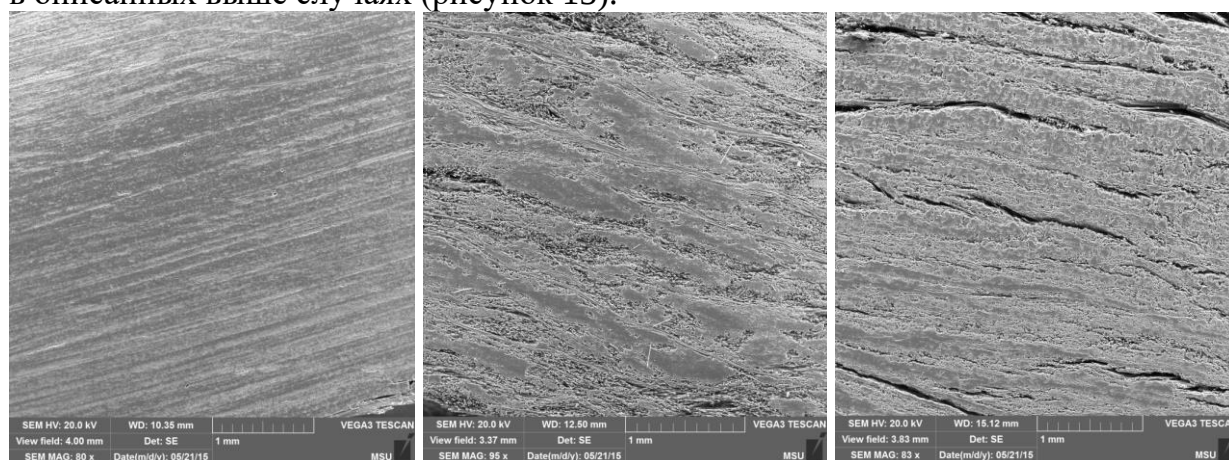


Рисунок 13. Снимки СЭМ шлифованной поверхности заготовок углерод-углеродных материалов, армированных волокнами, покрытыми слоем пироуглерода, полученных при температурах 200°C, 600°C и 900°C.

Анализ адгезионного контакта с помощью СЭМ (рисунок 14) продемонстрировал, что для нетермообработанных образцов композита наблюдаются отслоения некоторых волокон от матрицы. Начиная с 600°C, волокна оказываются плотно зажаты в матрицу, её растрескивания не происходит.

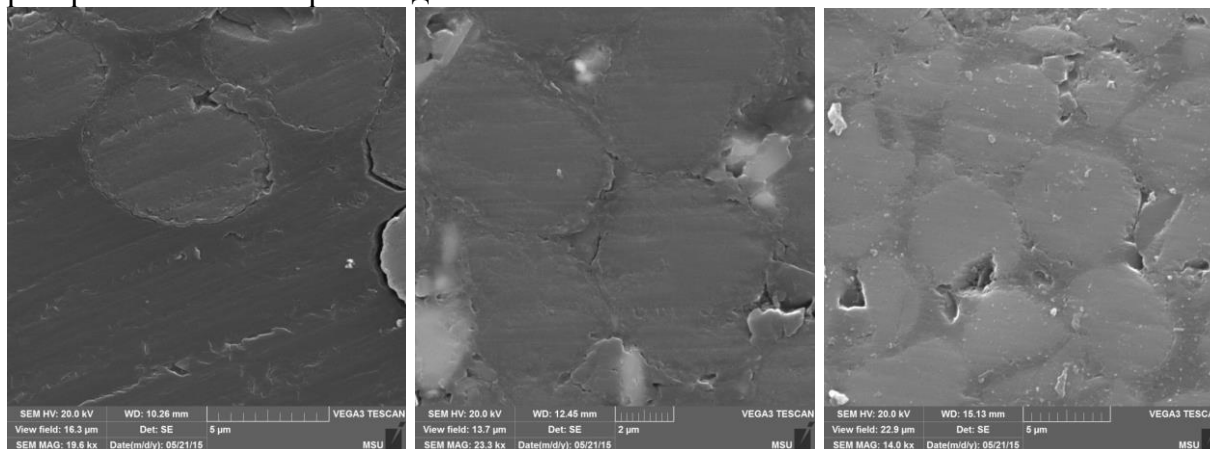


Рисунок 14. Снимки СЭМ шлифованной поверхности заготовок углерод-углеродных материалов, армированных волокнами, покрытыми слоем пироуглерода, полученных при температурах 200°C, 600°C и 900°C.

Таким образом, пироуглерод, нанесенный на поверхность армирующих волокон, выступает в роли амортизирующего слоя между ними и матрицей. Обладая невысоким модулем упругости и обеспечивая низкую адгезию волокон, слой пироуглерода позволяет волокнам проскальзывать в заготовках углерод-углеродных композиционных материалов при их термообработке. В результате этого армирующий каркас не препятствует наиболее существенным усадкам, происходящим в матрице при её переходе из полимерной в углеродную при температурах термообработки 600-700°C, вызванных термодеструкцией связующего. При этом усадки, происходящие при более высоких температурах обусловлены в большей степени упорядочением углеродной структуры материала и приводят к постепенному сжатию матрицы, в результате чего волокно оказывается зажатым в ней и его прочность реализуется более полно. Это позволяет получать более прочные и плотные материалы после первичного обжига, что может позволить снизить длительность процесса дополнительного уплотнения при производстве углерод-углеродных материалов в промышленности.

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 материала 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°C 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 РАБОТ, ОПУБЛИКОВАННЫХ ПО ТЕМЕ ДИССЕРТАЦИИ

Статьи в рецензируемых изданиях, рекомендованных ВАК для размещения материалов диссертаций:

1. **Нащокин А.В.** Изучение зависимости механических свойств, морфологии и структурных характеристик различных типов углеродных волокон от температуры обработки / Нащокин А.В., Малахо А.П., Галигузов А.А., Кулаков В.В., Селезнев А.Н., Авдеев В.В. // Химические волокна. –2012. –№ 3 – С. 44-49. [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. – P. 180-185. **(Q3)** DOI 10.1007/s10692-012-9425-5]

2. Толбин А.Ю. Влияние условий каталитического роста углеродных наноструктур на механические характеристики модифицированных углеродных волокон / Толбин А.Ю., **Нащокин А.В.**, Кепман А.В., Дунаев А.В., Малахо А.П., Морозов В.А., Селезнев А.Н., Сорокина Н.Е., Авдеев В.В. // Химические волокна. –2012. –№ 2 – С. 23-27. [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. – Vol. 44. – № 2. – P. 95-100. **(Q3)** DOI 10.1007/s10692-012-9406-8]

3. Толбин А.Ю. Влияние поверхностного модифицирования армирующего наполнителя углеродными наноструктурами на адгезионную прочность соединения волокно-эпоксидное связующее / Толбин А.Ю., **Нащокин А.В.**, Кепман А.В., Малахо А.П., Сорокина Н.Е., Авдеев В.В. // Известия высших учебных заведений. Химия и химическая технология. –2012. –Т. 55 (6) – С. 44-47.

4. Толбин А.Ю. Получение бикомпонентных волокон модифицированием поверхности волокнистого наполнителя углеродными наноструктурами / Толбин А.Ю., **Нащокин А.В.**, Кепман А.В., Малахо А.П., Сорокина Н.Е., Морозов В.А., Кулаков В.В., Селезнев А.Н., Авдеев В.В. // Химические волокна. –2012. –№ 4 – С. 57-63. [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. – P. 252-258. **(Q3)** DOI 10.1007/s10692-012-9441-5]

5. **Нащокин А.В.** Эволюция физико-химических свойств углерод-углеродных композиционных материалов на основе фенол- формальдегидной смолы и дискретного углеродного волокна / Нащокин А.В., Малахо А.П., Гараджа Н.В., Рогозин А.Д. //

Химические волокна. –2015. –№ 6 – С. 43-50. [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. – P. 465-471. (**Q3**) DOI 10.1007/s10692-016-9715-4]

6. Шорникова О.Н. Исследование смачивания углеродных волокон расплавами пека / Шорникова О.Н., Малахо А.П., Говоров А.В., Галигузов А.А., **Нащокин А.В.**, Авдеев В.В. // Химические волокна. –2015. –№ 5 – С. 30-35. [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. – P. 367-371. (**Q3**) DOI 10.1007/s10692-016-9694-5]

7. **Нащокин А.В.** Зависимость свойств углерод-углеродного композиционного материала от свойств углеродных волокон, использованных для армирования / Нащокин А.В., Малахо А.П., Гараджа Н.В., Рогозин А.Д. // Известия высших учебных заведений. Химия и химическая технология. –2015. –Т. 58 (11) – С. 86-90.

8. **Nashchokin A.** Reinforcement of C/C materials prepregs with pyrocarbon coated carbon fiber as the way to improve the prepregs properties after pyrolysis / Nashchokin A., Malakho A., Fomicheva I., Avdeev V. // Journal of materials science. –2024. –№ 59(43). – P. 20257-20267 (**Q1**) DOI 10.1007/s10853-024-10305-3.

Патенты

1. Патент RU 2484035. Связующее для производства фрикционных композиционных углерод-углеродных материалов, способ получения материала и материал / Малахо А.П., **Нащокин А.В.**, Авдеев В.В., Кенигфест А.М., Кулаков В.В., Крамаренко Е.И.; заявитель и патентообладатель ПАО «Авиационная компания «Рубин». – №2012101655; заявл. 18.01.2012; опубл. 10.06.2013.

2. Патент RU 2674202. Гибридное связующее для получения тепло-химически стойкого пресс-материала и пресс-материал на его основе / Яковлев Ю.Ю., **Нащокин А.В.**, Калугин Д.И., Галигузов А.А., Малахо А.П., Авдеев В.В. заявитель и патентообладатель АО «Институт новых углеродных материалов и технологий». – №2018116053; заявл. 27.04.2018; опубл. 05.12.2018.

Материалы конференций

1. **Нащокин А.В.** Модификация поверхности углеродных волокон нано- и микро-размерными углеродными структурами / Нащокин А.В., Толбин А.Ю. // XVIII Международная конференция студентов, аспирантов и молодых ученых «Ломоносов-2011». Секция «Химия». Москва, 2011. http://lomonosov-msu.ru/archive/Lomonosov_2011/1349/34797_3451.doc

2. Tolbin A.Yu. Non destructive carbon fiber surface modification with carbon nanostructures / Tolbin A.Yu., **Naschokin A.V.**, Kepman A.V., Sorokina N.E. // NANOSMAT-2011. Krakow, Poland, 2011. – P. 139.

3. Толбин А.Ю. Регулирование свойств поверхности углеродных волокон для создания наноконпозиционных материалов на их основе / Толбин А.Ю., **Нащокин А.В.**, Кепман А.В., Сорокина Н.Е. // Выставка инновационных проектов. Москва, 2011. – С. 68.

4. **Nashchokin A.V.** Controlled growth of carbon nanostructures on the surface of carbon fiber / Nashchokin A.V., Tolbin A.Yu., Malakho A.P., Kepman A.V., Avdeev V.V. // Carbon 2012. Krakow, Poland, 2012. – ID 668.

5. Tolbin A.Yu. Adhesion between epoxy matrix and carbon fiber grafted with carbon nanostructures of various morphology / Tolbin A.Yu., **Nashchokin A.V.**, Kepman A.V., Malakho A.P., Sorokina N.E., Avdeev V.V. // Carbon 2012. Krakow, Poland, 2012. – ID 819.

6. **Нащокин А.В.** Физико-химические превращения в углеродном ПАН волокне при высоких температурах / Нащокин А.В., Юрков А.Л., Малахо А.П. // XXVII Международная научная конференция студентов, аспирантов и молодых ученых "Ломоносов 2020", Москва, 2020. https://lomonosov-msu.ru/archive/Lomonosov_2020/data/19565/uid443748_aa35bbff0534524d376160c992723220ad498595.doc?ysclid=lrep91gz8j849105809.

7. **Нащокин А.В.** Пироуглерод, как модификатор межфазной границы волокно-матрица в углерод-углеродных материалах / Нащокин А.В., Малахо А.П., Авдеев В.В. // 16 Международная конференция " Углерод: фундаментальные проблемы науки, материаловедение, технология", Москва, 2024.