



НИИГРАФИТ
РОСАТОМ

**НАУЧНО-ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКОМУ
ИНСТИТУТУ КОНСТРУКЦИОННЫХ
МАТЕРИАЛОВ НА ОСНОВЕ
ГРАФИТА – 60 ЛЕТ**

Сборник статей

Научные технологии

Москва, 2020

Редакционная коллегия:

**Бейлина Н.Ю., Гареев А.Р., Елизаров П.Г.,
Проценко А.К., Самойлов В.М., Фирсова Т.Д.**

Научно-исследовательскому институту
конструкционных материалов на основе графита – 60
лет. Сборник статей. М.: Научные технологии, 2020 –
224 с.

ISBN 978-5-4443-0220-0

В сборнике представлены статьи сотрудников АО «НИИГрафит», посвященные исследованию и разработке конструкционных материалов и изделий нового поколения, использующихся в атомной энергетике, авиа-космической отрасли, электронике, медицине и многих других отраслях промышленности.

Издание предназначено для специалистов, занимающихся созданием и использованием конструкционных материалов на основе углерода, преподавателей и студентов материаловедческих специальностей университетов.

НИИГрафит, 2020
Научные технологии, 2020

СОДЕРЖАНИЕ

<i>В.И. Костиков</i>	
К 60-летию образования НИИГрафит	4
<i>Н.Ю. Бейлина, А.В. Петров А.В., А.А. Терентьев</i>	
Физико-химические и технологические особенности выбора сырьевых источников для производства углеродных материалов	7
<i>С.А. Колесников, А.А. Антанович, Д.С. Максимова, Е.Г.Чеблакова</i>	
Изостатические технологии в изготовлении углерод-углеродных композиционных материалов	19
<i>С.А.Колесников, Л.В.Ким, В.А.Воронцов, А.К.Проценко</i>	
Исследование формирования теплофизических характеристик углерод-углеродных композиционных материалов	50
<i>Д.Б. Вербец, И.А.Бубненко, Н.Н.Степарева, В.М.Самойлов, Ю.И.Кошелев</i>	
Рентгеноструктурные исследования углеродных волокон после термических воздействий при разных способах пробоподготовки	74
<i>Д.Б. Вербец, В.М. Самойлов, И.А. Бубненко, Л.М. Бучнев, А.В.Находнова, Н.Н.Степарёва</i>	
Изменение структуры и свойств углеродных волокон при Графитации с использованием вытяжки или галогенсодержащей среды	86
<i>И.А. Бубненко, Ю.И. Кошелев, Н.Н. Степарева, А.А. Швецов, Н.Г. Бардин, Н.И. Полушин, М.С. Овчинникова</i>	
Исследование структуры микрогруппировок углерода в расплавах никеля и кремния	103
<i>И.А. Бубненко, Ю.И. Кошелев, Н.Н. Степарева, А.А. Швецов, Н.Г. Бардин, Е.Г. Чеблакова, Н.И. Полушин, М.С. Овчинникова</i>	
Механизм образования карбида кремния при жидкофазном взаимодействии кремния с углеродом	114
<i>Г.Г. Зайцев, В.А. Воронцов, В.М. Самойлов, Е.А. Данилов, А.А. Конюшенков, А.А. Северов</i>	
Теплофизические и механические свойства углерод-углеродного композиционного материала после высокотемпературной обработки	140
<i>А. Л. Меламед, Н. А. Корчинский, Л. В. Ким, В. А.Воронцов</i>	
Изучение изменения свойств углерод-углеродного и углерод-карбидокремниевых композиционных материалов после испытаний в высокоэнтальпийном газовом потоке	147
<i>В.М.Самойлов, А.В. Находнова, М.А. Осмова, Д.Б. Вербец, И.А. Бубненко, Н.Н.Степарева, А.Р. Гареев, М.А. Фатеева, Н.Е. Овсянников</i>	
Определение конфигурации температурных полей и эффективной температуры высокотемпературной обработки углеродных материалов методом рамановской спектроскопии по образцам-свидетелям	160
<i>Т.Д. Фирсова, В.Д. Скопинцев, Л. Н.Шульгина</i>	
Металлизация текстильных структур	181
<i>Шумакова А.Н., Данилов Е.А., Гареев А.Р, Карпов А.П., Ходнев А.Д., Юдаев В.В.</i>	
Оценка влияния введения фторопластовых вибропоглощающих элементов на физико-механические свойства полимерных композиционных материалов	192
<i>В.А. Горина, Е.Г. Чеблакова</i>	
Влияние режимов активации на удельную поверхность и развитие микропористой структуры углеродных волокон на основе вискозы	203
<i>Б. С. Клеусов, А. Л. Меламед, Е. Г. Чеблакова</i>	
Определение температуры обработки углеродного волокна из ПАН-прекурсора	212
<i>Х.М. Аберяхимов, П.Г. Елизаров, Е.П.Маянов, О.Г. Романова, Д.С. Будник, А.М. Сабиллов</i>	217
Рентгеноконтрастный углепластик для медицины	
МОНОГРАФИИ сотрудников «НИИГрафит»	222

К 60-летию образования «НИИГрафит»

1 октября 2020 года – 60 лет со дня создания Научно-исследовательского института конструкционных материалов на основе графита «НИИГрафит».

Я поступил на работу в ОКТЬ Московского электродного завода после окончания Московского института стали и сплавов в январе 1960 года на должность старшего инженера. В ноябре этого года по инициативе директора завода Семёна Ерофеевича Вяткина на территории завода был создан научно-исследовательский институт «НИИГрафит», куда вошло ОКТЬ. Впоследствии, имея учёную степень доктора технических наук и ученое звание профессора, в январе 1976 г. я был назначен директором «НИИГрафит» и руководил им в течение 30 лет. Таким образом, мой общий стаж работы в «НИИГрафит» составляет 32 года, причём с самого начала создания института и ещё до назначения директором я всегда интересовался тематикой «НИИГрафит» и проводил с его сотрудниками совместные научно-исследовательские работы в Московском институте стали и сплавов.

Научно-исследовательский институт конструкционных материалов на основе графита «НИИГрафит» создан Постановлением Совета Министров РСФСР. На институт были возложены функции головной организации в области разработки перспективных углеродных и композиционных материалов и изделий для оборонной, ракетно-космической, авиационной техники, атомной энергетики и народного хозяйства. К середине 80-х годов прошлого столетия «НИИГрафит» превратился в крупный научно-исследовательский комплекс с численностью сотрудников до 1600 человек, с филиалами лабораторий на заводах в Челябинске, Новочеркасске, Вязьме, с цехом по производству конструкционного графита и совершенно новым производством уникальных углерод-углеродных композиционных материалов марок КУП-ВМ-ПУ, УПА-3 и «Граурис» на Днепровском электродном заводе (г. Запорожье, Украина). В цехах Московского электродного завода, породившего «НИИГрафит», разрабатывались и впервые опробовались промышленные технологии, созданные на основании научно-исследовательских работ, выполненных институтом. Такое сотрудничество между «НИИГрафит» и МЭЗ сохранялось во всё время существования Советского Союза.

Хотя оба предприятия, «НИИГрафит» и МЭЗ, со времени их образования входили в состав Министерства цветной металлургии СССР, их деятельность осуществлялась в интересах обороны государства. Основными направлениями научных исследований были вопросы создания материалов для ядерных реакторов атомных станций (по заданию Министерства среднего машиностроения) и конструкционных материалов на основе углерода для ракетно-космической техники (по заданию Министерства общего машиностроения). В этот период времени институт «НИИГрафит» стал ведущим предприятием в области материаловедения, опередив по некоторым направлениям такие страны, как США и Япония. В институте были созданы аспирантура, обеспечивавшая подготовку высокопрофессиональных кадров, и диссертационный совет по присуждению ученых степеней.

При проведении научных работ государством была дана возможность выполнения поисковых исследований в объёме 20% от общей тематики. Благодаря этому в «НИИГрафит» были разработаны углеродные материалы для применения в медицине, некоторые из которых были внедрены в клиническую практику.

В силу того, что на углеродной основе возможно получение материалов с уникальным набором свойств в широком диапазоне, в институте было создано большое количество новых материалов с уникальными свойствами. Были разработаны и внедрены в промышленное производство сотни марок материалов: особо чистый графит для ядерных реакторов, пироуглерод,

пирографит, рекристаллизованный графит, силицированный и боросилицированный графит, стеклоуглерод, фрикционные и антифрикционные материалы, жаропрочный и жаростойкий конструкционный графит, а также графитовые материалы, химически устойчивые в агрессивных газовых и жидких средах. Большое внимание уделялось созданию оборудования и методов определения свойств разрабатываемых материалов. «НИИГрафит» и сегодня обладает уникальным испытательным оборудованием, обеспечивающим определение физико-механических и теплофизических свойств конструкционных материалов в диапазоне температур 4,2 – 3800К и усилий до 5000 тонн.

Большое значение в тематике института уделялось разработке технологий получения углеродных волокон. Была поставлена задача получения углеродных волокон с высокими показателями прочности и модуля упругости. В институте были исследованы свойства и определены области применения углеродных волокон, полученных из полиакрилонитрила (ПАН), пека и гидратцеллюлозы. Свойства волокон, полученные в цехах «НИИГрафит», превосходили характеристики волокна, разработанного многими иностранными фирмами, включая США, Францию, Японию.

Разработав новое поколение материалов (углерод-углеродные композиционные материалы) с применением различных схем армирования и на базе различных технологий (диффузионная пиролитическая, изостатическая технологии и их разновидности), «НИИГрафит» заложил основу развития в нашей стране новой отрасли материаловедения и машиностроения в части создания сверхвысокотемпературных конструкций ракетно-космической, авиационной техники и высокотемпературных технологий.

Все эти материалы широко применялись при создании важнейших элементов ракет, в сопловых лопатках авиационных двигателей, при изготовлении тормозных дисков авиационных колёс, в антифрикционных деталях судовых двигателей и теплозащите корпуса судов. Было положено начало применению углепластиков для создания из них всего корпуса надводных и подводных судов.

После завершения работ над первой советской двухступенчатой твердотопливной ракетой «Пионер» директор был удостоен звания Лауреата Государственной премии СССР.

В течение одиннадцати лет коллектив «НИИГрафит» принимал непосредственное участие в создании многоразового космического корабля «Буран». Это была наивысшая творческая удача всего коллектива института. В работе над этим проектом также принимали активное участие сотрудники научно-исследовательских институтов авиационной промышленности Советского Союза. Для теплозащиты кромок крыльев и носового обтекателя космического корабля был разработан материал «Гравимол», включающий названия организаций - ведущих участников работы: «НИИГрафит», «ВИАМ», «Молния».

В 1987 году за успехи коллектива института «НИИГрафит» в разработке и создании изделий новой техники ряд сотрудников был удостоен правительственных наград и премий, а мне было присвоено звание «Заслуженный деятель науки и техники РСФСР». В 1997 году я был избран членом-корреспондентом РАН по специальности «Физикохимия и технология конструкционных материалов». В 1999 году за участие в создании комплекса твердотопливных ракет для Российской Армии я был удостоен звания Лауреата Государственной премии Российской Федерации.

Государственными наградами я обязан не только собственной деятельности, но успешной и талантливой работе всего коллектива «НИИГрафит», к которому я всегда относился с большим уважением. В институте работали такие крупные учёные, как д.ф.-м.н., профессор А.С. Котосонов, д.т.н., профессор, Лауреат Государственной премии СССР А.Т. Каверов, к.х.н. В.Г. Нагорный. Я

всегда считал, что каждый руководитель отдела и лаборатории «НИИГрафит» достоин учёной степени доктора наук. Я помню о научных, творческих и производственных заслугах многих сотрудников, моих друзей, к сожалению, ушедших из жизни. Это А.В.Дёмин, П.И.Золкин, Ю.С.Лопатто, А.Ф.Кутейников, А.С.Тарабанов, В.С.Дергунова, Г.А. Кравецкий, В.В. Конокотин, В.С.Килин, А.В.Емяшев, Л.А.Машкович, Г.Г.Зайцев, Ю.С.Виргильев, Н.Н.Шипков, В.Я.Царев, Б.Г.Остронов, И.П.Шепилов, И.А.Пеньков.

В настоящее время научные знания об углеродных материалах аккумулированы коллективом учёных, среди которых нужно отметить С.А.Колесникова, И.А.Бубненко, Ю.И.Кошелева, Н.М.Черненко, Н.Ю.Бейлину, В.С.Островского, В.П.Перевезенцева, А.К.Проценко, Т.Д.Фирсову, Г.Е.Мостового, Е.Г.Чеблакову, В.А.Черныха, К.П.Виноградову, М.А.Авдеенко, Г.М.Бутырина, Х.М.Аберяхимова.

Уникальная способность углерода к образованию органических соединений дает исключительные возможности для создания материалов с высочайшими техническими характеристиками на его основе. Эти возможности в полной мере были использованы научным коллективом института «НИИГрафит» и должны развиваться в дальнейшем. Только глубокое понимание способности атома углерода строить высокомолекулярные соединения различной объёмной структуры с включением атомов других элементов позволяет управлять процессами образования материалов с различными свойствами за счёт изменения температуры, давления и времени воздействия в соответствующей газовой или жидкой среде.

Накопленные в «НИИГрафит» технологии не должны быть утрачены. Технологии вообще осваиваются с трудом из книжных источников, из-за участия в процессах большого количества переменных результаты слабо поддаются математической обработке, освоение технологии требует обучения практикой, здесь по-прежнему «кадры решают всё». Разработанные в «НИИГрафит» технологические процессы отправляются на заводы, отчуждаются, ставятся на поток, но не являются основанием для дальнейшего развития. Разбросанные по заводам и производственным комбинатам осколки технологий не в состоянии ни предвосхитить, ни решить проблемы, которые неизбежно возникнут в будущем, тем более что углеродные конструкционные материалы – это материалы будущего. Если вдруг возникнет угроза войны в космосе – эти материалы будут способны без полного разрушения перенести нагрузки высокоскоростных газовых потоков, быстрое торможение в атмосфере, выполнить возложенные на них задачи.

Сегодня институт, продолжая свои традиции, на новом уровне развивает собственное производство и научные исследования, разрабатывает новые материалы для корпораций «Росатом», «Роскосмос», разработки его востребованы ответственными отраслями промышленности. Альтернативы такому научно-производственному комплексу, как «НИИГрафит», нет. И пусть ему способствуют справедливость и удача.

Костиков Валерий Иванович

доктор технических наук, профессор,

член-корреспондент Российской Академии наук,

Лауреат Государственной премии СССР,

Лауреат Государственной премии РФ

ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ И ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЕ ОСОБЕННОСТИ ВЫБОРА СЫРЬЕВЫХ ИСТОЧНИКОВ ДЛЯ ПРОИЗВОДСТВА УГЛЕРОДНЫХ МАТЕРИАЛОВ

Бейлина Н.Ю., Петров А.В., Терентьев А.А.

Акционерное общество «Научно-исследовательский институт конструкционных материалов на
основе графита «НИИГрафит», г. Москва
beilinan@mail.ru

Разработанные институтом «НИИГрафит» конструкционные графиты различного назначения (для металлургии, авиационной и ракетной техники, атомной энергетики) как среднезернистые, так и мелкозернистые, отличаются высоким уровнем свойств готового материала – высокими значениями плотности, прочности, модуля упругости, химической и радиационной устойчивостью, электро- и теплопроводностью и высоким ресурсом использования в условиях эксплуатации у потребителя.

С начала разработки основных марок графита, существующих с 1960-х годов прошлого столетия, в их производстве на российских предприятиях использовали в качестве наполнителя специальный нефтяной пиролизный кокс марки КНПС (ГОСТ 22898-65, затем ГОСТ 22898-78). Для этого кокса было характерно низкое содержание серы (до 0,2 %) и зольных примесей (не более 0,3 %) и изотропия микроструктурных составляющих. Структурные особенности позволяли обеспечить указанные выше свойства материалов, т.к. его при термической обработке в интервале (500-2500) °С материал обладал равномерными усадками, обеспечивая высокие значения плотности и прочности готового графита.

В период 1992 - 1994 г выпуск кокса этой марки был прекращен из-за нерентабельности устаревшего производства, отсутствия новых технических решений по подготовке исходного сырья и, главное, непроизводительного оборудования (на Московском заводе «Нефтепродукт», Кстовском НПЗ, Волгоградском НПЗ), требующего много ручного труда, не обеспечивающего дальнейшую жизнеспособность технологии. В результате технологии и оборудование в период 1996-2003 г. г. на указанных заводах были утрачены, а новых технических решений по восстановлению технологии КНПС вплоть до сегодняшнего дня разработчиками процессов углубленной нефтепереработки не предложено.

Перед учеными НИИГрафит - разработчиками конструкционных графитов уже в 1990 г встала задача поиска альтернативных коксов-наполнителей для поддержания существующих в России технологий и работоспособности заводов, производящих искусственный графит. В этот период в России уже наблюдается дефицит малосернистых нефтей, поэтому большинство производимых установками замедленного коксования нефтяных коксов имеет сернистость выше 1,5 %. По этой причине особое внимание нами было обращено на гидроочищенное сырье и на недефицитные малосернистые смолы пиролиза этиленовых производств, а также каменноугольные и сланцевые смолы. Создававшаяся ситуация осложнялась еще и тем, что большинство процессов коксования на заводах-производителях было нацелено на производство коксов топливного качества, коксование остатков висбрекинга и сернистых гудронов.

В 1992-1998 г.г. сырьевой лабораторией «НИИГрафит» были проведены работы по отбору представительных проб, исследованию физико-химических особенностей и свойств коксов различной структуры и внедрению в промышленности в качестве углеродного наполнителя

пекового кокса [1,2,3], кубовых смоляного сланцевого кокса [4] и нефтяного пиролизного марки КНГ [5].

Кокс КНГ из тяжелой смолы пиролиза Кстовского НПЗ и кокс из сланцевой смолы производства Эстонии г. Кохтла-Ярве, получаемые на кубовых установках коксования, по структуре относятся к рядовым с преимущественной оценкой микроструктуры 4,6-4,9 баллов по ГОСТ 26132-84. Они мало отличаются между собой структурой и свойствами и не соответствуют по структуре и качеству марке КНПС по ГОСТ 22898-78. Опыт их испытаний в лабораторных и промышленных условиях показал, что каждый из испытанных коксов имеет свои особенности переработки на всех технологических переделах: начиная от прокалки кокса (для стабилизации свойств при 1200-1250 °С), его измельчения и получения коксопековых композиций, прессования, обжига прессованных полуфабрикатов и графитации обожженных заготовок.

В работах [6, 7] было показано, что сферолитовая и струйчатая структурные составляющие коксов разных заводов, полученных из различного сырья коксования, имеют различное формоизменение при термообработке и отличаются свойствами. Например, прокаленный и графитированный сферолитовый структурный компонент имеет меньшую анизотричность частиц при размоле, меньшую пикнометрическую плотность, но большую микротвердость и прочность, чем струйчатый компонент. Различное соотношение этих компонентов в коксах зависит не только от исходного сырья коксования, но и от режимов и методов получения коксов и не постоянно в партиях поставки одного и того же производителя.

Применение на отечественных электродных заводах в период 1996-2000 г в производстве графитированной продукции рядовых коксов КНГ и смоляного из сланцевого сырья (табл.1), обладающих достаточно высокой пикнометрической плотностью, но низкой прессовой добротностью из-за высоких коэффициентов упругого расширения и низкой релаксации, расширяющихся при термообработке в области графитации, имеющих низкую структурную прочность привело к устойчивому снижению предела прочности при сжатии конструкционных графитов на 25-30%.

Таблица 1 [8] Характеристики коксов различной природы

Показатели	КНПС	КПЭ	КС	КНГ	КЗА	НИК	ПИК
Истин. плотность, кг/м ³	2060	2120	2120	2120	2130	2120	2140
Выход летучих, %	5,0	0,0	5,5	5,0	7,9	0,6	1,6
Зольность, %	0,09	0,31	0,07	0,10	0,10	0,09	0,10
Массовая доля серы, %	0,13	0,28	0,40	0,03	0,41	0,54	0,28

Микроструктура, балл ср	2,1	2,2	4,5	4,8	4,8	5,6	6,8
Коэфф. прессовой добротности	2,64	2,20	0,90	0,63	0,60	0,7	0,8
Структурная прочность, кгм/м ²	182	133	141	120	117	126	129
Изменения объема %, при 1300- 2400 °С,	-2,5	+1,4	+1,1	+1,9	+0,3	-4,7*	-4,7*
Степень графитации, %	58	59	72	72	72	82	87

*/ при 1500-2400 °С

Примечание. В таблице приняты условные обозначения : КНПС - кокс нефтяной пиролизный специальный, КПЭ - кокс пековый электродный, КС - кокс смоляной из сланцевой смолы кубовый, КНГ - кокс нефтяной кубовый, КЗА - кокс нефтяной замедленного коксования, НИК - нефтяной игольчатый кокс “Коноко”, ПИК - пековый игольчатый кокс “Мицубиси”.

Учитывая невысокую, по сравнению с периодом 1960-1992 г.г., потребность в высококвалифицированных сырьевых материалах для производства ядерного графита, мелкозернистых изотропных графитов специального назначения, которая еще в 1996 г оценивалась примерно 12 тыс. т/год, а в настоящее время определяется до 3-5 тыс. т/год, институтом ”НИИГрафит” в инициативном порядке и по заданиям различных ведомств проводился активный поиск альтернативных сырьевых источников для получения псевдоизотропных коксов с целью восстановления качества основных марок искусственных графитов, выпускаемых заводами электродной подотрасли.

В 1997 г по заданию Минатома РФ институтами “ВНИИОС” и “НИИГрафит” были разработаны исходные данные для ТЭО установки мощностью 2,5 тыс. т/год по получению кокса марки КНПС на Томском нефтехимическом комбинате на основе новых технических решений из смеси фракций газового конденсата Уренгойского месторождения с добавкой керосино-газойлевой фракции малосернистой нефти [8]. Технологический процесс установки основан на процессе пиролиза этиленового производства с получением тяжелых смол пиролиза бензиновой и дизельной фракции, а также фракции, выкипающей выше 200 °С, с их дальнейшим коксованием для получения рядовых коксов марок КНГ, КЗК и направлением на пиролиз дистиллята коксования. В дальнейшем по традиционной схеме осуществляется двухстадийный процесс пиролиз-коксование в кубах. В состав установки пиролиза включены печь пиролиза, реакционная камера, гидравлик и система выделения легкого и зеленого масла. В печи пиролиза углеводородное сырье при 690-710 °С разлагается с образованием газа пиролиза, содержащего низшие олефины и диеновые углеводороды, а также жидких продуктов, содержащих ароматические, алкенил-ароматические и конденсированные ароматические углеводороды. В

реакционной камере происходит конденсация и уплотнение продуктов первичного распада сырья с образованием компонентов целевой смолы для процесса коксования, таких как полициклические ароматические соединения, асфальтены и карбоиды. Время пребывания потока в реакционной камере составляет 20-30 сек. За счет протекания экзотермических реакций уплотнения температура в аппарате увеличивается по сравнению с температурой на выходе из печи и достигает 720-800 °С. Гидравлик, в котором происходит закалка и охлаждение потока, выходящего из реакционной камеры, служит для рециркуляции тяжелых фракций пиролиза (пека) и дистиллята коксования и формирования состава смолы коксования (гидравлической) с плотностью 1170-1250 кг/м³, вязкостью усл. при 60°С 10-35 Е, содержанием карбоидов 3,5-5,0 % масс., коксумостью 14-18 %, что близко к свойствам гидравлической смолы Московского завода «Нефтепродукт» - сырья для кокса КНПС. До настоящего времени этот процесс не был реализован в промышленном масштабе, что делает необходимым поиск как новых источников сырья, так и способов производства изотропного нефтяного кокса для конструкционного графита. До настоящего времени нефтепереработчиками не предложено нового промышленного способа получения изотропного кокса, за исключением способа смешения ТСП с сажей с последующим коксованием полученной смеси, что позволяет получить изотропную структуру кокса [9]. Однако в промышленном варианте такой способ получения кокса также пока не реализован.

С середины 70-х годов прошлого века в «НИИГрафит» интенсивно проводились работы по исследованию опробованию новых источников сырья (коксов и пеков) для конструкционных графитов. Работы проводились в составе государственных и ведомственных (ГКНТ СССР, Минцветмет, ПО «Союзуглерод») программ и включали не только поисковые исследования сырьевых материалов, но и лабораторные технологические и опытно-промышленные их испытания на заводах-производителях и у производителей конструкционных графитов.

В 2001 г в НИИГрафит была защищена кандидатская диссертация А.А. Терентьева на тему «Влияние структуры коксов на качество коксопечковых композиций на их основе» [8]. В данной работе был проведен комплекс исследований, выявивших взаимосвязи между особенностями структуры коксов различной природы, их плотностью, структурной прочностью и характером взаимодействия с пеком-связующим, а также свойствами коксопечковых композиций и конструкционных материалов на основе ряда коксов от изотропной и рядовой до игольчатой структуры. Установлены зависимости структурных характеристик кокса: действительной плотности и структурной прочности от оценки его микроструктуры (Б ср) и распределения структурных составляющих по ГОСТ 26132-84. Показано влияние структурных особенностей коксов на параметры его измельчения и гранулометрический состав тонкой фракции размером менее 90 мкм. При одинаковом времени помола содержание в этой фракции частиц менее 40 мкм для игольчатого кокса 80-85 %, а для изотропного кокса – только 55-58 %. Для коксов промежуточной структуры содержание тонких фракций менее 40 мкм во фракции менее 90 мкм варьируется в пределах 70-75 %. Такое переизмельчение коксов регулярной структуры требует не только корректировки времени измельчения, но и содержания связующего в композиции с пеком. Однако подбор оптимального соотношения связующего и наполнителя не является еще достаточным для получения максимальной спекаемости, плотности и прочности материала композиции. Наряду с критерием спекаемости коксопечковых композиций, предложенным в 70-х годах прошлого века Островским В.С. Сысковым К.И., Лапиной Н.А., большое значение для формирования плотности и прочности готового графита имеет понимание характера взаимодействия отдельных компонентов пека с поверхностью наполнителя.

В целом фракции пека перераспределяются на поверхности коксовых частиц с образованием трех слоев: не взаимодействующего с поверхностью коксовых частиц (в межзеренном и крупнопоровом пространстве), связанного слоя, который находится под непосредственным влиянием поверхности коксовых частиц (в околосеренном и внутрисереном пространстве), и слоя, промежуточного между двумя названными выше, в котором и происходят процессы перераспределения фракций пека [9]. Одни фракции частично или полностью взаимодействуют с поверхностью кокса, другие - остаются не связанными с поверхностью коксовых частиц. Последующая карбонизация и графитация коксопечковых композиций при термообработке во многом определяется характером распределения на стадии смешивания пековых фракций с молекулярной массой более 300 а.е.м., так как именно они отвечают за спекающую способность и коксуемость пека. Можно предположить, что если большинство этих фракций связано с поверхностью кокса, то при обжиге до 1200 °С именно в этих областях выход кокса из пека будет наивысшим и, как следствие, выше должна быть и плотность этих частиц, а значит, и всего материала в целом. Если же вещества с молекулярной массой более 300 а.е.м. остались в пространстве между зернами, не связанными с поверхностью коксовых частиц, то в этом случае при обжиге наиболее полно проявится спекающая способность пека и материал на основе подобных коксопечковых композиций должен обладать более высокой механической прочностью но не обязательно высокой плотностью. В работе было показано, каким образом происходит перераспределение фракций пека на поверхности коксов, различающихся микроструктурой (табл.2).

Таблица 2 [8] Значения средней молекулярной массы M_w пека при взаимодействии с различными видами наполнителей

Показатель	КНПС	КП	КС	КЗА	ПИК	НИК
Содерж. связующего, %	23	17	20	17	18	19
M_w исходного пека, а.е.м.	380	344	435	344	554	554
M_w связ. фр. пека, а.е.м.	440	463	533	295	744	751
M_w не связ. фр. пека, а.е.м.	315	225	337	392	364	357

На основании данных о содержании различных составляющих пека, связанных и несвязанных поверхностью частиц выбранных для исследования коксов, методом гелепроникающей хроматографии были определены соответствующие средние молекулярные массы (M_w) пека. С увеличением степени анизотропии наполнителя в ряду КНПС – пековый ИК в композициях на их основе использовались различные среднетемпературные каменноугольные пеки, средняя молекулярная масса которых менялась от 344-380 а.е.м. для композиций с изотропными коксами до 554 а.е.м. для композиций на основе игольчатых коксов. Это объясняется тем, что с увеличением в шихте наполнителя анизометричных структурных составляющих для достижения необходимого уровня физико-химических свойств пека, связанного с поверхностью наполнителя, необходимо применять связующее с большей средней молекулярной массой.

Для коксопечковых композиций на основе коксов КП, КНПС, КС характерно превышение средней молекулярной массы пека, сорбированного частицами наполнителя и исходного каменноугольного пека над средней молекулярной массой пека, находящегося в межзеренном

пространстве наполнителя. Для композиций из игольчатых коксов характерно превышение средней молекулярной массы сорбированного пека над средней молекулярной массой пека в межзеренном пространстве примерно в два раза. Это может привести к тому, что в процессе обжига коксообразование наиболее интенсивно пойдет во внутриволокнистом пространстве наполнителя, так как именно там сосредоточено большинство веществ с ММ от 400 до 800 а.е.м., тогда как в межзеренном пространстве кокс из пека получится более хрупким, так как высокая M_w не связанного пека (около 400 а.е.м.) объясняется неравномерным распределением фракций пека с ММ от 400 до 800 а.е.м., а большая их часть приходится на фракции пека с ММ ниже 450 а.е.м. Именно подобное распределение может привести к снижению прочности материала.

В целом, на основании анализа молекулярно-массового распределения пека-связующего при взаимодействии с наполнителем, можно сказать, что материалы на основе всех коксопечевых композиций, за исключением КПК на основе КЗА, должны обладать высокой плотностью, так как у них M_w сорбированного наполнителем пека превышают M_w исходных пеков, и достаточно высокой механической прочностью. Свойства материалов на основе обоих видов игольчатых коксов должны быть близки из-за сходного характера молекулярно-массового распределения связующего в них и оба материала будут обладать пониженной механической прочностью, но более высокой плотностью и высокими теплофизическими характеристиками. Материал на основе КП должен обладать более высокой плотностью и более высокой прочностью, чем материалы на основе других видов наполнителей. Эти предположения были подтверждены свойствами тестовых образцов среднезернистых графитов ГМЗ (табл. 3) и мелкозернистых графитов МПГ и АРВ (табл.4). из исследованных коксов с оптимальным содержанием связующего.

Таблица 3. Свойства образцов графитов ГМЗ на основе коксов различной природы

Марка кокса	Объемная плотность, г/см ³	Предел прочности при сжатии, МПа	Удельное электросопротивление, мкОм•м	Общая объемная усадка, %	Общая потеря массы, %
КНПС	1,69	24,9	29,6	4,6	8,7
КП	1,74	25,0	14,0	7,4	9,4
КП	1,71	21,3	15,3	6,5	9,5
КС	1,73	23,9	28,5	10,8	9,4
КС	1,63	14,8	14,3	15,2	7,6
КС	1,69	18,7	12,4	3,5	9,5
КС	1,64	12,9	20,8	4,7	8,8
НИК	1,70	5,8	17,1	3,9	9,4
ПИК	1,69	6,5	17,0	4,1	9,0

Таблица 4. Свойства мелкозернистых графитов*/ из коксов различной природы

Марка кокса	Объемная плотность, г/см ³	Предел прочности при сжатии, МПа	Удельное электросопротивление, мкОм•м	Общая объемная усадка, %	Общая потеря массы, %
КНПС	1,74	27,6	16,2	38,9	15,8
ПК	1,75	83,2	18,0	45,3	15,9
КС	1,66	24,2	17,8	41,0	12,8
КЗА	1,64	10,8	17,9	29,9	13,1
НИК	1,66	14,9	15,1	28,2	11,9
ПИК	1,73	13,7	18,2	28,2	10,7

*/ Из ПИК и НИК получены образцы графита АРВ, для остальных коксов – образцы МПГ-6

Анализ результатов оценки качества КПК показал, что свойства среднезернистых материалов на основе коксов КС и обоих видов игольчатых коксов близки и в целом уступают материалам на основе изотропных коксов КНПС и КП. Это предположение также подтвердилось (табл. 5.3, рецепты 5, 8, 9 и 1, 2 соответственно), за исключением того, что по прочности материалы на основе игольчатых коксов значительно уступают материалам на основе других наполнителей, что объясняется низкой структурной прочностью частиц игольчатых коксов и отсутствием в коксовой шихте необходимого количества прочных сферолитовых структурных составляющих. На основании изучения ММР пека при взаимодействии с различными коксами было высказано предположение, что свойства мелкозернистых материалов на основе коксов КНПС, КС и КП должны быть близки из-за сходного характера перераспределения фракций пека при взаимодействии с наполнителем, а свойства материалов на основе КП должны быть выше, чем свойства материалов на основе других коксов. Это предположение полностью подтверждается результатами проведенных исследований, технологического опробования материалов из непрокаленного и прокаленного коксов.

В связи с этим большинство технологий конструкционного графита после предварительной корректировки было переведено в период 2001-2006 г.г. на потребление вместо КНПС пекового кокса производства ООО «Мечел», ОАО «Северсталь». Однако реконструкция некоторых предприятий, смена режимов получения пеков и коксов привела к изменению их качества. Также было отмечено, что ряд материалов, в частности, силицированный графит, снижает свое качество при применении пекового кокса взамен нефтяного. Поэтому работы по поиску альтернативного нефтяного наполнителя институтом «НИИГрафит» были продолжены.

Наряду с работами по применению в производстве конструкционных графитов анизотропного и изотропного коксов из сланцевых смол, проведенных с предприятием VKG OIL AS (г. Кохтла-Ярве, Эстония) и Московским и Новочеркасским электродными заводами [10,11], проводились работы по исследованию возможности получения коксов, пригодных для применения технологии конструкционных графитов из прямогонных гудронов с различным содержанием серы. В процессе комплексного исследования, поддержанного субсидией Минобрнауки РФ, нами проведены научно-исследовательские и опытно-технологические работы по получению коксов из сернистого и малосернистого гудронов и обоснованию возможности их применения для производства искусственных графитов [12-15]. В основу проведенных работ была заложена идея изменения структуры нефтяных коксов из прямогонных остатков дистилляции

путем введения в сырье коксования тонкодисперсной углеродной добавки, являющейся зародышами образования изотропной текстуры кокса. В качестве сырья коксования использовали гудрон Рязанского и Волгоградского заводов, а в качестве добавки – углерод различной дисперсности фракций (-315+100)мкм и (-50) мкм и структуры (кокс изотропные, игольчатый, сажу).

Коксы получали на опытной лабораторной установке коксования в режиме периодической дистилляции при нагреве ~ до 600 °С. Коксование проводили без доступа воздуха в стальном вертикальном реакторе, соединенном с воздушным холодильником, через который парогазовые продукты отводятся в вентиляцию. Реактор помещали в вертикальную шахтную печь, оснащенную автоматическим электрообогревом. Температуру в реакторе контролировали двумя термопарами, находящимися в центральной и пристеночной частях реактора. Конечная температура коксования (600 °С) выбрана для удобства выгрузки коксового пирога. При этом скорость подъема температуры изменялась в зависимости от интервала температуры: (20-380°С) – $dT/dt=3^{\circ}C/мин$; (380-480°С) – $dT/dt=1,5^{\circ}C/мин$; (480-600°С) – $dT/dt=5^{\circ}C/мин$.

Смешивание гудрона с углеродсодержащей добавкой осуществлялось в реакторе коксования непосредственно перед началом процесса.

В таблице 5 показано, что средний балл микроструктуры коксов из модифицированных гудронов практически во всех случаях существенно ниже аналогичного показателя для коксов из гудронов без добавок за счет появления в них большей доли изотропных структур. Для кокса из гудрона с добавкой 10 % масс. изотропного кокса фракции менее 50 мкм структура добавки на микроструктуру кокса

Добавка	Микроструктура кокса, B_{cp}		
	(100-315) мкм	< 50 мкм	
	5 %	5 %	10 %
	Гудрон РНПЗ		
без добавки	4,0		
ПИК, прокал.	4,2	2,9	3,7
ПК, прокал.	3,9	3,1	2,8
КНПС, прокал.	3,6	2,9	2,6
ПК, непрокал.	3,7	2,8	2,6
	Гудрон Л-ВНПЗ		
без добавки	4,1		
ПИК, прокал.	4,2	3,5	4,0
КНПС, прокал.	3,6	3,1	2,6

ПК, непрокал.	3,7	2,9	2,4
Фенольный, непрокален.	3,4	2,9	2,4
сажа, П-803	-	2,2*	1,6*

*/- размеры первичных агрегатов сажи – 105-210 нм

Эти данные подтверждаются и изменением значений действительной плотности (d_n), определенной пикнометрическим способом, которая монотонно снижается от 2,11-2,13 г/см³ для коксов из гудрона до 2,10 -1,98 г/см³ для коксов из гудрона с добавками. Увеличение содержания изотропных составляющих в структуре коксов приводит к росту их структурной прочности, которая оценивается работой разрушения образца измельченного прокаленного кокса (-250 мкм) до образования новой поверхности. Так структурная прочность кокса из чистого гудрона производства Л-ВНП составляет 142 кгм/м², а из гудрона с добавкой 10 % ПК – 213 кгм/м².

Введение в сырье коксования углеродных добавок различной концентрации и дисперсности влияет не только на структуру образующегося кокса, но и существенным образом снижает в получаемом коксе содержание серы и азота (табл.6).

Таблица 6. Содержание серы и азота в коксах из гудрона производства Л-ВНП и пековом коксе.

Состав сырья	Содержание серы, S, % масс.	Содержание азота, N, % масс.	Суммарное содержание серы и азота, $\Sigma(S+N)$, % мас.
Гудрон исходный	1,45	1,12	2,57
Гудрон + 5 % КНПС (-315+100) мкм	1,29	0,17	1,46
Гудрон + 5 % КНПС (-50 мкм)	1,29	0,20	1,49
Гудрон + 10 % КНПС (-50 мкм)	1,08	0,18	1,26
Гудрон + 5 % ПИК (-315+100) мкм	1,14	0,20	1,34
Гудрон + 5 % ПИК (-50 мкм)	1,29	0,36	1,65
Гудрон +10 % ПИК (-50 мкм)	1,10	0,28	1,38
Гудрон + 5 % ПК (-315+100) мкм	1,29	0,91	2,20
Гудрон + 5 % ПК (-50 мкм)	1,32	0,77	2,09
Гудрон + 10 % ПК (-50 мкм)	1,07	0,61	1,68
Кокс пековый *	0,2-0,3*	1,4-2,0*	1,6-2,3

*/- обобщены данные от разных производителей

Для сравнения в таблице 6 представлены данные по содержанию серы и азота в коксе из каменноугольного пека. Из этих данных видно, что по суммарному содержанию гетероэлементов коксы, полученные из модифицированного гудрона, имеют преимущество перед пековым коксом.

При исследовании спекаемости коксов из модифицированного гудрона с каменноугольным пеком-связующим был установлен факт повышенной спекаемости для кокса из гудрона с добавкой игольчатого кокса в сравнении с коксами из гудрона, модифицированного изотропными добавками. Прирост критерия спекаемости для модифицированных коксов по сравнению с коксом из немодифицированного гудрона составил 2-3 % в зависимости от концентрации и вида добавки.

После сравнительного анализа свойств коксов, для получения мелкозернистого графитированного композиционного материала типа МПГ был выбран кокс из гудрона Л-ВНП с добавкой 10 % ПИЗК с оценкой микроструктуры 2,4 балла, как наиболее однородный по структуре, с минимальным содержанием серы, имеющий высокую спекаемость с каменноугольным пеком.

Для повышения спекающих свойств композиции использовали двухстадийное смешивание. В качестве связующего на первой стадии использовали среднетемпературный пек марки «А» по ГОСТ 10200. Смешение проводили в смесильной машине с Z-образными лопастями при температуре 130-140 °С в течение 30 минут в соотношении кокс/пек – 65/35. Готовую смесь измельчали, после чего прессовали (при $P_{уд}=60$ МПа) заготовки диаметром 20 мм на гидравлическом прессе ПСУ-10. Затем проводили обжиг заготовок в лабораторной муфельной печи до $T=800^{\circ}\text{C}$ при $dT/dt=2^{\circ}\text{C}$ в минуту. После обжига заготовки измельчали, а полученный порошок использовали в качестве наполнителя на втором этапе смешивания с высокотемпературным каменноугольным пеком по ГОСТ 1038 в соотношении наполнитель/пек – 70/30 и проводили их совместный вибропомол в течение 3 минут. Полученную композицию измельчали, прессовали образцы диаметром 20 мм, которые обжигали до $T=800^{\circ}\text{C}$, затем графитировали до температуры 2800°С. Графитированный материал при невысокой плотности 1510 кг/м³ обладал прочностью 72,6 МПа, сравнимой с прочностью мелкозернистого графита класса МПГ и МИГ-2.

Обобщая результаты эксперимента по исследованию возможности получения специальных коксов из сернистых гудронов путем их модификации тонкодисперсными добавками прокаленных коксов, следует отметить установленное влияние природы и дисперсности углеродсодержащей добавки в сырье коксования на структуру и свойства получаемых коксов.

Показана возможность снижения содержания серы в коксе на 9 – 36 % отн при введении в гудрон модифицирующих углеродных добавок в зависимости от количества, природы и дисперсности добавки.

Полученные коксы обладают более изотропной и однородной структурой по сравнению с коксом из немодифицированного гудрона. Добавка 10 % тонкодисперсных изотропных коксов фракции (-50) мкм повышает содержание в коксе из гудрона изотропной составляющей (с оценкой микроструктуры Б=2) более чем в 2 раза (с 33,5 % до 76,5 % и 72,4 % соответственно). Образующийся кокс обладает пониженной плотностью и повышенной структурной прочностью в сравнении с рядовым коксом из гудрона.

На основе полученных в ходе эксперимента данных предложен механизм влияния тонкодисперсной твердой добавки к сырью коксования на структуру образующегося кокса. Установлено, что структура поверхности кокса добавки играет определяющую роль в процессах формирования коксовой структуры из гудрона, что согласуется с полученными ранее данными о перераспределении углеводородов пека на поверхности кокса-наполнителя. Показано, что с ростом удельной поверхности и сорбционной емкости частиц добавки снижается средний балл микроструктуры образующегося кокса, что свидетельствует об увеличении изотропии структуры кокса. Отмечено влияние размеров пор на процесс формирования структуры коксов. Показано, что добавка, обладающая достаточным количеством ультратонких пор, способствует образованию ассоциатов асфальтенов с малыми размерами, что приводит к образованию изотропной структуры кокса.

Разработанный способ получения изотропного кокса с пониженным содержанием серы из прямогонных гудронов, модифицированных добавками кокса, может быть предложен для промышленного процесса получения изотропного кокса, а кокс является пригодным для получения мелкозернистого графита с высокой прочностью.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Островский В.С., Бейлина Н.Ю., Липкина Н.В. Пековый кокс как наполнитель конструкционных графитов // Химия твердого топлива .- 1995. №1.- С.55-61
2. Селезнев А.Н., Шеррьюбле Вал. Г. Пековый кокс как перспективное сырье для электродной промышленности // Химия твердого топлива- 1997.- №6.- С.71-78.
3. Терентьев А.А., Бейлина Н.Ю. Влияние структуры коксов различной природы на свойства мелкозернистых графитов // В сб. “современные проблемы производства и эксплуатации углеродной продукции” - Челябинск, 2000. - с. 57-59
4. Селезнев А.Н. Смоляной сланцевый кокс как сырье для конструкционных графитированных материалов // Цветная металлургия.- 1999.- №11-12.- С. 33-38.
5. Селезнев А.Н., Рядинский В.И. Применение малосернистого нефтяного кокса марки КНГ в производстве мелкозернистых графитов // Цветная металлургия.- 2000.- № 4.-С. 34-36.
6. Островский В.С., Виргильев Ю.С., Костиков В.И., Шипков Н.Н. Искусственный графит. - М.: Металлургия, 1986. – 272 с.
7. Фиалков А.С. Углерод, межслоевые соединения и композиты на его основе. - М.: Аспект Пресс, 1997.- 717 с.
8. Терентьев А.А. «Влияние структуры коксов на качество коксопечевых композиций на их основе» Канд дисс. На соискание уч. степени кандидата техн. наук., Москва, НИИГрафит, 2001 г.- С.167.
9. Бейлина Н.Ю. Структурные преобразования пеков при взаимодействии с углеродными наполнителями. Дисс. на соискание уч. степени доктора техн. наук., Москва, НИИГрафит, 2000 г.- С.269.
10. Лаврухин С.П., Бейлина Н.Ю. Смоляной (сланцевый) кокс и перспективы его применения в производстве конструкционных углеродных материалов Цветные металлы» № 5 2001 г
11. Бейлина Н.Ю.,Остронов Б.Г., Авдеев М.А. Выбор новых сырьевых источников для производства конструкционных графитов Конверсия в машиностроении- 2003.- №3.- с.95-99
12. Бейлина Н.Ю., Петров А.В. Влияние ультрадисперсных добавок к сырью на морфологию кокса// Вестник МИТХТ , 2010 г,- т.5, №2 - с.50-54

13. Петров А.В., Бейлина Н.Ю. Получение коксов с пониженным содержанием серы из прямогонного гудрона и их применение для производства искусственных графитов // Известия ВУЗов Сер. «Химия и химическая технология» т.54 (7), 2011, Ивановский химико-технологический университет, г. Иваново, с. 95-97
14. Петров А.В., Бейлина Н.Ю. О механизме коксообразования в нефтяном гудроне в присутствии высокодисперсных углеродных добавок// Тезисы докл. Конференции молодых ученых Уральского региона с международным участием «Участие молодых ученых в фундаментальных поисковых исследованиях по созданию новых углеродных и наноуглеродных материалов», Пермь, 6-7 октября 2011 г.,- ПНИПУ, 189 с., -стр.8-11
15. Петров А.В., Чеблакова Е.Г., Бейлина Н.Ю. Некоторые аспекты механизма удаления серы в процессе коксования прямогонного нефтяного сырья в присутствии углеродных добавок// Известия ВУЗов сер. «Химия и химическая технология», Т.55 (6), 2012, стр. 55-58

ИЗОСТАТИЧЕСКИЕ ТЕХНОЛОГИИ В ИЗГОТОВЛЕНИИ УГЛЕРОД-УГЛЕРОДНЫХ КОМПОЗИЦИОННЫХ МАТЕРИАЛОВ

Колесников С.А.¹, Антанович А.А.², Максимова Д.С.¹, Чеблакова Е.Г.¹

¹Акционерное общество «Научно-исследовательский институт конструкционных материалов на основе графита «НИИГрафит», г. Москва

²ФГБУН Институт физики высоких давлений Российской Академии наук, г. Москва
Skolesnikov02@mail.ru, antanov@hppi.troitsk.ru

*Памяти пионеров этой технологии в НИИГрафит
Пенькова И.А., Бурякова Н.А. и Лисовского С.А.*

Введение

Углерод-углеродные композиционные материалы (УУКМ), как и конструкционный графит, созданы для применения в составе огнеупорных изделий. В тоже время уровень их механических характеристик, в первую очередь прочность и модуль упругости, существенно повышены [1,2] благодаря эффективному способу формирования углеродной матрицы – изостатической карбонизации при давлениях до 100 МПа и температуре при этом до **850°C**. В результате достигается комплекс повышенных свойств: прочностные и упругие характеристики на уровне алюминиевых сплавов при жаростойкости конструкционных графитов.

Высокотемпературные изостатические технологии формирования углеродной матрицы основаны на пропитке расплавом углеводородного прекурсора пористой структуры из углеродного волокна в объёме будущей детали и затем карбонизации при сверхкритических давлениях для органических продуктов. В результате технически получено наиболее эффективное заполнение всех уровней поровой структуры углеродных волокон и многомерных структур с размерами от долей и до тысяч мкм. Кроме того, в результате высокотемпературных операций достигается практически стехиометрический выход твёрдого углеродного вещества матрицы. К настоящему времени отечественная промышленность получила серию УУКМ, получивших устойчивое применение в современной технике [3].

Ключевые слова: УУКМ – углерод-углеродные композиционные материалы; УККМ – углерод-керамические композиционные материалы; каменноугольный пек; изостатическая карбонизация; коксовое число; плотность углерод-углеродного композиционного материала; флюидное состояние углеводородных веществ при повышенном давлении.

Экспериментальной базой настоящего исследования служила совокупность результатов контроля качества многомерно армированных углерод-углеродных высокоплотных материалов [3]. Общий вид исследуемых заготовок и деталей показан на **рисунке 1**.



Рисунок 1. Общий вид заготовок и деталей из УУКМ, полученных с применением технологии изостатической карбонизации.

Заготовки представляют собой толстостенные кольца, из которого механической обработкой изготавливаются целевые изделия и образцы для проведения исследований структуры и свойств.

Основной частью технологии изготовления высокоплотных УУКМ являются последовательные процессы изостатической карбонизации, получившей в иностранной литературе обозначение «Highpressure - hightemperature» [4,5] чередующиеся с высокотемпературной обработкой.

Ещё в работе [4] исследовано влияние давления при изостатической карбонизации на техническую эффективность процесса формирования углеродной матрицы в объёме 3-х мерного углеродного каркаса. Показано так же, что величина давления в процессе оказывает влияние на структуру образующейся углеродной матрицы, вызывая появление более плотных мезофазных образований в нефтяном пеке.

В работе [5] проведены работы по получению 2-х и много мерных УУКМ с частичным применением изостатической технологии с целью повышения их физико-механических характеристик.

В отечественной практике [6] изложены технологические параметры изготовления УУКМ 4-х мерного армирования.

Технологическими этапами являются следующие основные операции:

- пропитка каркасов среднетемпературным каменноугольным пеком с последующей термообработкой заготовок с целью карбонизации пека. Такая обработка позволяет создать достаточно прочную заготовку, способную без деформации и разрушения выдерживать

последующие циклы пропитки высокотемпературным каменноугольным пеком и карбонизации при высоких давлениях (операция ПКД);

- термообработка пропитанных пеком заготовок в газостатической установке, оборудованной системой автоматического ведения заданного режима по температуре и давлению. Первоначальное давление 500 атм. (50 МПа) при температуре 300-400 °С создается чистым азотом (испарения жидкого азота). Конечная температура 800-850 °С, давление около 800 атм. (80 МПа). С целью достижения заданной плотности указанная операция проводится многократно.

Физико-механические характеристики четырехмерно армированного материала типа [6], полученного с использованием газостатического оборудования:

- объемная плотность, г/см³ 1,95-1,96;
- предел прочности, МПа: при сжатии 100-210, при растяжении 120-140;
- теплопроводность при 20 °С, Вт/(м×К) 50-70.

В работах по изготовлению УУКМ фрикционного назначения [7,8] определены крайние границы давления при изостатическом прессовании в интервале 5-100 МПа, но назначают 20 МПа из условия фактического наличия оборудования. Закономерности процесса повышения кажущейся плотности композита при модификации пеков в процессе изостатической карбонизации исследованы в работе [9]. Развитие работ [10] в части изостатической карбонизации проводится при давлении в автоклаве до 40 МПа.

В наших работах [2,11] проведено исследование ряда основных закономерностей технологического производственного процесса и кинетика увеличения плотности УУКМ для ряда видов продукции. В тоже время остаётся не достаточно выясненным механизм влияния давления среды на процессы карбонизации каменноугольных пеков переходящих при этом из жидкого низковязкого состояния в высоковязкое и твёрдое.

Эффект влияния повышенного давления на рост коксового числа каменноугольного пека, начиная с давления 2 МПа отмечен в работе [12]. Сегодня отсутствует анализ условий процесса на отдельных этапах формирования структуры и развития уровня свойств УУКМ при изостатической технологии получения углеродных матриц.

Целью настоящей работы является исследование изостатического технологического процесса карбонизации под внешним давлением и установление физического обоснования предельных границ рабочих параметров.

Исследования процессов изостатической карбонизации проведены с применением прессовых аппаратов высокого давления и газостатического оборудования. Типовая схема аппарата и загрузки контейнеров приведена на **рисунке 2**.

После загрузки контейнера обрабатываемыми заготовками и высокотемпературным пеком с расчётным превышением его объёма достаточного для заполнения порового объёма заготовки осуществляется сборка конструкции аппарата высокого давления.

Тепловое состояние садки заготовок определяется механизмом теплоотдачи от нагревательных элементов к корпусу контейнера и теплопроводностью расплава пека загруженных заготовок. Температурная проводимость материала углеродных заготовок повышается к заключительным этапам уплотнения не менее, чем в 10 раз и на всех технологических этапах на два порядка величины превышает теплофизические характеристики расплава термопластичного полимера, которым является пек с соотношением атомов углерода к числу атомов водорода (С/Н ~ 1,3-2,0 [13]).

Нагрев рабочей зоны аппарата и загрузка в контейнере обеспечивает минимальную вязкость расплава пека (не менее 280 °С для высокотемпературного пека). В результате создаются условия пропитки поровой структуры углеродной заготовки.

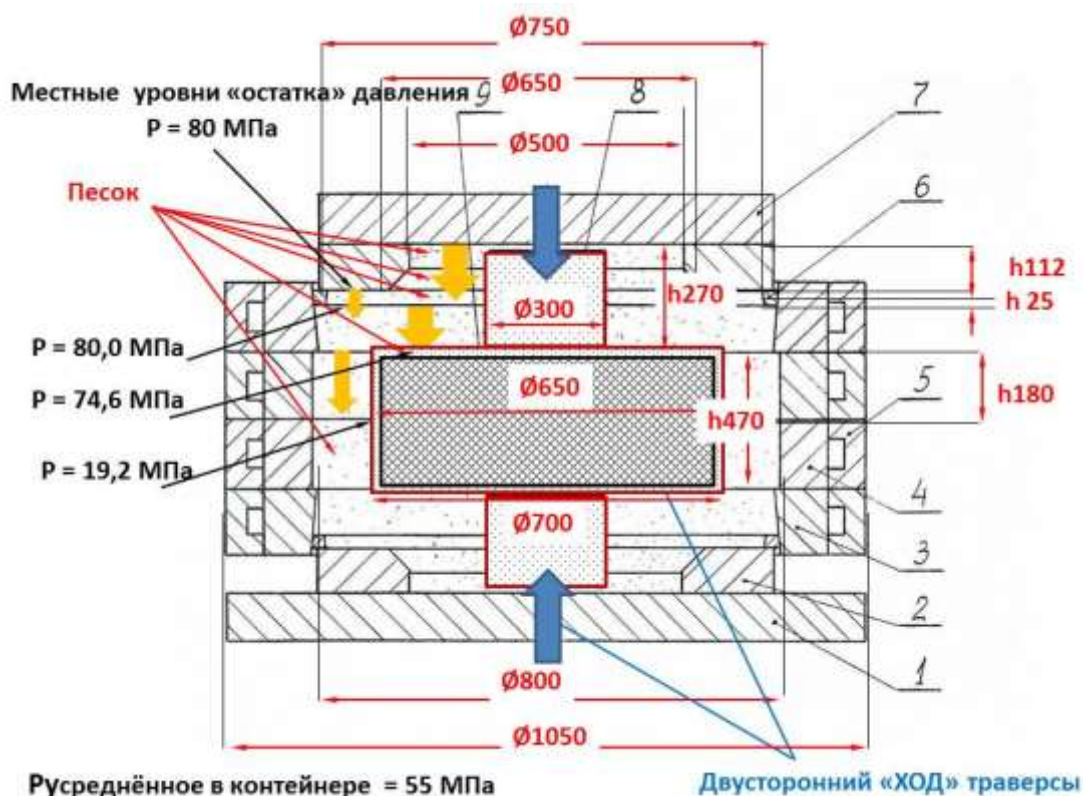


Рисунок 2. Схема загрузки аппарата АД-1000. 1- опорная панель; 2 – поршень; 3 - кольцо внешнее; 4 – кольцо внутреннее; 5 – обойма обечайки; 6 – кольцо антиэкструзионное; 7- опорная панель верхняя; 8 – токоподвод; 9 – контейнер с заготовкой.

Расчёт теплового состояния заготовок в контейнере провели с применением решения уравнения нестационарной теплопроводности полуграниченного тела при стационарных граничных условиях 1-го рода.

$$\frac{T_{x,\tau} - T_0}{T_w - T_0} = \text{erf} \left(\frac{X}{2\sqrt{a\tau}} \right); \quad (1)$$

где a - коэффициент температуропроводности, $\text{м}^2/\text{с}$;

$$a = a_V = a_P = \frac{\lambda}{c\rho}; \quad (2)$$

X – расстояние от горячей поверхности, м;

$T_{x,\tau}$, T_w и T_0 – температура, соответственно, в объёме нагреваемого тела, горячей поверхности и холодной зоны;

λ – коэффициент теплопроводности, $\text{Вт}/(\text{м}\times\text{К})$;

c – удельная теплоёмкость, $\text{Дж}/\text{кг}\times\text{К}$;

ρ – плотность, $\text{кг}/\text{м}^3$.

При прогреве заготовок в контейнере источником тепла служат ленты металлического нагревателя. От рабочего контейнера нагреватель отделён слоем электроизолирующих материалов с низкой теплопроводностью (см. рисунок 2). Температурным градиентом по толщине стального контейнера толщиной $\sim 0,5$ мм составляющим не более 1-го градуса пренебрегали. Тепловой поток поступает в заготовку, как с верхней поверхности контейнера, так и

от боковой. Теплопроводность и коэффициент теплоёмкости пека повышается с температурой на 10-30 % от номинала в интервале от 25 °С до 300 °С. Теплопроводность и температуропроводность продуктов коксования повышается на порядок величины после начала процессов карбонизации. Из изложенного следует, что тепловое состояние заготовки определяется не только скоростными режимами нагрева, но и особенностями размеров заготовок, числом заготовок в одновременной садке и теплофизическими свойствами обрабатываемых заготовок. Теплопроводность полимерных высокомолекулярных веществ с повышением давления до 100-150 МПа, соответственно, повышается, а коэффициент удельной теплоёмкости, напротив, снижается на 30-40 % [14].

На практике процессы последовательно повторяются до достижения необходимых физико-механических свойств материала. При этом теплопроводность материала возрастает от исходного уровня $\sim 5-7$ Вт/(м.К) при кажущейся плотности заготовки ~ 1200 кг/м³ на $\sim 8-17$ Вт/(м.К) на каждом очередном процессе до уровня плотности ~ 1900 кг/м³[1,2]. Коэффициент удельной теплоёмкости принимается неизменным для материала заготовок на разных этапах обработки. Это обусловлено тем, что перед каждым последующим изостатическим процессом заготовки проходят одинаковую высокотемпературную обработку до ~ 2200 °С.

В расчётных оценках использовали справочные данные по теплофизическим свойствам каменноугольных пеков, приведенные в работах [15,16 и 17].

Общая схема расчёта соответствует модели многослойной стенки. Для оценочного расчёта по выражению (2) для схемы сборки контейнера по рисунку 2 приняли следующие коэффициенты температуропроводности в м²/с: конструкционная сталь $5,8 \times 10^{-6}$; сухой песок $5,6 \times 10^{-7}$; каменноугольный пек $1,2 \times 10^{-7}$ в начале процесса пропитки и $2,2 \times 10^{-6}$ при его карбонизации; графитовая заготовка $1,6 \times 10^{-5}$; обрабатываемая углерод-углеродная заготовка $1,0 \times 10^{-5}$. Результаты расчёта приведены на рисунке 3. Как видно температурный градиент в зоне прослойки из теплоизоляционных, не электропроводных материалов (1 \rightarrow 2) максимален. Прослойки пека в 30-35 мм, как и не электропроводных пакетов, ожидаемо, заметно замедляют прогрев контейнера (2 \rightarrow 4). В центре объёма заготовки температура материала в пределах погрешности расчёта выравнивается, см. кривые 5-10. В организации теплового потока по объёму контейнера значима роль графитового закладного элемента с относительно наиболее высоким коэффициентом температуропроводности.

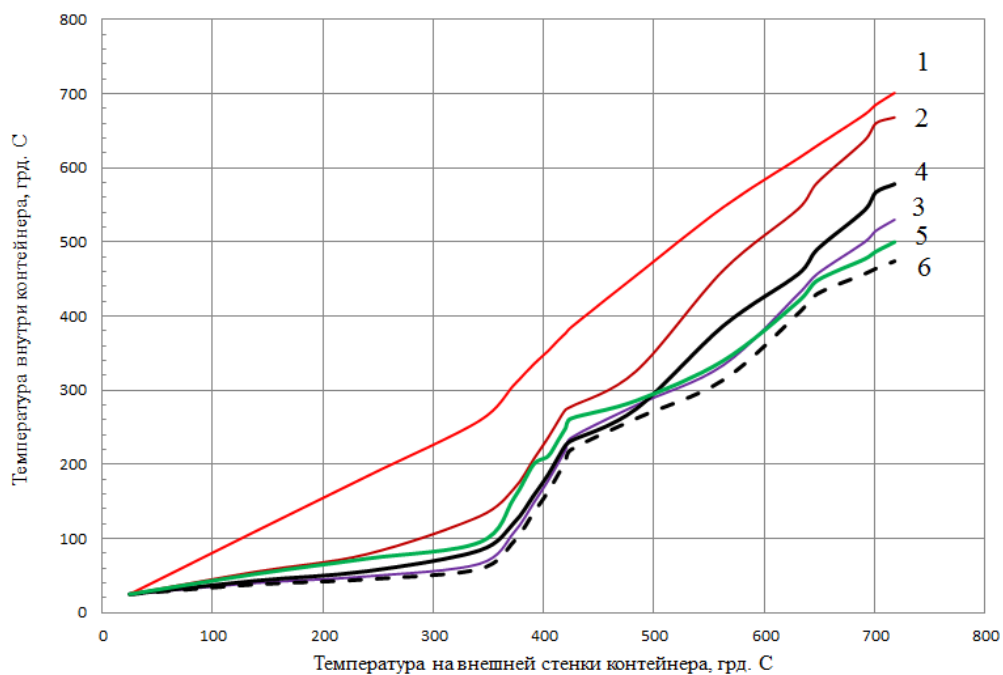


Рисунок 3. Расчётная температура в контейнере по технологическому процессу (см. схему на рисунке 2). 1 – в пеке на расстоянии 10 мм от внутренней стенки; 2 – в пеке на расстоянии 35 мм от внутренней стенки; 3 – в пеке на расстоянии 50 мм от внутренней стенки; 4 – в центре объёма заготовки диаметром 500 мм (загрузка одной заготовки в процесс); 5 – в центре объёма заготовок диаметром до 200 мм (загрузка нескольких заготовок в процесс); 6 – середина высоты графитовой вставки.

Полученные расчётные результаты подтверждались экспериментально измерением температуры датчиками, размещёнными в четырёх точках на нескольких экспериментальных процессах. Экспериментальные замеры проводили в процессах с меньшими габаритами обрабатываемых заготовок, что могло привести к несколько большей эффективности прогрева садки и контейнера. В рядовых штатных процессах размещение металлически экранированных термопреобразователей неосуществимо из-за возможности местного разрушения контейнера. Всё же, на начальных этапах отработки, экспериментально по 6-ти одновременно размещённым термопреобразователям найдено, что при температурах резкого снижения вязкости высокотемпературного пека (~ 220 °C) диапазон температур по зонам контейнера находится в интервале от 180 до 300 °C. В заключение процесса расчётные уровни температуры по объёму коксовой массы контейнера и заготовки в нём на данном процессе от 500 до 680 °C. Экспериментально получены результаты от 520 до 730 °C.

Температуру, достигнутую при карбонизации, оценивали и по измерению электросопротивления образцов кокса. Известно, что по уровню электрофизических характеристик проводят оценку степени завершения формирования кристаллической и надмолекулярной структуры углеродных материалов и конструкционных графитов. Для УУКМ нами ранее проведено исследование формирования физико-химических свойств, полиморфных превращений с сопутствующим измерением электрофизических характеристик [18].

По методике АО «НИИГрафит» установили градуировочную зависимость между уровнем электросопротивления, измеренного двузондовым методом, на модельных образцах кокса после проведения на них карбонизации в лабораторных условиях. Последующими измерениями уровня электросопротивления на образцах кокса из контейнера после изостатической карбонизации промышленной заготовки установили максимальные достигнутые уровни температуры в

процессе. После проведения процесса изостатической карбонизации по высоте внешней поверхности заготовки достигнута следующая предельная температура в °С: верх заготовки – 650-680; середина высоты – 640-650; низ заготовки – 650-660. В центре цилиндрической заготовки в коксе найдено, соответственно в °С: верх заготовки – до 650; середина высоты – 500-540; низ заготовки ~ 500 °С. Полученные результаты находятся в достаточно хорошем соответствии с результатами, представленными на рисунке 3.

Из изложенного следует, что расчётная модель температурного поля в объёме контейнера в процессе изостатической карбонизации с учётом геометрических размеров заготовок, схемы загрузки и реализации приёмов достижения более равномерного термического состояния обрабатываемого материала может быть эффективным методом оптимизации последующего исполнения процесса.

Результаты расчёта распространения температуры по объёму контейнера дают возможность разработки технологического режима процесса изостатической карбонизации при различающихся схемах загрузки, этапов процесса и скорости нагрева.

В последнее время [6,19] используется газостатное оборудование для проведения изостатической карбонизации. В рабочем объёме типового газостата условия нагрева более однородны. При давлении до 80 МПа и температурах 750-1100 К теплопроводность азота в газостате достигает величины от 0,060 до 0,070 Вт/(м×К). Теплопроводность чистого песка составляет величину ~0,35 Вт/(м×К), теплопроводность расплава пека 0,05-0,1 Вт/(м×К). Однако теплопередача в газостате в основном осуществляется переизлучением. При этом коэффициент суммарного коэффициента теплоотдачи в воздушной среде составляет при 500-700 °С величину от 40 до 60 Вт/(м²×К). В целом для указанных уровней теплопроводности (λ) при реальных толщинах (δ) слоёв расплава пека и слоя песка теплоотдача при одинаковой разности температур (ΔT) обеспечивает более эффективный теплообмен (более высокий тепловой поток – $Q=a \times F \times \Delta T$ или $Q=\lambda \times \delta^{-1} \times F \times \Delta T$) и тем самым ускоренное выравнивание температуры в рабочей зоне.

Перераспределение внешнего давления в аппарате, представленном на рисунке 2, осуществляется за счёт псевдо текучего механизма деформации массы песка. Как известно [20,21] при прессовании порошкообразных смесей за счёт внутреннего трения внешнее давление в уплотняемом объёме снижается.

Степень снижения давления в сыпучей массе оценивается в соответствии с известным выражением

$$P_h = P_o \exp\left(-2f\xi \frac{h}{R}\right) \quad (3)$$

где P_h – давление на глубине h от плоскости его приложения;

P_o – давление на плоскости его приложения;

f – коэффициент трения массы о стенку (для керамических масс находится в интервале от 0,2 до 0,7);

ξ – коэффициент бокового давления, равный отношению давления массы на боковую стенку к нормальному давлению (для керамических масс находится в интервале от 0,4 до 0,8);

h – глубина в аппарате от плоскости приложения давления;

R – гидравлический радиус, в данном случае контейнера, равный отношению удвоенной площади сечения ($\pi \frac{D^2}{4}$) к его периметру (πD);

D – диаметр контейнера.

Общий вид исследовательских контейнеров при проведении процессов в аппарате АД-1000 приведен на рисунке 2. Усилие, передаваемое массой, снижается при удалении от пуансона за счёт силы трения на стенках аппарата и в объёме массы.

Расчёт ожидаемого уровня давления среды на стенки контейнеров по выражению (3) провели по модели многослойной стенки, оказывающей различное гидравлическое сопротивление по высоте. Приняли средние уровни (f) коэффициента трения (выделено жирным) 0,2...**0,45**...0,7 и средний уровень (ξ) коэффициента бокового давления 0,4...**0,6**...0,8. Учитывали отдельные слои песка разной высоты для отдельных аппаратов, различающихся диаметром рабочей зоны. Аналогичные расчёты провели и для других конструкций аппаратов АД-800 и АД-150.

На рисунке 3 приведены результаты расчёта для аппарата АД-1000 при номинальном уровне внешнего давления 80 МПа. Как видно ожидаемый уровень внешнего давления псевдо гидродинамической среды (кремнезёмный песок) существенно меньше номинального. Степень не соответствия этих величин возрастает при уменьшении гидравлического радиуса – при сближении внешнего диаметра контейнера и внутреннего диаметра аппарата. При газостатической организации давления в рабочем пространстве [19] уровни фактического давления и регистрируемого датчиками практически совпадают. Снижение фактического давления от номинального уровня в зависимости от свойств псевдо гидравлической среды (песок) и схемы конструкции садки, в первую очередь, оказывает влияние на эффективность пропитки поровой структуры расплавом пека.

Как известно **пропитка пористых углеродных материалов** определяется объёмной скоростью пропитки отдельных капилляров (W , м³/с), которая согласно известному выражению по Пуазелю имеет вид:

$$W = \frac{\pi r^4}{8\eta L_{x,y}} \left(\Delta P + \frac{2\sigma \cos \theta}{r} - \rho g L_z \sin \alpha \right); \quad (4)$$

где r – радиус поры (капилляра), м;

η – динамическая вязкость, пз (1 пз = 1 кгс·с/м² = 9,8 Н·с/м² = 1 Па·с);

ρ – плотность, кг/м³;

α – угол подъёма капилляра (для Z направления = 90°);

θ – угол смачивания, град;

σ – поверхностное натяжение, дин/см (1 дин/см = 10⁻³ Н/м);

$L_{x,y}$ – длина стержня (капилляра в плоскости “X – Y”), м;

L_z – длина стержня (капилляра по высоте заготовки – направление Z), м;

В рассматриваемом случае $L_{x,y} = 0,1$ м, $L_z = 0,3$ м.

При полном погружении заготовки в расплав до завершения её пропитки сток расплава исключается. Поэтому из общего выражения расхода жидкости сквозь капилляр при расчётных оценках эффективности пропитки поровой структуры заготовки приняли выражение

$$W = \frac{\pi r^4}{8\eta L_{xy}} \left(\Delta P + \frac{2\sigma \cos \theta}{r} \right) \quad (5)$$

Для оценки глубины пропитки в итоге приняли выражение:

$$L_{xy} = \sqrt{\frac{r^2 \Delta \tau \left(\Delta P + \frac{2\sigma \cos \theta}{r} \right)}{8\eta}} \quad (6)$$

Характеристики каменноугольных пеков достаточно полно исследованы [15,16,17]. Поэтому в расчётных оценках приняли следующие аппроксимационные выражения, представленные в **таблице 1**. Дополнительно при разработке режимов пропитки каркасов УУКМ пеком нами были получены экспериментальные зависимости угла смачивания от температуры и времени стабилизации растекания капли на углеродной поверхности. В качестве углеродных поверхностей приняли пиролитический графит (модель поверхности высоко текстурированного углеродного волокна) и высокоплотный графит МПГ (модель поверхности углеродной матрицы УУКМ). Плотность высокотемпературных каменноугольных пеков при комнатной температуре $\approx 1350 \text{ кг/м}^3$ уменьшается с повышением температуры по практически линейному закону от ≈ 1200 при $200 \text{ }^\circ\text{C}$ и до ≈ 1180 при $360 \text{ }^\circ\text{C}$ [15].

Как известно эффективное проведение операций пропитки капиллярных структур реализуется при вязкости не более $200 \text{ Па}\cdot\text{с}$. Вязкость каменноугольных пеков изменяется с температурой как показано в работах [15,16] и минимальна при $280\text{-}310 \text{ }^\circ\text{C}$ и это требование определяет минимальные уровни температуры процесса и момента повышения давления для инфильтрации расплава пека в объём, в данном случае, углеродных заготовок.

При температуре более $400 \text{ }^\circ\text{C}$ интенсивно начинаются процессы пиролиза и рекомбинации цепных структур (карбонизация) и в результате плотность коксового остатка повышается до $\approx 1560 \text{ кг/м}^3$ к температуре обработки $530 \text{ }^\circ\text{C}$. При более высоких температурах продукты карбонизации имеют свойства твёрдого тела.

Временными интервалами в оценочном расчёте принят 3600 с . Для участка от 6 к 7-ому часу времени процесса расчёт проводили для интервала времени 1800 с . Принятые исходные данные по свойствам импрегнатов для проведенных расчётов сведены в таблице 1.

Модель пористой структуры композита принята из схемы, представленной на **рисунке 4**. Поры наибольших размеров в исходном каркасе из углеродных стержней располагаются в узлах их сложения, как это показано на рисунке 4 вверху слева.

Стержни армирования состоят из 2-3 соосно вытянутых нитей из углеродных филаментов (до 10800 филаментов в нити). Филаменты в нити, в свою очередь, ориентированы внешней вытяжкой.

В таком случае, как для нитей, так и для филаментов, может быть принята их гексагональная укладка. Схема расчёта размеров пор в такой структуре исходного каркаса армирования (при отсутствии матрицы) показана на рисунке 4.

Таблица 1

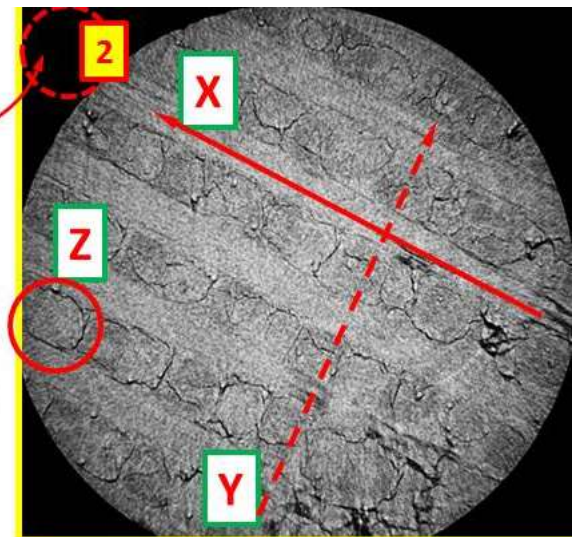
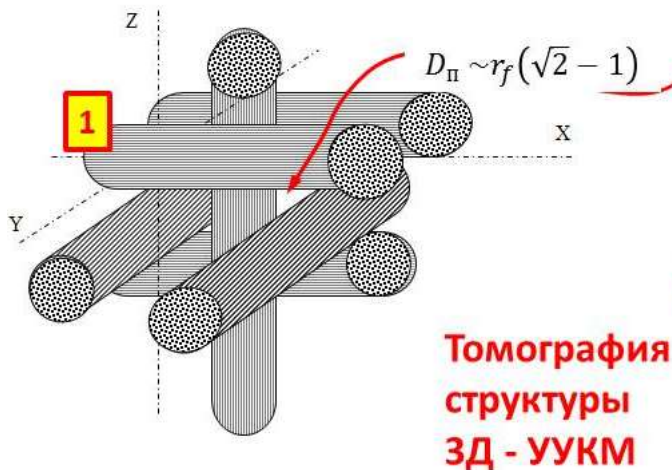
Физико-химические характеристики типовых каменноугольных пеков.

Аппроксимируемая зависимость	Температурный интервал, $^\circ\text{C}$	Вид выражения
Зависимость плотности (г/см^3) от температуры для ВТП*	280 - 380	$\gamma_{\text{ВТП}} = 1,3429 - 0,0005t$ $R^2 = 0,992$
Зависимость плотности (г/см^3) от температуры для СТП*	180 - 280	$\gamma_{\text{СТП}} = 1,2938 - 0,0005t$ $R^2 = 0,999$
Зависимость вязкости ($\text{Па}\cdot\text{с}$) от температуры для ВТП	160 - 250	$\eta_{\text{ВТП}} = 4E + 23t^{-8,48}$ $R^2 = 0,958$
Зависимость вязкости ($\text{Па}\cdot\text{с}$) от температуры для СТП	260 - 360	$\eta_{\text{СТП}} = 1E + 21t^{-8,16}$ $R^2 = 0,951$
Зависимость поверхностного	260 - 340	$\sigma_{\text{СТП}} = 2E + 10t^{-3,52}$

натяжения (Н/м) от температуры для ВТП		$R^2 = 0,973$
Зависимость поверхностного натяжения (Н/м) от температуры для СТП	180 - 250	$\sigma_{СТП} = 8E + 08t^{-3,15}$ $R^2 = 0,991$
Зависимость угла смачивания (°) от температуры для ВТП по ПП**	150 - 380	$\theta_{ВТПпоПП} = 11243t^{-0,865}$ $R^2 = 0,980$
Зависимость угла смачивания (°) от температуры для СТП по ПП**	то же	$\theta_{СТПпоПП} = 131529t^{-1,403}$ $R^2 = 0,992$
Зависимость угла смачивания (°) от температуры для ВТП по МПП**	- « -	$\theta_{ВТПпоМПП} = 20940t^{-1,107}$ $R^2 = 0,984$
Зависимость угла смачивания (°) от температуры для СТП по МПП**	- « -	$\theta_{ВТПпоМПП} = 613470t^{-1,952}$ $R^2 = 0,986$

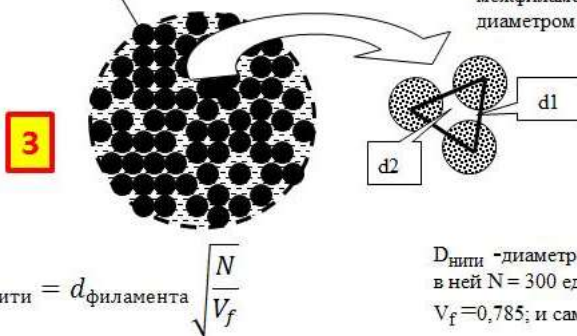
*) температура размягчения ВТП ~ 145 °С и СТП ~ 83 °С.

***) на период 200 с.



Нить из 10800 углеродных филаментов, каждый диаметром 6 мкм.

Модель расчёта межфиламентных пор диаметром d1 и d2



При условии гексагональной упаковки филаментов и заданного V_f легко найти d1 и d2.

$$V_f = \frac{3 \frac{\pi}{4} (d_f)^2 \frac{60}{360}}{\frac{\sqrt{3}}{4} (d_f + d_1)^2}$$

$$d_2 = \frac{d_f + d_1}{2} \sqrt{3} - \frac{d_f}{2}$$

$D_{нити}$ - диаметр нити, расчётный из числа филаментов в ней $N = 300$ ед.; объёмного наполнения нити филаментами $V_f = 0,785$; и самого диаметра филамента $d_{филам.} = 6$ мкм.

Рисунок 4. Схема пористой структуры каркаса на начальных этапах его заполнения каменноугольным пеком. 1 - сложение стержней армирования со структурой 3D; 2 - томограмма структуры композита с условным размещением между стержневой поры (капилляра); 3 – схема расположения между нитевых и межфиламентных пор; 4 – выражения для оценочных расчётов величин диаметров пор (капилляров).

Пористая структура каркаса и УУКМ на последующих стадиях уплотнения представляет собой разветвлённую транспортную систему. В этой системе пор наиболее крупные (межстержневые) проходят на всю толщину заготовки. Межнитевые и межфиламентные поры имеют устья для входа импрегната из объёма между стержневых каналов. Глубина этих пор соизмерима с толщиной стержня армирования $\sim 1,2 \times 10^{-3}$ м.

В расчётных оценках принят набор структурных объектов и пор между ними, состоящий из:

- филаментов волокна ВМН-4 диаметром $5,5 \times 10^{-6}$ м;
- стержней в 3 сложения (ординарный каркас) нитей диаметром $1,183 \times 10^{-3}$ м (3×10800 филаментов) определён технологической оснасткой;
- стержней в два сложения (мелкоячеистый каркас) диаметром $0,966 \times 10^{-3}$ м (2×10800 филаментов) оценка по схеме, представленной на рисунке 4;
- нитей диаметром $6,832 \times 10^{-4}$ м (10800 филаментов) оценка по схеме, представленной на рисунке 4;
- исходных капилляров между стержнями диаметром $2,45 \times 10^{-4}$ м оценка по схеме, представленной на рисунке 4;
- капилляров (пор) между нитями в стержне диаметром (d_1) $9,44 \times 10^{-5}$ м оценка по схеме, представленной на рисунке 4;
- капилляров между нитями в стержне диаметром (d_2) $3,042 \times 10^{-5}$ м оценка по схеме, представленной на рисунке 4;
- капилляров в нити между филаментами диаметром (d_1) $7,603 \times 10^{-7}$ м оценка по схеме, представленной на рисунке 4;
- капилляров в нити между филаментами диаметром (d_2) $2,475 \times 10^{-6}$ м оценка по схеме, представленной на рисунке 4;

Объемное содержание филаментов в принудительно вытянутой нити при гексагональной укладке - 0,7 определено дополнительно из измерений модуля упругости стержня при его растяжении с учётом 100 %-ой реализации его модуля.

В таблице 2 сведены результаты априорного расчётного результата пропитки высокотемпературным пеком исходного каркаса из углеродных волокон. При этом полагали свойства поверхности, соответствующими поверхности высоко текстурированного пиролитического графита.

Из полученных результатов можно получить следующие выводы:

- при отсутствии внешнего давления нет и заполнения даже самых крупных (межстержневых) пор высокотемпературным пеком;
- из оценки долевых вкладов на процесс инфильтрации внешнего давления и сил капиллярных эффектов установлен для высокотемпературного пека ничтожный вклад последних;
- в реальном технологическом процессе поры между стержнями начнут заполняться только с повышением давления от 6 до 10 МПа;
- при повышении давления «рывком» в 50 МПа (см. рисунок 4) всё поровое пространство весьма быстро во временном масштабе процесса заполнится расплавом пека и только самые

мелкие (межфиламентные) поры гарантированно заполняются на толщину стержня (результат расчёта в $\sim 2,6 \text{ мм} > 1,17 \text{ мм}$);

- к 9-тому часу все поры заполнятся с высокой степенью гарантии ($4,1/1,17 \gg 2$).

Таблица 2

Результаты численного анализа глубины пропитки высокотемпературным пеком капиллярной пористой структуры углеродного волокнистого каркаса во время первого процесса уплотнения.

Время, час от начала	5	6	6,5	7	8	9	10
Температура к этому моменту, °С	270	280	290	300	310	350	420 ⁵
Давление, МПа	0	10	50	57	59	60	65
Расчётное время интервала, сек	3600	1800	3600	3600	3600	3600	-
Вязкость, Па×с	1200	800	500	350	240	120	-
Пов. натяжение, Н/м	62	53	45	40	36	25	-
Угол смачивания, грд.	90	83	80	78	72	70	-
Глубины пропитки для пор диаметром в мм							
$7,603 \times 10^{-7}$	нет	0,64	2,6	3,3	4,0	5,7 ⁴	-
$2,475 \times 10^{-6}$	нет	2,1	8,3	11,0	13,0	19,0	-
$3,042 \times 10^{-5}$	нет	26,0	102,0	130,0	160,0	228,0	-
$9,44 \times 10^{-5}$	нет	79,0	317,0	404,0	496,0	708,0	-
$2,423 \times 10^{-4}$	нет	203,0	813,0	1037,0	1274,0	1817,0	-

В ряде технологических процессов пропитка высокотемпературным пеком используется в углерод-углеродном каркасе после его частичного уплотнения среднетемпературным пеком с последующими высокотемпературными процессами карбонизации. Настоящая модель расчёта в таком случае применяется с параметрами капиллярных явлений для боковых поверхностей, соответствующих природе материала МПГ (см. таблицу 2). Результаты оценочных расчётов глубины пропитки каркаса среднетемпературным каменноугольным пеком находятся в хорошем соответствии с данными экспериментальной работы [22]. В данной работе установлено, что самопроизвольный подъём каменноугольного пека в капилляре диаметром $5,6 \times 10^{-4} \text{ м}$ за время до 3600 с фиксируется до высоты $\sim 11 \text{ мм}$.

После высокотемпературных операций диаметр транспортных пор всех уровней структуры уменьшается и не сложно может оцениваться с учётом коксового числа среднетемпературного пека $\sim 44 \%$ и изменения его плотности от уровня для пека $\sim 1,24$ до уровня углеродного вещества $\sim 1,62 \text{ г/см}^3$. При 2, 3 и т.д. повторяемых процессах при низких давлениях пропитка быстро затормаживается.

Для априорных оценок эффективности процесса изостатической карбонизации разработали модель процесса и провели [23] расчётную оценку изменения уровней кажущейся плотности для процессов с учётом и без учёта влияния давления в реакторе.

При этом принято, что:

- уровень плотности исходного собранного из углеродных стержней каркаса составляет $\sim 0,6$ г/см³; при уровне плотности углеродного волокна УКН-5000 $\sim 1,76$ г/см³ его пористость (P_0) составляет ~ 69 %;

- коксовое число (K) среднетемпературного пека с плотностью $\rho_{\text{пек}} \sim 1,28$ г/см³ составляет известный уровень для пека марки «А» ~ 44 %;

- на операции вакуумной заливки (ВЗ) высокотемпературным пеком (ВТП) затем на изостатическую карбонизацию поступает УУКМ с плотностью $\sim 1,05$ г/см³ при этом его пористость составляет $\sim 52,4$ %;

- коксовое число высокотемпературного пека марки «Г» с плотностью $\sim 1,32$ г/см³ при карбонизации при атмосферном давлении составляет, как известно, ~ 63 %;

- коксовое число этого пека для процесса изостатической карбонизации из данных, полученных в настоящей работе и представленных на рисунке 3, приняли на уровне 83 % (см. рисунок 3);

- истинная плотность кокса после высокотемпературной обработки найдена экспериментально и составила $\sim 2,03$ г/см³[24].

После первой пропитки масса материала возрастает на величину $P_0 \times \rho_{\text{пек}}$ но после последующей карбонизации прибавка массы уменьшается до $P_0 \times \rho_{\text{пек}} \times K$, а после ВТО ещё уменьшается до $P_0 \times \rho_{\text{пек}} \times K \times a$. Тогда объем сплошного кокса после ВТО составит $(P_0 \times \rho_{\text{пек}} \times K \times a) / \rho_{\text{ВТО}}$, где (a) потеря массы после процесса. На эту же величину уменьшится пористость материала и в объеме материала в 1 см³ P_1 станет равной

$$P_1 = P_0 - P_0 \rho_{\text{пек}} K a / \rho_{\text{ВТО}} = P_0 (1 - \rho_{\text{пек}} K a / \rho_{\text{ВТО}}) \quad (7)$$

Обозначив для упрощения величину $\rho_{\text{пек}} K a / \rho_{\text{ВТО}} = A$, получим

$$P_1 = P_0 (1 - A) \quad (8)$$

Повторяя описанный выше алгоритм, легко показать, что величина пористости (P_n) после n циклов

$$P_n = P_0 (1 - A)^n \quad (9)$$

Аналогично может быть рассчитано изменение плотности материала. Прибавка массы кокса в объеме 1 см³ после первого цикла уплотнения, как указано выше, равна $P_0 \times \rho_{\text{пек}} \times K \times a$ или $\rho_{\text{ВТО}} \times A \times P_0$. В рассматриваемом объеме эта величина соответствует также прибавке плотности. Поэтому плотность материала ρ_1 после первого цикла будет равна $\rho_1 = \rho_0 + \rho_{\text{ВТО}} A P_0$.

Обозначив величину, $\rho_{\text{ВТО}} A = B$ получим $\rho_1 = \rho_0 + B P_0$.

В итоге предельно возможная плотность УУКМ ($\rho_{\text{макс}}$) при выбранной технологии уплотнения материала и принятых допущениях

$$\rho_{\text{макс}} = \rho_0 + \frac{B}{A} P_0 = \rho_0 + \rho_{\text{ВТО}} P_0 \quad (10)$$

Из выражения (9) следует, что при принятых начальных условиях мы не сможем получить материал с плотностью выше $(1,05 + 2,03 \times 0,476) = 2,016$ г/см³.

По настоящей модели можно разрешить уравнение относительно числа циклов ПКД-ВТО $\sim n$, то можно получить уравнение для оценки количества таких циклов для достижения заданной плотности не превышающей $\rho_{\text{макс}}$.

$$n = \ln(1 - (\rho - \rho_0)/\rho_{\text{ВТО}} P_0) / \ln(1 - \rho_{\text{пек}} K\alpha/\rho_{\text{ВТО}}) \quad (11)$$

Приведенные выражения могут быть использованы для оценки пористости и плотности УУКМ на различных этапах его производства по изостатическим технологиям.

Итоговые результаты возрастания кажущейся плотности в процессе представлены на рисунке 5. В расчёте полагали полное заполнение пористости на этапе пропитки. Экспериментальные результаты приведены для заготовок диаметром ~ 550 мм высотой до 350 мм и толщиной стенки до 120 мм.

Как видно из данных рисунка, расчётная и экспериментальная зависимости для предварительного этапа уплотнения (кривые 2 и 3) не соответствуют друг другу. При отсутствии давления среды факторами понижающими эффективность процесса могут стать как не полная пропитка пеком, так и вытекание расплава пека на начальных этапах нагрева при карбонизации из пор каркаса, которые имеют размеры равные диаметру стержня, а именно ~ 1,2мм. Как отмечено выше критический уровень плотности ~ 1,05 г/см³ для начала применения процессов ПКД установлен [25] из условия достижения достаточного уровня прочности каркаса на этом этапе процесса.

Как видно из рисунка 6, экспериментальные результаты (п.п. 6...9) превышают расчётный уровень (кривая 10) не учитывающий влияние давления на кинетику карбонизации (коковое число ~63 %). Верхний уровень для экспериментальных результатов соответствует расчётной зависимости, учитывающей эффективное влияние давления среды на кинетику процесса (кривая 5).

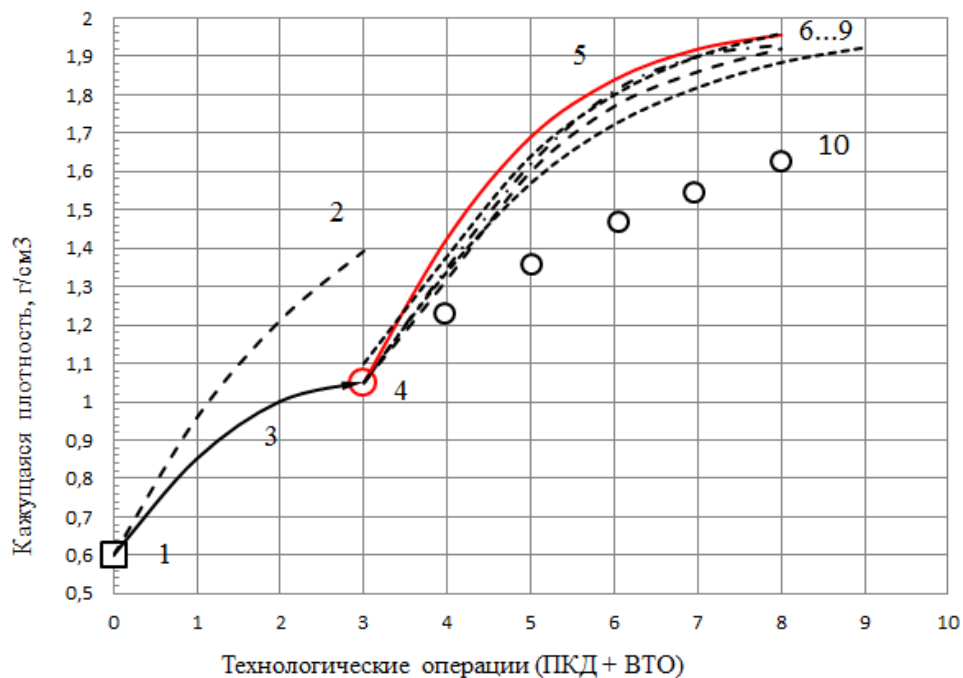


Рисунок 5. Расчётные и экспериментальные уровни кажущейся плотности для УУКМ «Десна Т-1». 1 – плотность трёхмерного каркаса из углеродных стержней; 2 – расчётные результаты для процесса пропитки и карбонизации среднетемпературным каменноугольным пеком при атмосферном давлении; 3 – экспериментальные результаты предварительного этапа уплотнения материала; 4 – исходный уровень кажущейся плотности УУКМ перед операциями изостатической карбонизации; 5 – расчётные результаты этапов ВЗ-ПКД-ВТО при коковом числе ~ 83%; 6...9 – экспериментальные результаты промышленной технологии; 10 – проведение процесса без изостатического давления.

Неудовлетворительное соответствие расчетных и экспериментальных данных для высокотемпературного пека на этапах (1→2→3) можно также объяснить неполной пропиткой заготовок УУКМ из-за того, что этот пек не смачивает углеродные поверхности, имеет достаточно высокие вязкость и поверхностное натяжение по сравнению со среднетемпературным пеком.

В тоже время хорошее согласие расчетных и экспериментальных данных на этапах (6...9 → 5) свидетельствуют о существенном влиянии высокого давления на процессы уплотнения материала как за счет улучшения условий пропитки, так и за счет увеличения коксового числа при карбонизации высокотемпературного пека под давлением.

Существенно важным условием проведения эффективного процесса является **сохранение целостности контейнера при высоких давлениях и температуре процесса**. Давление в рабочем пространстве аппарата АД-1000 создаётся за счёт линейного перемещения плунжера пресса и уплотнения при этом податливой среды (песка). Контейнер испытывает всестороннее сжатие. Стенки контейнера при этих условиях могут потерять устойчивость от продольного и поперечного сжатия. Стенки контейнера полностью заполненного каменноугольным пеком застывшим после операции заливки фактически подкреплены «мягким» основанием [26].

Контейнер для эффективной (мембранной) передачи давления в его рабочее пространство изготавливается из тонкостенной стали $\delta \approx 0,0005$ м, радиус контейнера в рассматриваемом случае $R = 0,5$ м. Соотношение $\delta/R \approx 10^{-3}$ и поэтому для анализа вопросов возможной потери устойчивости стенки может рассматриваться модель поверхностной устойчивости трансверсально изотропного полупространства на упругом основании с низким модулем упругости («мягкое» основание). Условный модуль упругости термопластичных высокомолекулярных соединений, например, возможного аналога высокотемпературного пека - поликарбоната при температуре близкой к температуре его плавления снижается до $\approx 2...20$ МПа. После расплавления жидкий пек можно считать не сжимаемым.

На этом этапе, например, для изотропной пластины толщины h , лежащей на мягком изотропном основании, критическая нагрузка σ^* и критическое значение волнового параметра α^* вычисляются по приближенным формулам [27].

$$P_{кр.} = \frac{3Dr_o^2}{\delta}; r_o^3 = \frac{E_o}{(3-4\nu_o)D}; D = \frac{E\delta^3}{12(1-\nu^2)}; L_o = 2\pi\delta \left[\frac{(3-4\nu_o)E}{12(1-\nu^2)E_o} \right]^{\frac{1}{3}}; \quad (12)$$

где E_o, ν_o, E, ν – модуль Юнга и коэффициент Пуассона основания и пластины, соответственно.

В отличие от полупространства длина волны деформации L^* , возможного прогиба стенки, зависит от параметров задачи, следовательно, появляется возможность управлять волнообразованием на поверхности пластины. В случае прогиба стенки эксплуатационная надёжность контейнера практически пропадает. Точность формул (6) возрастает с уменьшением отношения E_o/E , а область их применимости ограничена неравенством $E_o/E < 1$.

Для принятых условий $E_{стали} = 2,10^5$ МПа; $\nu_{стали} = 0,25$; $\delta_{стального\ корпуса} = 0,0005$ м; $E_o = 2...20$ МПа; $\nu_o = 0,5$, расчётное давление потери устойчивости стенки составит 270...700 МПа. Принятое технологическое давление 80-100 МПа. Следует отметить, что основной положительный вклад в сохранение работоспособности контейнера в первом выражении вносит величина сопротивления упругого основания (r_o^2). Последнее означает, что перед операцией изостатической карбонизации

при заполнении контейнера и сварке корпуса с верхним дном особое внимание должно быть уделено исключению незаполненных пустот, как это показано **на рисунке 6**.



Рисунок 6 - Заливка заготовок с сохранением пустоты в центре контейнера.

Расчётная длина волны деформации из выражений 15 может составить несколько десятков миллиметров. Для предотвращения необратимого прогиба боковых стенок от действия внешнего давления их местная жёсткость усилена гофрированием. Устойчивость такую формы контейнера оценивали как шпангоутный отсек [27]. В итоге определили, что при принятых после расчётно-конструкторской отработки H/D и h/δ , где H – высота контейнера, D – диаметр, h – высота шпангоута (гофры) и δ – толщина стенки контейнера, разрушение контейнера от потери устойчивости исключается.

Номинальную эффективность процесса изостатической карбонизации оценивали, рассчитывая величины коксового числа по результатам изменения массы образцов. Результаты представлены **на рисунке 7** в виде зависимости входа кокса от максимального давления процесса для аппарата типа АД-1000.

Как видно из рисунка 7, эффективное влияние давления при изостатической карбонизации заметно уже при его уровне до 10 МПа. Выявленная граница начала влияния давления на величину коксового числа хорошо соответствуют литературным данным [8,12].

Максимальный уровень коксового числа найден величиной до 86 %. При 80-100 МПа наблюдали завершение эффективности повышения выхода кокса с ростом давления. Коксовое число высокотемпературного пека при проведении карбонизации при атмосферном давлении находят в пределах от 58 до 64 % [28].

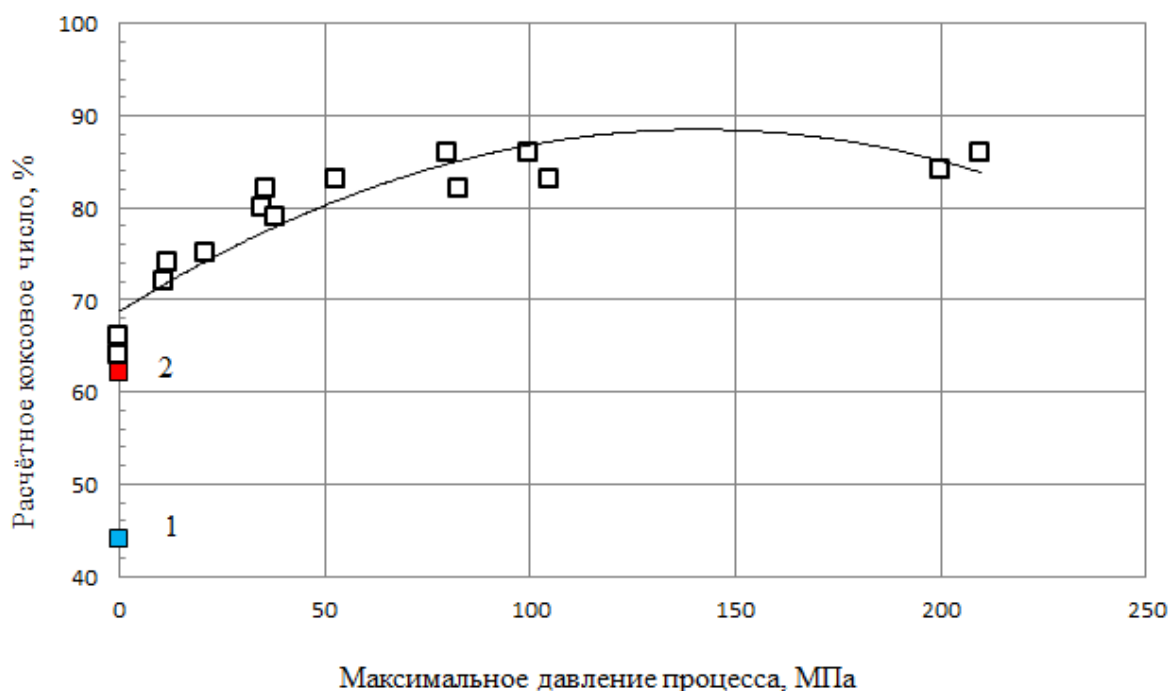


Рисунок 7. Экспериментальная зависимость определения коксового числа для высокотемпературного пека при проведении изостатической карбонизации на модельном аппарате АВД-150*. 1 – коксовое число среднетемпературного пека, 2 – коксовое число высокотемпературного пека.

*) результаты получены при участии Н.А.Бурякова

Кинетику процесса уплотнения исследовали по закономерности изменения кажущейся плотности материала от максимального уровня температуры изостатического процесса. Плотность УУКМ в данном случае возрастает только за счёт увеличения массы углеродной матрицы и является отражением внутримолекулярных химических превращений. Для исследования влияния температуры процесса на уплотнение композита получили экспериментальные результаты изменения кажущейся плотности образцов УУКМ, представленные **на рисунке 8**.

Скорость процесса увеличения плотности от числа процессов и обратной температуры аппроксимировали экспоненциальным уравнением:

$$\frac{\Delta\rho}{\Delta N} = k \exp\left(-\frac{E}{RT}\right) \quad (13)$$

Обработкой в логарифмическом масштабе для условной скорости процесса от величины T^{-1} зависимостей рисунка 3 получены следующие уровни энергии активации в кДж/моль с коэффициентами парной корреляции (R): 13,7 ($R^2 = 0,98$); 13,2 ($R^2 = 0,96$); 15,7 ($R^2 = 0,99$); 13,2 ($R^2 = 0,97$); 14,0 ($R^2 = 0,98$) и 12,1 ($R^2 = 0,97$). Столь низкий уровень энергии активации процесса уплотнения материала, за счёт химических процессов пиролиза и физических процессов конденсации массы, указывает на значительную роль в целом диффузионных процессов.

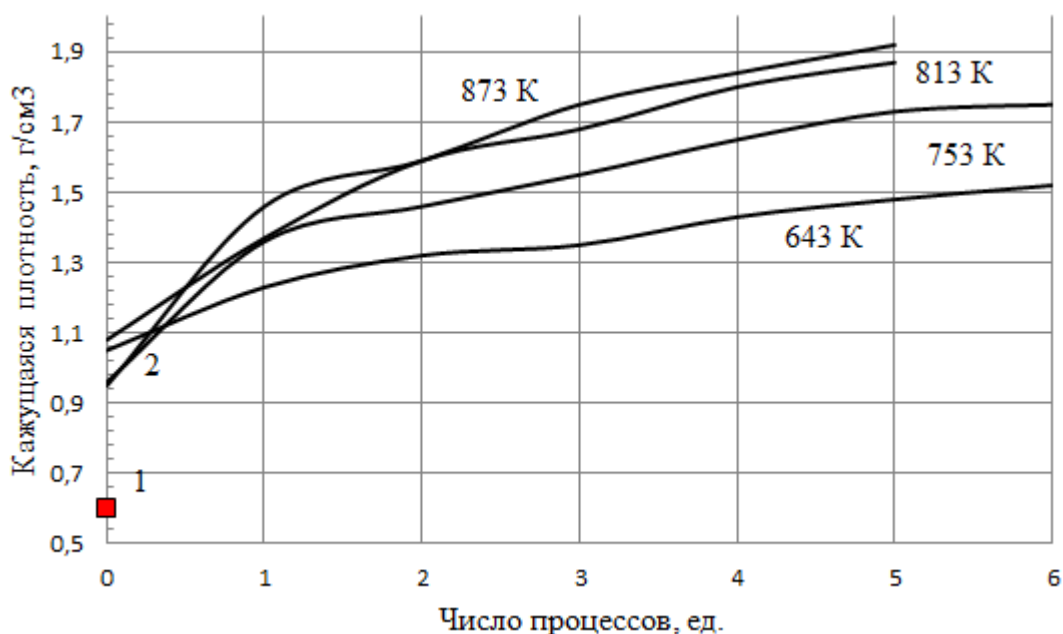


Рисунок 8. Зависимость изменения кажущейся плотности образцов УУКМ от температуры при операции изостатической карбонизации. Измерения проведены после высокотемпературной обработки в 2443 К (2170 °С). 1-плотность каркаса после его сборки от 0,38 до 0,6 г/см³, 2-плотность композита перед процессами пропитки от 0,95 до 1,08 г/см³.

Энергия активации процесса образования твёрдых осадков пиролитического углерода на поверхности графита из газовой фазы найдена от 340 до 450 кДж/моль [29]. Газовая фаза содержала не менее 95 % метана, до 3 % азота и остальное углеводороды алифатического ряда. Процесс проводился при давлении среды до $2,6 \times 10^{-3}$ МПа. Этот уровень энергии активации соизмерим с уровнем энтальпии связи С-Н. Видимо, в газовой среде основным физико-химическим процессом является термоактивационные процессы термолитического распада углерод-углеродных и углерод-водородных связей.

Близкие уровни энергии активации процесса термолитического распада – процесса термического превращения молекул углеводородов [30] алифатического ряда 160-180 кДж/моль и ароматического 290-390 кДж/моль. Последняя величина относится к полициклическим соединениям, например, нафталин, дифенил. Все процессы термического распада углеводородных веществ на начальном этапе протекают с образованием коротко живущих радикальных образований с последующей их объёмной диффузией в веществе и относительно быстрой рекомбинацией. В результате за счёт участия диффузионных процессов энергия активации процессов потери массы снижается.

Так в работе [31] исследованы кинетические кривые потери массы каменноугольного пека от температуры. Результаты этих исследований могут быть обработаны корреляционными зависимостями:

$$\text{для } T=673 \text{ К. } \left(\frac{\Delta m}{M}\right), \% = 9,8668 \ln(\tau, \text{ часы}) + 10,296 \text{ при } R^2 = 0,988;$$

$$\text{для } T=683 \text{ К. } \left(\frac{\Delta m}{M}\right), \% = 9,363 \ln(\tau, \text{ часы}) + 14,579 \text{ при } R^2 = 0,99;$$

$$\text{для } T=693 \text{ К. } \left(\frac{\Delta m}{M}\right), \% = 7,9575 \ln(\tau, \text{ часы}) + 19,944 \text{ при } R^2 = 0,987;$$

$$\text{для } T=703 \text{ К. } \left(\frac{\Delta m}{M}\right), \% = 6,9253 \ln(\tau, \text{ часы}) + 24,412 \text{ при } R^2 = 0,977.$$

Расчётные уровни энергии активации для процесса потери массы по мере развития процесса уменьшается 177,5 ($R^2=0,967$); 116,9($R^2=0,988$); 80,5 ($R^2=0,965$); 66,0 ($R^2=0,974$); 54,6 ($R^2=0,974$) и 42,0 ($R^2=0,987$) кДж/моль. Уменьшение уровней активации указывает на возрастающую роль в процессе диффузионных явлений в массе остатка при очевидном ожидаемом повышении его вязкости.

Для динамической вязкости известны зависимости от температуры, например, [32]. Обработка этих зависимостей для высокотемпературных пеков в форме уравнений Аррениуса даёт величины эффективной энергии активации в кДж/моль 76,7 ($R^2=0,99$) и 66,8 ($R^2=0,99$).

В работе [31] исследована так же кинетика процесса изменения содержания химических продуктов карбонизации нерастворимых в хинолине веществ. Как известно растворимость в хинолине является стандартным методом оценки изменения соотношения содержаний различных структурообразующих фракций в составе пеков, а именно, α , α_1 , β и γ . Обработкой кинетических данных энергии активации получены значения 112,1;105,5;100,3; 88,5;75,4 и 58,5 кДж/моль, снижаясь от 1 к 13 часу экспозиции в температурном интервале от 573 до 703 К.

Найденные нами уровни энергии активации процесса роста плотности явно отличаются от перечисленных выше. Ранее нами в работе [33] исследована кинетика уплотнения при карбонизации от 623 до 1250 К углепластика (прекурсора УУКМ). При этом найдена величина энергии активации от 11 до 12 кДж/моль. Можно полагать, что в исследуемых процессах карбонизации формирование вещества углеродной матрицы определяется диффузионными процессами в изотропной массе.

Исходя из изложенного и с учётом выявленной физической картины структурных превращений, представленных на рисунках 3 и 4, процессы формирования углеродной массы матрицы при изостатической карбонизации, и явно выраженный «отклик» этих процессов на величину давления среды, свидетельствует об особом состоянии углеводородного вещества. Это состояние наиболее близко к парожидкостной форме флюидного сверхкритического состояния. В такой среде возможно и диффузионное торможение выхода за границы летучих продуктов термодеструкции углеводородного вещества пеков по механизму «эффекта клетки» по модели Франка-Рабиновича [34]. В целом это превращение вещества может проходить с существенной ролью диффузионных явлений с относительно низкой энергией активации.

На рисунке 9 представлен технологический режим процесса изостатической карбонизации с совмещением текущих уровней температуры и давления с параметрами перехода в сверхкритическое состояние основных газообразных продуктов термодеструкции каменноугольных пеков при их карбонизации [35, 36].

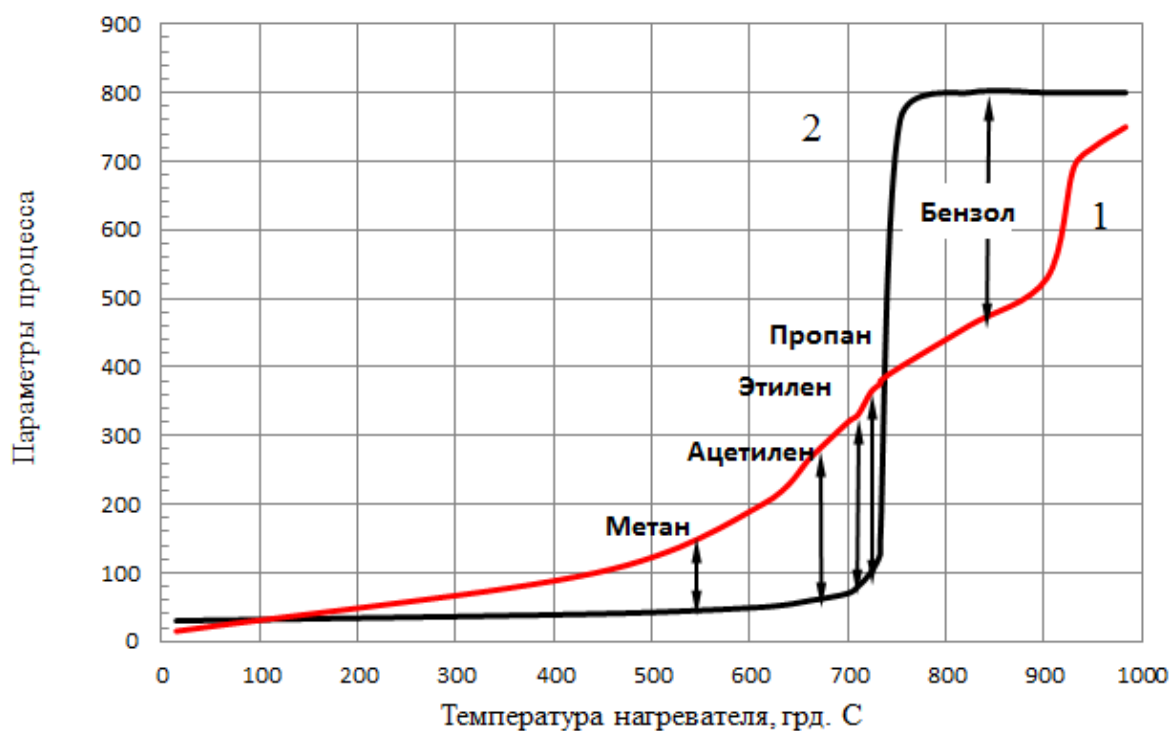


Рисунок 9. Режим процесса изостатической карбонизации и параметры границ перехода в сверхкритическое состояние газовой среды и летучих продуктов карбонизации. 1 – температура в контейнере, °С; 2 – номинальное давление в аппарате, атм.

Изучение структуры кокса каменноугольного пека после этапа нагрева ~ 830 °С методом компьютерной томографии показало наличие в нём структур с характерным результатом прохождения пластического состояния. Исследованные фрагменты кокса представлены на рисунке 10.

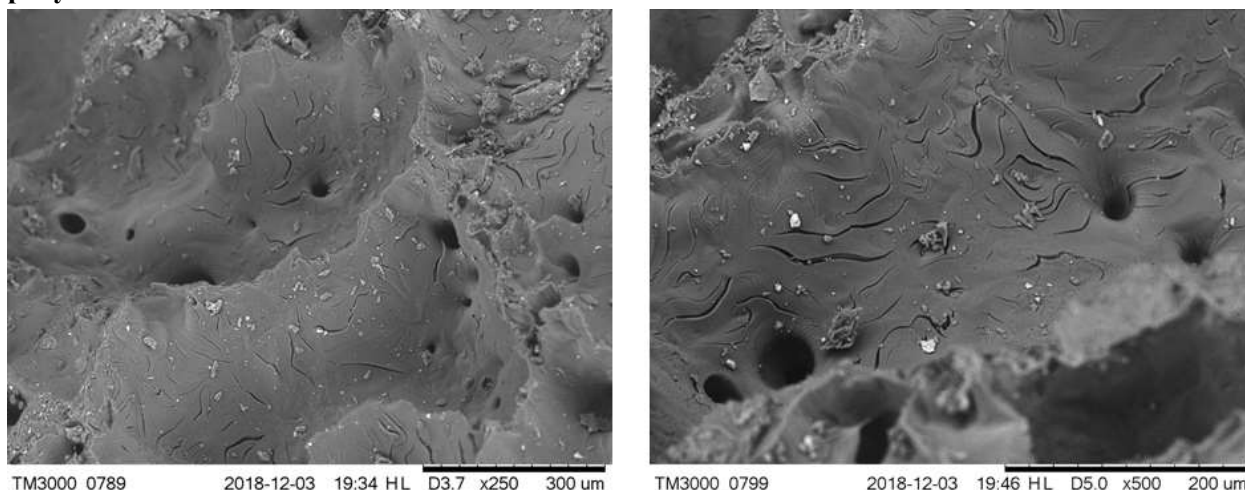


Рисунок 10. Структура углеродной матрицы по результатам томографического анализа после проведения процесса изостатической карбонизации.

Во внутренних объёмах массы кокса (см. рисунок 10) можно видеть капилляры со стенками пластичной формы. Как видно, в центре глобул формируются области сплошного вещества. Эта масса формирующейся углеродной матрицы ещё сохраняла пластичность, что следует из

образования каналов выхода летучих продуктов. Средние расстояния между ними составляют ~100-200 мкм.

Исследование процессов формирования углеродной матрицы УУКМ при изостатической карбонизации каменноугольного пека. Каменноугольные пеки представляют собой набор углеводородных соединений с широким интервалом молекулярных масс. Состав и структура каменноугольных пеков исследована к настоящему времени различными авторами [37,38].

В составе каменноугольных пеков выделяют структуры с величинами молекулярной массы от 167 до 1500. Полициклические группы могут иметь многозначное число вариантов изомерных состояний. Из-за невозможности идентификации долевого состава таких структур качество пеков оценивается такими показателями, как выход летучих веществ, зольность, температура размягчения, а также, групповой состав. Последний характеризуется выходом фракций пека, растворимых в различных органических растворителях. К этим фракциям относятся: γ , β и α_2 , каждая растворимая в отдельном виде углеводородных низкомолекулярных растворителях. Кроме того в пеках находится α_1 , не растворяющаяся фракция, с молекулярной массой в несколько раз большей, чем α_2 -фракции, а также частицы графита, угля, кокса и комплексы неорганических веществ и полициклических ароматических углеводородов.

По своей физической природе каменноугольный пек представляет собой переохлажденную систему истинных и коллоидных растворов, вследствие чего по своим свойствам он резко отличается от обычных твердых кристаллических веществ. В экстрагированных веществах из каменноугольного пека с молекулярной массой менее 300 отношение $C/H \sim 1,47 \pm 0,15$.

В низкомолекулярных фракциях выделены классы соединений: непредельные, алкилароматические, алкил нафталины, полициклические с 2-, 3- и 4-мя ароматическими кольцами, карбонильные и гетероциклические соединения [39]. Причём ароматических протонов в 10 раз больше, чем алифатических. Пиролитические процессы карбонизации начинаются с образования метана при температуре $\geq 400^\circ\text{C}$, как основного углеводородного газообразного продукта. Максимум интенсивности выделения газов фиксируют при 510°C и процесс в целом завершается при 700°C . В присутствии пористого углеродного наполнителя процесс может затягиваться до 840°C . Инфракрасная спектроскопия так же показывает наличие связей C-H, -C H_3 , C-C ароматических и C-C алифатических структур.

Для качественного анализа процессов карбонизации используют гипотетические элементарные структуры пеков. Объём имеющихся представлений о составе и структуре пека допускает использовать такие модели по расчёту электронной структуры с использованием квантово-химических представлений [40].

Представление о реальном полимере как статистическом ансамбле физических и химических связей, аномальных и дефектных групп, характеризующихся практически непрерывным спектром энергий термодиссоциации в интервале от 2 до 600 и более кДж/моль, позволяет определить сначала операцию термостабилизации и затем карбонизацию как методы направленного регулирования структуры, заключающейся в относительном уменьшении концентрации в формирующемся твёрдом веществе менее прочных связей. В работе [41] на примере модельных реакций с антраценом и дигидроантраценом показано, что каменноугольный пек может проявлять как водород-донорные, так и водород-акцепторные свойства, однако количество перенесенного углерода в этих реакциях невелико.

Изменение свободной энергии при термической диссоциации – первом акте в ряду последовательных реакций пиролиза имеет известный вид [42], где изменение энтропии (ΔS) в первичном акте термической деструкции постоянно и с точностью ± 8 Дж/моль \times К примерно равно

166 Дж/моль×К. Поэтому протекание реакции пиролиза определяется только уровнем энергии связи (энтальпия - ΔН). Реакция термической диссоциации относится к реакциям первого порядка.

Процесс изостатической карбонизации проводится при повышенном давлении среды. Как известно [43] скорость мономолекулярных реакций распада при давлениях среды 200-300 МПа не зависит от давления. Незначительное влияние давления на скорость разложения углеводородов (с её уменьшением) отмечается, начиная с уровней давления среды выше 200-300 МПа, когда становится возможным проявление сжимаемости жидкой массы. В жидких средах при уровне давления начиная с 100 МПа изменение константы равновесия, возможно, не более чем на 18 % (в 1,18 раза).

Причиной такого явления является не изменение скорости распада связей, а влияние давления на вязкость углеводородов. Так вязкость толуола при 75 °С возрастает при 100 МПа в 1,86 раза по сравнению с вязкостью при атмосферном давлении. В рассматриваемом диапазоне давления среды, начиная с давления ~ 10 МПа его влиянием на скорость термодеструкции можно пренебречь.

В случае выхода летучих из сферы реакции [43] равновесие заметно смещается в сторону разложения. Летучесть углеводородов с ростом давления до ~100 МПа снижается почти вдвое.

Основными летучими продуктами термического разложения углеводородов на первом этапе являются низкомолекулярные радикалы (-СН₃, -С₂Н₅ и т.п.). Радикально-цепной механизм рекомбинации с формированием нейтральных углеводородов, в свою очередь, сильно зависит от давления. Скорость бимолекулярных реакций рекомбинации низкомолекулярных радикалов и высокополимерных частей пека с радикалами в местах термофлуктуационного разрыва в сильной степени зависит от давления и имеет на порядок меньшую энергию активации.

Так алкилирование низкомолекулярных углеводородов с образованием нового общего углеводородного продукта ускоряется при давлении до 50 МПа в 20 раз [44]. В таблице 3 сведены полученные экспериментальные результаты по изменению химического состава на отдельных этапах процесса уплотнения УУКМ с применением процесса изостатической карбонизации. Полученные результаты находятся в хорошем соответствии с литературными данными [34,35].

Таблица 3

Характеристики пекового кокса после операций ПКД и ВТО.
(методика АО «НИИГрафит» МИ-00200851-321-2009).

Объект	Элементный состав*, мас. %					
	Углерод	Водород	Кислород	Азот	Сера	С/Н
Высокотемпературный пек перед ПКД	92±0,25	4,6±0,15	0,7±0,1	1,4±0,1	~0,05	~1,66
Кокс после ПКД ~500 °С	93±0,2	4,1±0,15	0,9±0,1	1,0±0,1	~0,05	~1,89
Кокс после ПКД ~600 °С	94±0,2	2,9±0,15	1,0±0,1	0,75±0,1	~0,05	~2,7
Кокс после ПКД ~800 °С	96±0,2	1,1±0,15	1,5±0,1	~0,5	~0,04	~7(7,2)
Кокс после дополнительной ТО ~ 950 °С	96±0,15	0,7±0,1	0,3±0,1	~0,5	-	~11,4
Кокс после ВТО ~2200 °С	98±0,1	0,3±0,1	-	-	-	~27,0

*) Примечание: остальное до 100 % зола.

Как известно, соотношение С/Н для углеродных материалов является первым наиболее характерным проявлением начала карбонизации, при повышении температуры повышается при пиролизических процессах до уровней представленных в таблице 3. Этот процесс отражает химическую перестройку макромолекул, отторжение не углеродных элементов в форме соединений, не содержащих углерода или соединений с относительно низкой долей содержания углерода.

При анализе эффективности прогрева контейнера, в котором проводится изостатическая карбонизация эффективность прогрева определяется температурной проводимостью материалов конструкции и обрабатываемых заготовок. На заключительных этапах процесса прогрев конструкции определяет глубину протекания карбонизации. **На рисунке 11** сведены результаты изменения отношения С/Н как показателя глубины процесса карбонизации при проведении процесса в аппаратах изостатического давления диаметром рабочей зоны 1000, 800 и 600 мм. В последнем случае процесс проводили в газостате.

Как видно из рисунка 11, изменение отношения С/Н в процессах изостатической карбонизации различно для каждого вида используемого оборудования. Это различие является следствием различного фактического уровня температуры в рабочей зоне заготовки. В случае садки (3) процесс выполняется в 3-х контейнерах с их этажной загрузкой. Второй пик (С/Н ~ 8) относится к случаю проведения процесса на верхнем уровне садки и на заключительных этапах, когда температуропроводность обрабатываемых заготовок достигла максимального уровня.

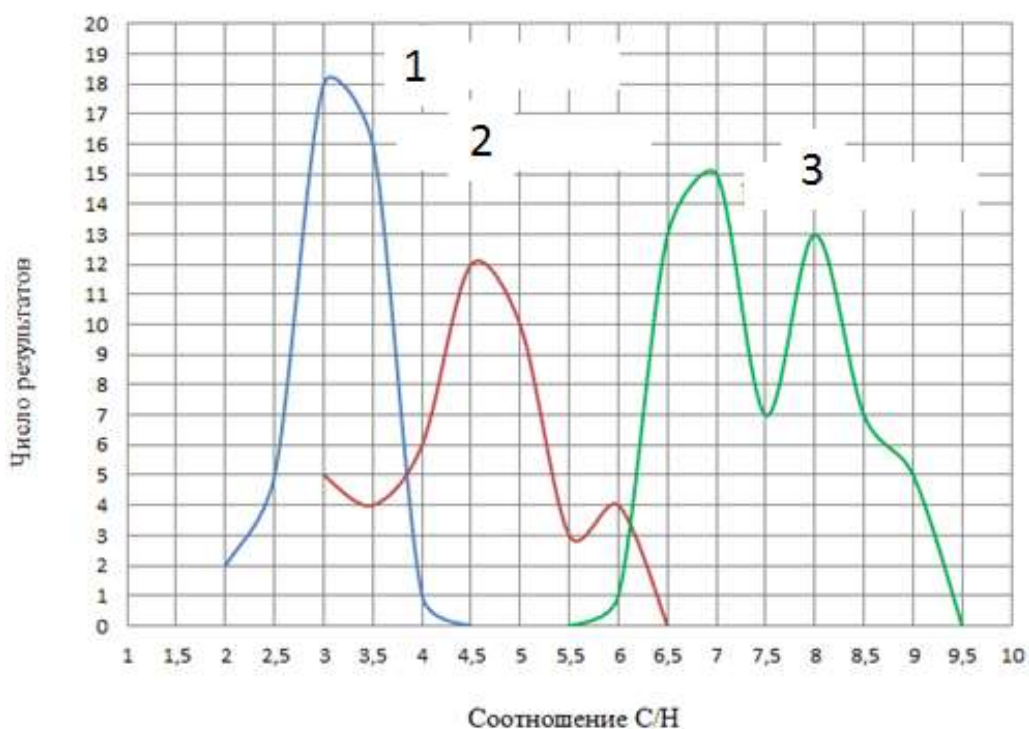


Рисунок 11. Изменение отношения С/Н в коксовой массе из аппаратов изостатического давления с диаметром рабочей зоны: 1 - 1000 (число измерений 42), 2 - 800 (число измерений 44) и 3 - 600 мм (число измерений 61).

Итоговая модель физико-химических процессов карбонизации при изостатическом режиме предполагает, что вследствие возрастания вязкости по мере роста отношения С/Н с повышением давления реакции могут перейти из кинетической области протекания в диффузионную, когда скорость реакции контролируется диффузией реагирующих частиц.

Летучие углеводородные вещества (энергия активации их образования не меньше ковалентной связи С-С ~ 340 КДж/моль) выделяются в среду с высокими уровнями давления и температуры, достаточными для перехода в состояние сверхкритического флюида. На рисунке 10 представлен технологический режим процесса изостатической карбонизации с совмещением текущих уровней температуры и давления с параметрами перехода в сверхкритическое состояние основных газообразных продуктов термодеструкции каменноугольных пеков при их карбонизации [36, 47].

Следующим этапом процесса является диффузия радикальных низкомолекулярных образований, их частичная рекомбинация между собой и с радикалами в составе макромолекул. Реакции рекомбинации с присоединением водорода к цепи имеют энергию активации до $10,8 \pm 0,85$ кДж/моль. То же для метильного радикала $31,4 \pm 2,1$ кДж/моль [48].

Энергия активации процесса разветвления радикальной цепи может иметь более высокую энергию активации – до 60 кДж/моль. Энтропия процесса рекомбинации имеет порядок фазового перехода «газ - жидкость». Для углеводородов это порядок величин 92-110 Дж/К×моль.

Накопление в объёме замкнутого контейнера углеводородного вещества в сверхкритическом состоянии может быть основной причиной найденного влияния давления в интервале до 100 МПа на кинетику процесса изостатической карбонизации.

Известно, что углеводороды в сверхкритическом состоянии являются наиболее эффективными растворителями высокомолекулярных продуктов в том числе каменноугольных пеков. Одним из внешних проявлений этого является образование изотропной структуры, ранее представленной на рисунке 10. Эффективность процесса в целом снижается при уровнях давления, при которых плотность сверхкритического вещества поднимается до уровня плотности жидкости ~ 200 МПа [35]. При этом вязкость такой жидкости достигает максимума, что так же должно привести к остановке проявления выявленного механизма.

В итоге настоящая модель физико-химических процессов при изостатической карбонизации построена на анализе конкуренции скоростей основных последовательных процессов:

- термический пиролиз химических связей;
- переход углеводородных продуктов пиролиза в сверхкритическое состояние;
- растворение пековых структур в сверхкритических углеводородах;
- диффузионное торможение потоков низкомолекулярных углеводородов и в том числе образовавшихся радикалов по объёму образовавшейся изотропной массы пека и в поровой структуре (эффект «клетки» Франка - Рабиновича);

- рекомбинация радикалов с образованием, как низкомолекулярных продуктов $\left[\frac{C}{H} > \left(\frac{C}{H} \right)_{\text{пека}} \right]$,

так и высокомолекулярных веществ $\left[\frac{C}{H} \gg \left(\frac{C}{H} \right)_{\text{пека}} \right]$;

- за время диффузии веществ из объёма образовавшейся изотропной массы пека повторение циклов «пиролиз – рекомбинация»;

- ограниченный выход низкомолекулярных углеродсодержащих продуктов за пределы объёма углеродной матрицы композита в целом с соответствующим эффективным повышением потенциального коксового числа;

- преобладающее содержание в составе газообразных финишного продукта пиролиза - водорода.

Как известно, величины коэффициентов диффузии в газовых средах имеют порядок величины $\sim 10^{-5}$ м²/с, в жидкости $\sim 10^{-9}$ м²/с и в сверхкритических жидкостях $\sim 10^{-6}$ м²/с.

В таком случае время диффузии из объема со стороны $\sim 0,1$ м в жидкой среде составит $\tau = \frac{X^2}{\pi D}$ величину $\sim 3,10^6$ с. В таком же поясе сверхкритической жидкости время диффузии составит $\sim 1,10^6$ с, в газе при атмосферном давлении $\tau \sim 60-70$ с.

Время распада C–C связи с энергией ~ 366 кДж/моль при 530 °C (803 K) составляет до 250 с. Распад связей с энтальпией 602 кДж/моль в этих же условиях не наблюдается. Оценка временных интервалов в процессе карбонизации пека на основании предлагаемой модели последовательных процессов приведены в **таблице 4**.

Оценку временных интервалов в процессе карбонизации пека на основании предлагаемой модели последовательных процессов (А→Е) провели по следующей модели. Эффективное время процесса диффузии (τ) оценивали по известному выражению

$$\tau = \frac{(\Delta X)^2}{D} \quad (14)$$

где ΔX – толщина коксового слоя из схемы установки изостатической карбонизации (см. рисунок 1) для процесса диффузии (этап Г) по длине поры или толщина слоя углеродной матрицы (этап Б) между порами (см. рисунок 2);

D – коэффициент диффузии из литературных данных для газовой жидкой среды и сверхкритического флюида.

Эффективное время процессов химических превращений оценивали из выражения

$$\frac{dC}{C} = Z_0 \exp\left(-\frac{\Delta H - T\Delta S}{RT}\right) d\tau; \quad (15)$$

где dC/C – расчётная степень превращения (условно принята $\sim 0,5$);

Z_0 – частота межатомных колебаний ($\sim 10^{12}$);

ΔH – справочная энтальпия для каждой химической связи;

ΔS – изменение энтропии [30] при гомолитическом распаде связи (~ 166 Дж/моль×К);

R – универсальная газовая постоянная;

T – абсолютная температура.

Таблица 4

Оценка временных интервалов в процессе карбонизации пека на основании предлагаемой модели последовательных процессов (А → Е).

Физико-химические этапы процесса	Эффективное время процесса, с			
	1	2	3	4
Е. Термолиз половины массы летучих УГВ по групповым связям: 1. С – Н 2. С – С (в алифатических стр.)	2×10^{-7} $1,4 \times 10^{-10}$	3×10^{-9} $4,3 \times 10^{-11}$	5×10^{-11} $1,7 \times 10^{-13}$	
Д. Диффузия по длине поры (H_2 или CH_4) с выходом в среде СКФ* к корпусу контейнера ($\Delta X = 40 \cdot 10^{-3}$ м)	~ 800	~ 700	~ 500	
Г. Диффузия по длине поры (H_2 или CH_4) с выходом в газовой среде к корпусу контейнера ($\Delta X = 40 \cdot 10^{-3}$ м)	$\sim 7,9$	$\sim 6,9$	$\sim 4,9$	

В. Рекомбинация радикалов	$\sim 2,9 \times 10^{-9}$	$\sim 8 \times 10^{-10}$	$\sim 4,4 \times 10^{-11}$
Б. Диффузия** в сплошном объёме расплава пека с выходом в порового объём ($\Delta X = 200 \cdot 10^{-6}$ м)	$\sim 1,8 \times 10^{-6}$	$\sim 4,8 \times 10^{-7}$	$\sim 3,1 \times 10^{-9}$
А. Термолиз*** половины массы расплава пека по групповым связям	1. $1,8 \times 10^8$; 2. $1,4 \times 10^7$; 3. 220,0; 4. $1,4 \times 10^{-4}$	1. $2,2 \times 10^{22}$; 2. $2,5,3 \times 10^5$; 3. 37,4; 4. 0,48	1. $1,0 \times 10^{34}$; 2. $1,4 \times 10^8$; 3. 0,94; 4. $4,5 \times 10^{-5}$
Среднее значение температурного интервала	760 К (460 °С)	830 К (530 °С)	1050 К (750 °С)
Величины энтальпии связей, кДж/моль	1. Н – Н ~ 436 ; 2. С–С (в цикл. структурах) ~ 420 ; 3. С–СН ₃ ~ 340 ; 4. –СН ₂ –СН ₂ – ~ 260	1. С–С (в аромат. структурах) ~ 600 ; 2. Н – Н ~ 436 ; 3. С–С (в цикл. структурах) ~ 370 ; 4. С–СН ₃ ~ 340	1. –СН–СН– (в цикл. аромат. структурах) ~ 1200 ; 2. С–С (в аромат. структурах) ~ 600 ; 3. Н – Н ~ 436 ; 4. С–СН ₃ ~ 350

Примечание:

*) СКФ – сверхкритический флюид углеводорода при давлении среды до 100 МПа и плотности вещества при этом равной плотности жидкости.

Как видно из полученных численных данных, химические процессы термолиза, инициирующие цепь превращений (этап **А**) межатомных связей и в том числе рекомбинация радикалов (этап **В**), протекают заметно быстрее диффузионного транспорта по поровой структуре.

При проведении карбонизации в газовой среде летучие продукты карбонизации (Н₂ или СН₄) выходят за пределы заготовки (этап **Г**) с эффективным временем процесса близким к инициации появления летучих при термолизе (этап **А**). Только в случае заполнения поровой структуры сверхкритическим флюидом диффузия здесь сильно затормаживается (этап **Д**) настолько, что здесь успеют возобновиться термический распад (этап **Е**) и завершиться рекомбинация вновь образовавшихся радикалов (этап **В**).

В итоге коксовое число образующейся углеродной матрицы к завершению процесса изостатической карбонизации возрастает. Можно также отметить, что газообразный молекулярный водород (также продукт термолиза) во всех случаях покидает объём рабочей зоны практически со скоростью его образования.

Выводы и заключения

1. Исследована кинетика формирования структуры и свойств в процессе изостатической карбонизации при изготовлении углерод-углеродных композиционных материалов. Установлено, что области оптимальных давлений процесса находятся в пределах не более 100 МПа.

2. Показано, что эффект влияния давления процесса на величину выхода твёрдых углеродных продуктов карбонизации углеводородного каменноугольного пека может быть обусловлен переходом смеси низкомолекулярных продуктов пиролиза в сверхкритическое «флюидное» состояние.

3. Предложенный механизм процесса изостатической карбонизации может быть использован при разработке более экономичных и эффективных промышленных операций.

4. Полученные аналитические уравнения для определения динамики уплотнения УУКМ при изостатической технологии их производства могут служить удобным инструментом для анализа процессов уплотнения материала, а также для поиска путей совершенствования используемой технологии.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Проценко А.К., Колесников С.А. Разработка углерод – углеродных технологий и перспективы их развития//Научно-исследовательскому институту конструкционных материалов на основе графита – 55 лет. Сборник статей. – М.: Научные технологии. – 2015. – с.31-59.
<http://www.niigrafit.ru/nauka-i-obrazovanie/sbornik.pdf>

2. А.А.Антанович, С.А.Колесников. Изостатические технологии при изготовлении углеродных конструкционных материалов. В сб. Перспективные материалы и технологии: монография. В 2-х т. Т.1/В.А.Андреев и др.; под ред. В.В.Клубовича. – Витебск: УО «ВГТУ», 2017. – 467 с.
<https://elib.grsu.by/katalog/603291pdf.pdf?d=true>

3. АО«НИИГрафит». Многомерно-армированные углерод-углеродные композиционные материалы.
<http://niigrafit.ru/produktsiya/kompozity.php>

4. Weber, G.W. Densification of carbon-carbon composites at 30 ksi. Ultra highpressure-impregnation-carbonisation cycle (UPIC) / G.W. Weber, K.R.Young, A.J.Taylor and T.J.Curci // 13th BIENNIAL CONFERENCE ON CARBON. July 18-22, 1977 Irvine, California.-P.68–69.

5. L.M. Manocha, Ashish Warriar, S. Manocha, S. Banerji and D. Sathiyamoorthy. Mechanical Properties of Carbon/Carbon Composites Densified by HIP Technique //Carbon Science. -Vol. 6, No. 1 March 2005 pp. 6-14.

[http://carbonlett.org/Upload/files/CARBONLETT/6\(1\)-02\(E\).pdf](http://carbonlett.org/Upload/files/CARBONLETT/6(1)-02(E).pdf)

6. Пеньков И.А., Проценко А.К., Малютин Г.В., Клевицкий Б.Г. МНОГОМЕРНОАРМИРОВАННЫЕ УГЛЕРОД-УГЛЕРОДНЫЕ КОМПОЗИЦИОННЫЕ МАТЕРИАЛЫ. СОВЕРШЕНСТВОВАНИЕ ТЕХНОЛОГИИ ИХ ПРОИЗВОДСТВА НА ОСНОВЕ ИСПОЛЬЗОВАНИЯ СОВРЕМЕННОГО ГАЗОСТАТИЧЕСКОГО ОБОРУДОВАНИЯ//Восьмая Международная конференция «Углерод: фундаментальные проблемы науки, материаловедение, технология». 25 – 28 сентября 2012 года Московская область, г. Троицк, Октябрьский проспект, д. 12. С. с. 352 – 353.

<http://www.ruscarbon.com/docs/Carbon%20Conference%202012%20Web.pdf>

7. Патент РФ 2281928 Крамаренко Е.И., Кулаков В.В., Кенигфест А.М., Фокин В.П., Гусаков Г.Н. Способ изготовления заготовок фрикционных изделий.

<http://www.freepatent.ru/patents/2281928>

8. Патент РФ 2484035 Кулаков В.В., Кенигфест А.М., Нащёкин А.В., Авдеев В.В., Малахо А.П., Крамаренко Е.И. Связующее для производства фрикционных композиционных углерод-углеродных материалов, способ получения материала и материал. <http://www.findpatent.ru/patent/248/2484035.html>

9. А.В.Насибулин, Е.А.Антипов, Н.Ю.Бейлина, Г.С.Догадин, Н.А.Макаров. Влияние модификации пека на плотность углерод-углеродных композиционных материалов// Новые огнеупоры. – 2017.- т.63. – с. 63 – 66.

10. Е.А.Богачёв. Высокотемпературные конструкционные материалы с минимальной структурой ячейки.// Композиты и наноструктуры. Composites and nanostructures. – 2017. – т 9 (v.9) – с. 12 – 23.

<http://www.issp.ac.ru/journal/composites/2017/Bogachev-01-17.pdf>

11. А.А.Антанович, С.А.Колесников. Развитие структуры и формирование уровня свойств углерод-углеродных композиционных материалов при изостатической технологии получения углеродных матриц.// В сб. Актуальные проблемы прочности: монография. В 2-х т. Т.1. Алифанов А.В. и др.; под ред. В.В.Рубаника. – Витебск: УО «ВГТУ». 2018. – 409 с ил. с. 181 – 191. http://nic.vstu.by/wp-content/uploads/2018/05/60mnpk_akustik.pdf

12. М.А. Трофимович, А.А. Галигузов, А.П. Малахо, В.В. Авдеев. Влияние давления на карбонизацию каменноугольного пека различного состава//Новые огнеупоры. – 2015. №6. – с. 37 – 42. <https://newogneup.elpub.ru/jour/article/viewFile/106/107>

13. О.Ф.Сидоров, А.Н.Селезнёв. Перспективы и совершенствования потребительских свойств каменноугольных электродных пеков.//Рос. Хим. Журнал (Ж. Рос. Хим. Общества им. Д.И.Менделеева) 2006, т.L, № 1. С. 16 – 24.

<http://www.chem.msu.su/rus/jvho/2006-1/16.pdf>

14. Бухмиров В.В., Ракутина Д.В., Солнышкова Ю.С. Справочные материалы для решения задач по курсу «Тепломассообмен» / ГОУ ВПО «Ивановский государственный энергетический университет имени В.И. Ленина». – Иваново, 2009. – 102 с. Табл. 81 Ил. 19 Библиогр.: 9 назв. http://ispu.ru/files/u2/SP. bez_nomera - Spravochn. materialy dlya resheniya zadach po kursu Teplomassoobmen..pdf

[Spravochn. materialy dlya resheniya zadach po kursu Teplomassoobmen..pdf](http://ispu.ru/files/u2/SP. bez_nomera - Spravochn. materialy dlya resheniya zadach po kursu Teplomassoobmen..pdf)

15. Привалов В.Е., Степаненко А.К. Каменноугольный пек. М.: Металлургия, 1981. - 450с.

16. И.А.Назаренко. К вопросу о технологических и теплофизических свойствах пеков. http://www.kpi.kharkov.ua/archive/Наукова_періодика/vestnik/Новые%20решения%20в%20современных%20технологиях/2011/43/25_31.pdf

17. Р.Р. Хакимов, В.П. Бервено, Т.В. Толмачева. Модификация каменноугольных пеков углеродными нанотрубками //Ползуновский вестник. – 2011.№ 4. – с. 27 – 34.

http://elib.altstu.ru/elib/books/Files/pv2011_04_01/pdf/229hakimov.pdf

18. С.А.Колесников, Г.Е.Мостовой. Высокотемпературная обработка углерод-углеродных композиционных материалов. Сообщение 1. Термическая стабилизация свойств деталей из углерод-углеродных композиционных материалов двумерного армирования.// Новые огнеупоры. – 2012. № 4. – с.31 – 38.

19. А.А.Антанович, С.А.Колесников. Изостатические технологии при изготовлении углеродных конструкционных материалов. с. 21 – 23. В сб. Перспективные материалы и технологии. Материалы международного симпозиума.(22 – 26 мая 2017, Витебск, Беларусь) В 2-х частях. Часть.1. Под редакцией члена-корреспондента НАН Беларуси В.В.Рубанека. – Витебск: УО «ВГТУ», 2017. – 328 с.

https://itanas.by/files/1/2017_Материалы/Сборник%20материалов%20часть%201_compressed.pdf

20. Химическая технология керамики: Учебное пособие для вузов./Под ред. И.Я. Гузмана. – М.: ООО РИФ, «Стройматериалы». – 2003. – 496 с., ил.

<https://bgkpsm.belstu.by/Portals/30/Book/Ceramic/Guzman-I-Ya--Himicheskaya-tehnologiya-keramiki.PDF>

21. Осокин Е. Н. ПРОЦЕССЫ ПОРОШКОВОЙ МЕТАЛЛУРГИИ //Версия 1.0 [Электронный ресурс]: курс лекций / Е.Н. Осокин, О.А. Артемьева. – Электрон. дан. (5 Мб). – Красноярск : ИПК СФУ, 2008. Сибирский федеральный университет, 2008.

http://files.lib.sfu-kras.ru/ebibl/umkd/63/u_lectures.pdf

22. Н.С.Пискунов. Моделирование заполнения пеком открытых пор кокса методом капиллярного подъёма.//VIII Всероссийская конференция «Молодёжь и наука». – 2012. — Красноярск: Сибирский федеральный ун-т, 2012. — Режим доступа: <http://conf.sfu-kras.ru/sites/mn2012/section37.html>, свободный. <http://elib.sfu-kras.ru/handle/2311/7009>

23. Антанович А.А., Колесников С.А. Расчет пористости и плотности углерод-углеродных композиционных материалов в процессе изостатической технологии их производства//Перспективные материалы и технологии: сборник материалов международного симпозиума, Брест. – 27 – 31 мая 2019 г./ под ред. чл. – корр. В.В. Рубаника – Витебск: УО «ВГТУ», 2019. – 716 с. ISBN 978-985-481-608-1

<http://mks-phys.ru/index.php/page/get/625>

24. Бамборин М.Ю., Ярцев Д.В., Колесников С.А. Влияние высокотемпературной обработки на рентгеноструктурные характеристики и теплопроводность углерод-углеродных композиционных материалов. Новые огнеупоры. – 2013, № 8. с. 27 – 32

25. А.А.Антанович, С.А.Колесников. Развитие структуры и формирование уровня свойств углерод-углеродных композиционных материалов при изостатической технологии получения углеродных матриц.// В сб. Актуальные проблемы прочности: монография. В 2-х т. Т.1 Алифанов А.В. и др.; под ред. В.В.Рубаника. – Витебск: УО «ВГТУ». 2018. – 423 с ил. с. 181 – 191. <http://www.issp.ac.ru/ebooks/books/open/Vit-mono-1-%202018.pdf>

26. Н.Ф.Морозов, П.Е.Товстик. О формах поверхностной устойчивости. Санкт-Петербургский государственный университет, Санкт-Петербург, Россия

http://www.google.ru/url?sa=t&rct=j&q=&esrc=s&source=web&cd=1&ved=0ahUKEwivrfHK4oDTAhXCCiwKHRKDAmUQFggaMAA&url=http%3A%2F%2Fold.kpfu.ru%2Fconf%2Fpnmddt09%2F104.doc&usg=AFQjCNGvMSD2HhVKD4Gnd5XNSWQCZ_7mtA&bvm=bv.151426398,d.bGg&cad=rjt

27. В.И.Погорелов. Прочность и устойчивость тонкостенных конструкций. Учебное пособие. Издание второе, исправленное и дополненное. Санкт-Петербург.: Балт. гос. техн. университет, 2005. – 154 с. <http://www.twirpx.com/file/1295292/>

28. Н.Ю.Бейлина. Структурные преобразования пеков при взаимодействии с углеродными наполнителями. Диссертации па соискание учёной степени докт. техн. наук. Москва-2000 // Государственный научно-исследовательский институт конструкционных материалов на основе графита (ФГУП НИИГрафит).

<https://new-disser.ru/ avtoreferats/01000306815.pdf>

29. С.А.Колесников, В.И.Костиков, А.М.Васильев, А.С.Котосонов, В.И.Волга, С.М.Харламов, Е.М. Чередник. Уплотнение углеродных заготовок путём пиролиза газа в промышленных печах.// Химия твёрдого топлива. – 1991.№ 6. – с. 114 – 123.

30. М.Ю. Доломатов, А.В. Кутуева, Э.А. Ковалева, Н.А. Журавлева. Связь макрокинетических параметров процесса термоллиза с топологическими характеристиками молекул углеводов.// Полная исследовательская публикация. <https://www.google.ru/url?sa=t&rct=j&q=&esrc=s&source=web&cd=8&ved=2ahUKEwiDiI603e3eAhV>

[BjiwKHY96AcgQFjAHegQIAhAC&url=https%3A%2F%2Fbutlerov.com%2Ffiles%2Freports%2F2005%2Fvol7%2F1%2F20_06_2018_17_Dolomatov_i_dr.docx&usg=AOvVaw00QSZT0CNb-Cm0YYDYhUHI](https://www.butlerov.com/files/reports/2005%2Fvol7%2F1%2F20_06_2018_17_Dolomatov_i_dr.docx&usg=AOvVaw00QSZT0CNb-Cm0YYDYhUHI)

31. H.Honda, H.Kimura, I.Sanda. HIGH-PRESSURE PROCESSING OF PITCH-DERIVED CARBON-CARBON //Carbon. – 1990.v.9. – p. 733 - 742.

http://www.eyoungindustry.com/uploadfile/file/20151026/20151026002603_39821.pdf

32. Р.Р.Хакимов, В.П.Бервено, Т.В.Толмачёва Модификация каменноугольных пеков углеродными нанотрубками// Ползуновский вестник. – 2011, № 4. С. 229 – 231.

http://elib.altstu.ru/journals/Files/pv2011_04_01/pdf/229hakimov.pdf

33. С.А.Колесников, А.Ю.Сташков, Э.Ю.Лукина, В.И.Костиков. Изучение кинетики усадочных процессов углепластиков методом дилатометрии.// Химия твёрдого топлива. – 1992.№2. – с. 116 – 123.

34. Г.В.Королёв, М.И.Бубнова, Л.И.Манохина. Константы скорости иницирования радикальной сополимеризации в бинарных смесях виниловых мономеров варьируемого состава.// Высокомолекулярные соединения. Серия А, 2007. – т. 49. № 3. – с. 397 – 404.<https://www.twirpx.com/file/916461/>

35. Д.А.Леменовский, В.Н.Баграташвили. Сверхкритические среды, новые химические реакции и технологии //Сверхкритические среды. Соросовский образовательный журнал. – 1999, № 10. – с. 36 – 41.

http://www.pereplet.ru/nauka/Soros/pdf/9910_036.pdf

36. В.В.Савельев, А.К.Головко. Термодеструкция асфальтитов в сверхкритических жидкостях. // Сверхкритические флюиды: Теория и практика. – 2010,Т.5. №3 – с. 60 – 66.

http://scf-tp.ru/articles/2010_03/download/scf-tp_v005_03_2010_pp_60-66.pdf

37.SAITO Mariko, SAKAI Minoru.Thermal Reaction Analysis of Coal Tar Pitch by Laser Desorption Ionization Mass Spectrometry// **JFE TECHNICAL REPORT No. 22 (Mar. 2017) . p.49 – 54.**<http://www.jfe-steel.co.jp/en/research/report/022/pdf/022-11.pdf>

38.С.А. Семенова, О.М. Гаврилюк, Ю.Ф. Патраков. АНАЛИЗ КОМПОНЕНТНОГО СОСТАВА ГРУППОВЫХ ФРАКЦИЙ КАМЕННОУГОЛЬНОЙ КОКСОХИМИЧЕСКОЙ СМОЛЫ// Вестник Кузбасского государственного университета. Химическая технология. 2010. - № 5. - С. 135 – 149.<https://cyberleninka.ru/article/v/analiz-komponentnogo-sostava-gruppovyh-fraktsiy-kamennougolnoy-koksohimicheskoy-smoly>

39. Shi-lin Chen*, Shao-pengXie, Chang-ling Fan, Jian-guang Guo, Xuan-ke Li.Microstructure and performance of carbonization products of component from soft coal pitch// Journal of Saudi Chemical Society. King Saud University. Received 1 June 2016; revised 26 June 2016; accepted 29 June 2016 <http://dx.doi.org/10.1016/j.jscs.2016.06.003>

40. Сафаров И.Я. Диссертация на соискание учёной степени доктора химических наук. ИНСТИТУТ ОРГАНИЧЕСКОГО СИНТЕЗА УРАЛЬСКОГО ОТДЕЛЕНИЯ РОССИЙСКОЙ АКАДЕМИИ НАУК. Екатеринбург-2017.

41.Ю.Н.Журавлёв, Н.Г.Кравченко. Моделирование структуры и физико-химических свойств//III Всероссийский Симпозиум с международным участием «УГЛЕХИМИЯ И ЭКОЛОГИЯ КУЗБАССА». – 2013. – Кемерово. 2 – 4 октября. С. 21.

http://www.catalysis.ru/resources/institute/Publishing/Report/2013/2013-abstracts-EcologyKuzbass_Kemerovo.pdf

42.С.И.Исаев. Курс химической термодинамики. Учебное пособие для вузов. М.: «Машиностроение». – 1975. С. 256 с ил.

43. М. Г.Гоникберг. Химическое равновесие и скорость реакций при высоких давлениях. Институт органической химии им. Н.Д.Зелинского. М.: Академия наук СССР. 3 изд., М., 1969.

http://www.newlibrary.ru/download/gonikberg_m_g_himicheskoe_ravnovesie_i_skorost_reakcii_pri_vysokih_davlenijah.html

44. В.И.Богдан. Гетерогенно каталитические реакции в сверхкритических условиях.// Рос. Хим. Ж. (Ж.Рос. хим. Об-ва им. Д.И.Менделеева). – 2004, т. XLVIII, № 6. – с. 84 – 91. <http://chemnet.ru/rus/jvho/2004-6/84.pdf>

45. Barbara Apicella, Antonio Tregrossi, Fernando Stanzione, Anna Ciajolo, Carmela Russo. Analysis of Petroleum and Coal Tar Pitches as Large PAH// Chemical engineering RNSAC TIONS. – 2017. –v. 57. <https://www.aidic.it/cet/17/57/130.pdf>

46. Маракушина Елена Николаевна. ПОЛУЧЕНИЕ ПЕКОВ И СВЯЗУЮЩИХ ВЕЩЕСТВ МЕТОДОМ ТЕРМИЧЕСКОГО РАСТВОРЕНИЯ УГЛЕЙ //АВТОРЕФЕРАТ диссертации на соискание ученой степени кандидата технических наук.Института химии и химической технологии Сибирского отделения Российской академии наук. Красноярск – 2016.

<https://docplayer.ru/56676161-Marakushina-elena-nikolaevna-poluchenie-pekov-i-svyazuuyushchih-veshchestv-metodom-termicheskogo-rastvoreniya-ugley.html>

47. В.И.Богдан. Гетерогенно каталитические реакции в сверхкритических условиях.// Рос. Хим. Ж. (Ж.Рос. хим. Об-ва им. Д.И.Менделеева). – 2004, т. XLVIII, № 6. – с. 84 – 91. <http://chemnet.ru/rus/jvho/2004-6/84.pdf>

48.Пиролиз углеводородного сырья/Мухина Т.Н. Барабанов Н.Л., Бабаш С.Е. и др. М.: Химия, - 1987. – С.240. с илл.

ИССЛЕДОВАНИЕ ФОРМИРОВАНИЯ ТЕПЛОФИЗИЧЕСКИХ ХАРАКТЕРИСТИК УГЛЕРОД-УГЛЕРОДНЫХ КОМПОЗИЦИОННЫХ МАТЕРИАЛОВ

Колесников С.А., Ким Л.В., Воронцов В.А., Проценко А.К.

Акционерное общество «Научно-исследовательский институт конструкционных материалов
на основе графита «НИИГрафит», г.Москва

Skolesnikov02@mail.ru

С благодарностью нашим учителям
Б.К.Дымову, А.И. Луткову и И.А.Дмитриеву

Введение

Анализ вопросов работоспособности высокотемпературных узлов всегда основывается на результатах расчёта теплового состояния изделия. Углеродные материалы с различной кристаллической и надмолекулярной структурой существенно разнятся теплофизическими и физико-механическими характеристиками. Теплофизические характеристики, в том числе коэффициент температурного линейного расширения, коэффициент теплопроводности, теплоёмкость и теплопроводность, определяют теплонапряжённое состояние конструкции, детали и отдельных её частей и, в первую очередь, рабочих поверхностей. Различие теплового состояния в деталях создаёт поле термических напряжений в них. Термонапряжённое состояние углеродных конструкций, например, огнеупорной оснастки проведения закалочных операций в электровакуумных печах во многих случаях ограничивает возможности их работоспособности.

Огнеупорные свойства углеродных конструкционных материалов в значительной степени ограничиваются и окислением рабочих поверхностей деталей из них. Скорость окисления в существенной степени определяется температурой горячей стенки изделия. В составе углерод-углеродных композиционных материалов одновременно содержатся компоненты с различной степенью совершенства кристаллической и надмолекулярной структурой углеродного вещества и, соответственно, с различной сопротивляемостью окислению.

Скорость окисления связана с температурой экспоненциальной зависимостью с высокой энергией активации ~ 170 кДж/моль. Поэтому изменение температуры поверхности даже на $100\dots 200^\circ\text{C}$ приводит к существенной вариации скорости уноса углеродной стенки.

Предпочтение в конструкции материалов с увеличением теплопроводности в пределах порядка величины температура «горячей» стенки детали при скоростном нагреве может быть скорректирована со значительным понижением. В результате [1] унос рабочей углеродной поверхности от окисления уменьшается в несколько раз. На основании этого в технической практике [2] вводится понятие о «быстрой» и альтернативно «медленной» кинетике окисления для углеродных материалов одинакового химического состава.

Целью настоящей работы является исследование формирования теплофизических характеристик высокоплотных УУКМ в связи с их многомерно армированной структурой и анализ возможности при этом повышения огнеупорности рабочих поверхностей углеродных высокотемпературных узлов.

Методики исследований приведены в работах [3,4]. **Объектами исследования** служили композиты на основе углеродной конструкционной нити из полиакрилонитрильного (ПАН) волокна марки УКН-5000 и углеродной матрицы из кокса каменноугольного пека. Карбонизацию выполняли в аппаратах под давлением. Принципиальная технологическая схема изготовления УУКМ описана ранее [5, 6]. После заключительного числа циклов пропитки и карбонизации под давлением заготовки проходили ВТО при температуре ~ 2200°C, достаточной для достижения истинной плотности углеродного вещества матрицы до 2,1 г/см³, и затем – заключительную ВТО при значительно меньшей температуре, достаточной только для завершения процессов карбонизации.

Теплопроводность графита в основном осуществляется по фононному механизму и подчиняется [7,8] модифицированному уравнению Дебая

$$\lambda = \frac{1}{4} \gamma C c \cos \varphi l_a V_a (1)$$

γ – истинная плотность;

C – удельная теплоёмкость;

l_a – средняя длина свободного пробега фононов, по порядку величины близкая к размерам кристаллита графита La и Lc ;

V_a – средняя скорость фононов по порядку величины соответствует скорости звука;

φ – средний угол наклона кристаллита к направлению теплового потока (связан с показателем текстуры в кристаллографии графита).

Из выражения (1) следует зависимость теплопроводности углеродных материалов от скорости передачи кинетической энергии в теле (скорость звука). Для оценки степени выполнения закономерностей выражения (1) для углерод-углеродных композиционных материалов исследовали зависимости уровня теплопроводности от двух факторов: степень графитации материала и скорости звука большой совокупности заготовок. Скорость звука находится экспериментально как промежуточная константа при определении динамического модуля Юнга. В **таблице 1** [1] приведена часть экспериментальных результатов с температурой технологической обработки до 2900°C. На данном этапе исследовали выборку заготовок с предельной температурой обработки 2170±35 °С. В этом случае степень графитации относилась к веществу углеродной матрицы из каменноугольного кокса.

Результаты рентгенографических, физических характеристик УУКМ, прошедших температурную обработку от 2170 °С до 2900 °С, с выдержкой 1 ч.

Таблица 1.

№№	ТТО, °С	УВ			Матрица				ρ , кг/м ³	Скорость реакции окисления, г/г·с	Удельная поверхность, м ² /г
		d_{002} , нм	g, %	Lc, нм	d_{002} , нм	g, %	Lc, нм	La, нм			
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11
1	2170	0,345	-	6,9	0,338	60	36	33	1,89	4,68	0,24
2	2300	0,345	-	6,9	0,338	70	40	32	1,88	4,40	0,19
3	2400	0,345	-	6,9	0,338	79	45	36	1,88	4,00	0,29
4	2500	0,343	8	7,1	0,337	82	53	40	1,87	3,58	0,17
5	2600	0,343	12	7,3	0,337	83	50	41	1,87	2,95	0,34

6	2700	0,343	16	8,1	0,337	86	50	42	1,87	2,20	0,39
7	2800	0,341	23	9,4	0,336	88	50	45	1,86	1,75	0,40
8	2900	0,341	29	11,2	0,336	90	59	48	1,86	1,61	0,42

Как видно из данных таблицы 1, с ростом температуры термической обработки происходит и уменьшение номинальной скорости реакции окисления (в г/г.с) в ~ 2,9 раза и полной скорости окисления с учётом изменения удельной поверхности образца в ~ 5,1 раза.

Реализацию выражения (1) для армированного графита (УУКМ) проверили при исследовании изменения теплопроводности от входящих в это выражение параметров. Для гексагональных кристаллитов графита изменения степени графитации, модуля Юнга и скорости звука связаны между собой. Степень графитации в случае углеродных материалов имеет пропорциональную связь с величинами размеров кристаллитов (L_a и L_c). Уровень плотности (γ) исследованных заготовок практически стабилен. Предельная плотность материала поддерживалась на контрольном уровне изменением числа технологических операций. Полученную совокупность результатов контроля теплопроводности представили в виде её зависимости от уровня скорости звука в материале (см. рисунок 1).

Фактическая вариация скорости звука в совокупности материала заготовок составила от ~4600 м/с до ~5400 м/с. При метрологической погрешности определения в 3% можно утверждать о физической причине интервала значений скорости звука и, соответственно, теплопроводности. Для совокупностей заготовок со степенью графитации от 0,722 до 0,705...0,731 при повышении изменение скорости звука на ~300 м/с возрастание теплопроводности отмечено почти на ~8 Вт/(м.К). Для совокупности заготовок со степенью графитации от 0,297 до 0,645 при том же уровне скорости звука изменение теплопроводности ещё больше ~ 20 Вт/(м.К).

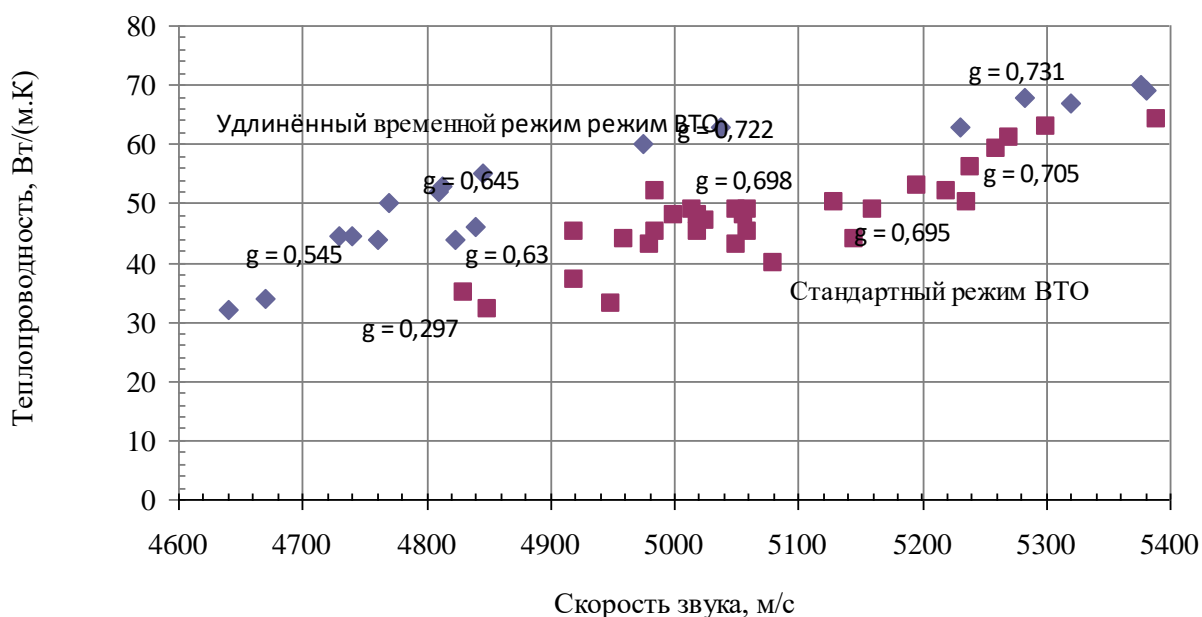


Рисунок 1. Изменение уровня теплопроводности материала заготовок с уровнями степени графитации (g) и скорости звука (v).

Долевые вклады обоих аргументов значимо сопоставимы. Методически скорость ультразвука не сложно определяется в различных геометрических зонах деталей. Коэффициент теплопроводности на практике определяется на контрольных образцах из заготовок. Из

полученных результатов следует, что скорость ультразвука в объёме детали может служить методом прогноза уровня теплофизических свойств собственно материала углеродной детали, а не только контрольных образцов, вырезанных из заготовки.

Для конструкционных графитов [10] находят так же экспериментально подтверждаемым закон Видемана-Франца в виде

$$\frac{\lambda}{\sigma T} = const(2)$$

где λ - коэффициент теплопроводности;

σ - электропроводность (обратная величина удельногоэлектросопротивления - ρ ;

T – абсолютная температура.

На **рисунке 2** представлены результаты проведенного нами сопоставления величины числа Лоренца для трёх- и четырёхмерно армированных УУКМ с различной температурой технологической обработки.

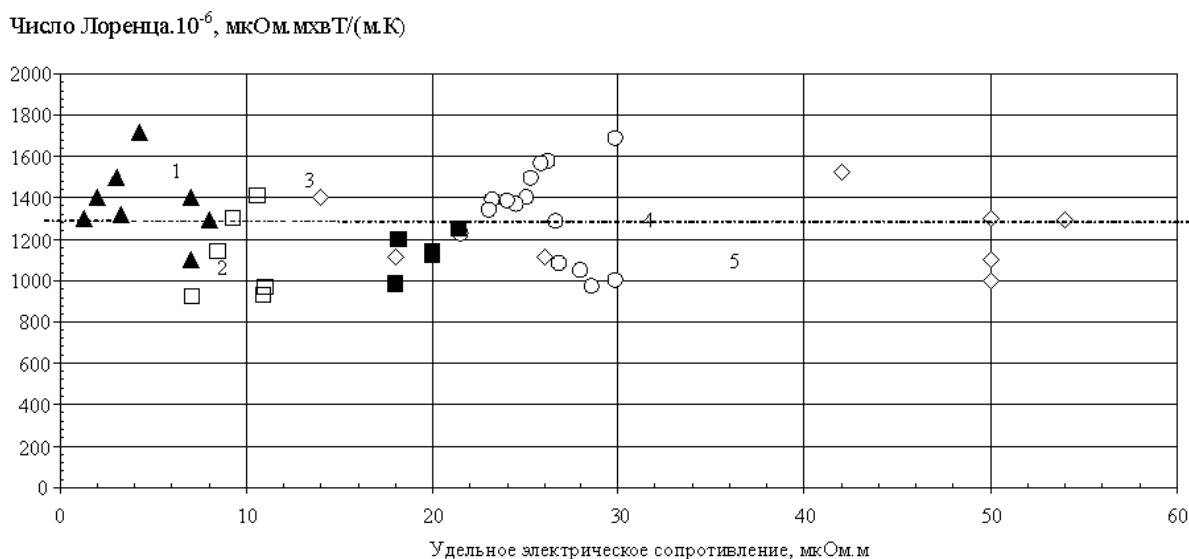


Рисунок 2.Сопоставление экспериментального значения произведения $\lambda \times \rho$ (число Лоренца) и удельного электрического сопротивления УУКМ. 1 –углеродное волокна из полиакрилонитрила (ВТО 2400 °С), 2 –УУКМ схема армирования 4D-L (ВТО 2500°С), 3 – УУКМ схема армирования 4D-L (ВТО 2200°С), 4– УУКМ схема армирования 4D-L (ВТО 2100°С), 5 – УУКМ схема армирования 3D (ВТО 2100 - 2600°С).

На том же графике помещены аналогичные результаты для углеродного волокна из полиакрилонитрила из работ [11,12,13,14].Анализ сопоставления уровней электросопротивления и теплопроводности из данных рис. 2 показывает, что в достаточно широком температурном интервале наблюдается известное для различных углеродных материалов следование закону Видемана-Франца в форме $\lambda \times \rho = const$ при температуре ~ 300 Кна уровне $\approx 1200 \pm 155$ [3]. Полученные результаты позволили оценить выполнение этого закона и на УУКМ.

В случае стабильного уровня плотности и низкой пористости это открывает возможность использования в производственной практике [15] ещё одного мобильного, физически достаточно обоснованного и точного между операционного контроля величины теплопроводности из легко измеряемого удельного электрического сопротивления высокоплотных УУКМ.

Из результатов, представленных на рисунках 1 и 2, следует выполнение УУКМ базовых закономерностей углеродных веществ.

УУКМ отличаются от конструкционных графитов сочетанием в структуре анизотропных и изотропных углеродных веществ. **На рисунке 3** представлена структура УУКМ трёхмерного армирования. Три ортогональные направления армирования обозначены как «X», «Y» и «Z».

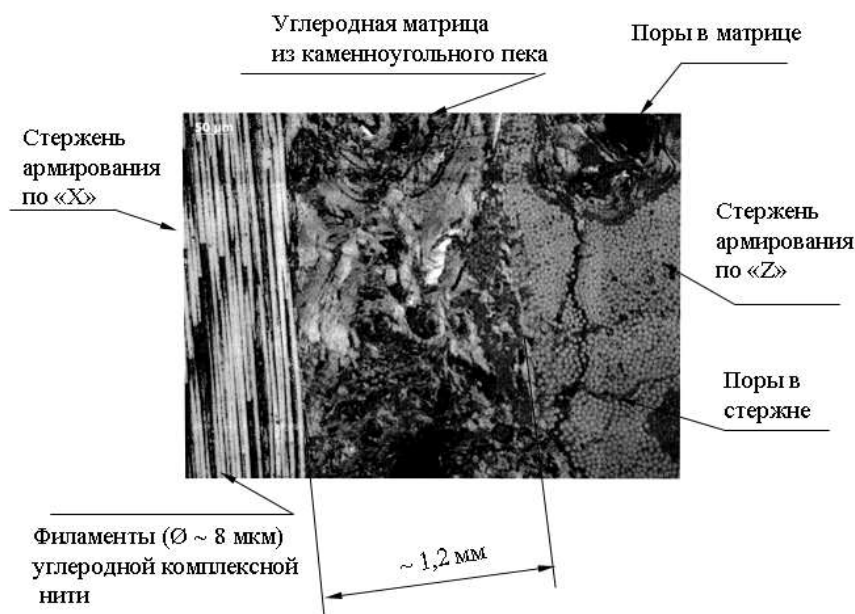


Рисунок 3. Структура образца УУКМ с углеродной матрицей между стержнями армирования.

Как видно из рисунка 3, одномерно армированные стержни из углеродного волокна соединяются в единый материал ячейки слоями углеродной матрицы. Наслоения углеродной матрицы формируются в результате неоднократных повторений процессов изостатической карбонизации. В объёме матрицы всегда содержится некоторое количество пор и трещин. Поры и трещины являются следствием удаления газообразных продуктов при карбонизации и термообработке, а также возникают из-за полиморфных изменений плотности углеродного вещества и реализации внутренних напряжений между анизотропным углеродным волокном и относительно изотропной матрицей.

Экспериментальные и расчётные результаты из таблицы 1 использовали для прогнозирования теплопроводности трёхмерно армированного УУКМ. При этом использовали структурную модель, представленную **на рисунке 4**.

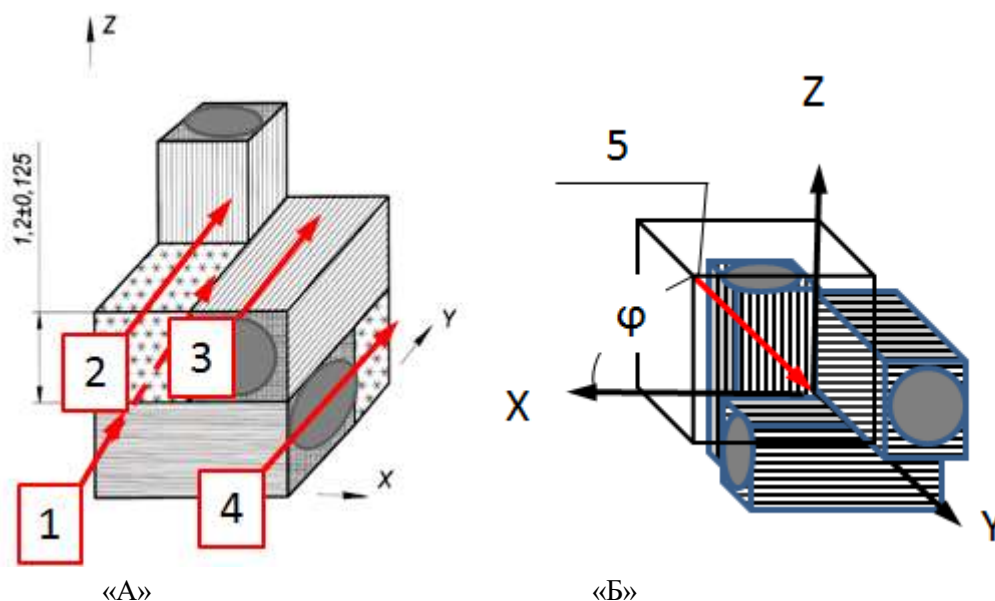


Рисунок 4. Структурная ячейка трёхмерно армированного УУКМ, рассматриваемая в работе. А – исходная ортогональная ячейка; 1,2,3 и 4 – условные направления теплового потока от горячей стенки (см. по тексту); Б – схема ячейки после удаления фрагмента коксового включения. 5- диагональ в кубической ячейке; φ – угол между диагональю в кубической ячейке и её ребром.

Структурная ячейка УУКМ состоит из перекрещивающихся прямоугольных параллелепипедов, содержащих однонаправленные стержни из углеродных филаментов. В трёхмерно армированном материале, кроме ортогонально направленных друг к другу направлений «X», «Y» и «Z» (см. рисунок 4А), характерным направлением является диагональ куба (см. рисунок 4Б).

В данном случае диаметр стержня $\sim 1,2\pm 0,02$ мм составляет сторону прямоугольника $\sim 1,2\pm 0,125$ мм. Диаметр стержня и размер ячейки армирования композита задаются инструментально при их изготовлении. Остальной объём прямоугольной ячейки заполнен углеродной матрицей.

Стержень содержит до 15000 филаментов диаметром $\sim 7,2\cdot 10^{-3}$ мм. Кажущиеся плотности всех фрагментов структуры разнятся между собой. Истинная плотность углеродного вещества филаментов $\sim 1,76$ г/см³. Общая площадь всех филаментов $S_{\text{филаментов}} = 15000 \times (\pi/4) \times (7,2\cdot 10^{-3})^2 = 0,61$ мм².

Истинную плотность углеродной матрицы - кокса каменноугольного пека $\gamma_{и.к.}$, полученного изостатическим способом и затем термообработанного при 2170 ± 30 °С, нашли экспериментально – $2,15\pm 0,05$ г/см³. Наиболее крупный её объём в форме куба $\square 1,2$ мм находится в перекрестье ячеек «X», «Y» и «Z». Углеродная матрица распределена и в объёме каркаса из углеродных филаментов. Углеродная матрица, как отмечено выше, в результате неоднократного повторения операций «пропитка пеком – изостатическая карбонизация – высокотемпературная обработка» имеет характерную многослойную структуру

Экспериментально установленная открытая пористость $V_{\text{пор}}$ материалов [5], как правило, ~ 5 %.

Доля площади стержня в квадратном сечении структурной ячейки армирования $V_{\text{ст.}} = 0,785$ (окружность, вписанная в квадрат), остальное $V_{\text{к.л}} = 0,215$ - углеродная матрица. Легко определить, что содержание в долях площади филаментов в сплошном материале стержня $V_f \sim 0,568$. В таком случае содержание в долях сплошной площади коксовой углеродной матрицы в

параллелепипеде ячейки $V_{к,2} \sim 0,432$. Плотность армирующего стержня из оценок объёмных долей компонент и уровней их плотности в итоге может быть найдена по аддитивности из нижеследующего выражения (3).

$$\gamma_{\text{армирующего стержня}} = \gamma_f \times V_f + \gamma_{\text{цк}} \times V_{к1} \times (1 - V_{\text{пор}}) \quad (3)$$

Из расчётной оценки получили кажущуюся плотность стержня в ячейке армирования γ армирующего стержня $\sim 1,88 \text{ г/см}^3$. Экспериментально для модельного одномерно армированного УУКМ получена плотность $1,87 \pm 0,01 \text{ г/см}^3$. В целом для ячейки УУКМ из следующего выражения (4) при пористости $\sim 5\%$ получаем по аддитивности кажущуюся расчётную плотность $1,92 \text{ г/см}^3$.

$$\gamma_{\text{ячейки}} = [\gamma_f \times V_f + \gamma_{\text{цк}} \times V_{к1} \times (1 - V_{\text{пор}})] \times V_{\text{ст}} + \gamma_{\text{цк}} \times V_{к2} \times (1 - V_{\text{пор}}) \quad (4)$$

Эта величина соответствует ординарному уровню плотности материала $1,91 \dots 1,93 \text{ г/см}^3$. Исследования рентгенофазовым анализом параметров кристаллической решётки образцов УУКМ позволили оценить уровни теплофизических свойств микроструктурных объектов материала.

В процессе исследования формирования теплофизических свойств УУКМ при обработке технологии на первом этапе исследовали изменение свойств одномерно армированного УУКМ. Одномерно армированный композит является базовой структурной основой материала заготовок и затем детали. В таблице 2 приведены некоторые экспериментальные результаты. Экспериментально определяли плотность волокна и удельное электрическое сопротивление. Кроме того экспериментально определяли модуль упругости углеродного волокна из которого при известном уровне плотности находили скорость звука в продольном направлении. Из этих результатов рассчитывали величину теплопроводности согласно

$$\lambda_{\text{расчётная}} = \frac{1200 \text{ Вт/(м.К)} \times \text{мкОм.м}}{\rho, \text{ мкОм.м}};$$

где $1200 \text{ Вт/(м.К)} \times \text{мкОм.м}$ коэффициент для УУКМ (см. рисунок 2);
 $\rho, \text{ мкОм.м}$ – удельное электрическое сопротивление.

Для углеродной матрицы экспериментально установлено (см. таблицу 1) $d_{002} \sim 0,338 \text{ nm}$ и степень графитирования $\sim 60\%$. В таком случае для расчёта приняли теплопроводность углеродной матрицы из каменноугольного пека с предельной температурой обработки $\sim 2100 \text{ }^\circ\text{C}$ в $\sim 20 \text{ Вт/(м.К)}$ [7,8]. Для углеродных волокон УУКН-5000 экспериментально нашли $d_{002} > 0,345 \text{ nm}$ и графитирования, как превращения в структуру с гексагональным объёмным построением графеновых структур, нет. Структура филамента волокна на основе полиакрилонитрила с технологической температурой обработки в $\sim 1600 \text{ }^\circ\text{C}$ из [17] в поперечном направлении соответствует карбонизованному углеродному веществу с теплопроводностью $\sim 18 \text{ Вт/(м.К)}$.

Высокомодульное углеродное волокно получают из полиакрилонитрила с его направленным деформированием - вытяжкой в процессах высокотемпературной обработки. Достигаемая при этом ориентация графеновых слоёв вдоль оси волокна (филамента) является причиной высокого модуля упругости, высокой скорости звука и низкого электрического сопротивления в этом направлении. В результате расчётная величина теплопроводности углеродного волокна, которая в

углеродных материалах пропорциональна плотности, удельной теплоёмкости и скорости звука в твёрдом теле, в несколько раз превышает теплопроводность изотропного углеродного вещества (в таблице 2- кокс пека). Исследование теплофизических свойств филаментов углеродных волокон из прекурсоров на основе гидратцеллюлозы и полиакрилонитрила проведено в работе [18]. Абсолютные уровни коэффициента теплопроводности углеродных волокон из вискозы составляли до четверти уровня теплопроводности волокон из полиакрилонитрила. Экспериментальные результаты прямого определения теплопроводности углеродных волокон разной природы [18] подтверждают абсолютный уровень теплопроводности волокон из полиакрилонитрила, представленный в таблице 2. При повышении температуры обработки, а также при увеличении плотности образцов получающихся УУКМ теплопроводность образцов ожидаемо возрастает.

Таблица 2

Экспериментальные и расчётные физические, теплофизические и электрофизические свойства одномерно армированного УУКМ и исходного углеродного волокна.

Технологическая операция и вид углеродного материала	Кажущаяся плотность, г/см ³	Скорость звука, ×10 ⁻³ м/с	Удельное электрическое сопротивление, мкОм.м	**Расчётная теплопроводность, Вт/(м.К)	Примечания
1	2	4	3	5	6
Углеродное волокно в т.ч.:					Процесс ВТО при атм. давлении
- исходное	1,67	11,7	12,2	98	
ВТО, °С при					
- 2100	1,73	12,6	10,2	118	
- 2400	1,78	13,2	10,0	120	
- 2800	1,82	14,1	9,6	125	
Кокс пека ВТО °С при					Процесс ВТО при атм. давлении
- 750	1,23	-	3000	0,4	
- 1000	1,35	2,3	92,5	13,0	
- 2100	1,45	1,5	31,5	28,0	
- 2400	1,40	1,6	23,0	52,0	
- 2800	1,45	1,7	13,0	92,0	
Образец композита (1D) ВТО при 2100 °С после циклов ИЗСТ*					
- 1цикл	1,30	7,6	18,7	64	
- 2 цикла	1,61	8,0	13,0	92	
- 3 цикла	1,75	8,5	12,2	98	
- 4 цикла	1,80	8,9	12,0	100	

- 5 цикла	1,87	9.3	10,0	120	
-----------	------	-----	------	-----	--

Примечания:

*ИЗСТ – цикл «пропитка пеком (280 °С; 0,05 МПа) + изостатическая карбонизация (750 °С; 80 МПа) + ВТО (2150 °С).

Как следует из таблицы 2, в пределах структурной ячейки УУКМ следует ожидать существенного различия тепловых потоков при одностороннем нагреве детали.

В объёме материала направленный тепловой поток одномерно армированного стержня неизбежно рассеивается в трансверсальном направлении. Оценку процесса торможения теплового потока в объём материала провели экспериментально и численно.

Экспериментально провели исследование эффективной теплопроводности на образцах различной толщины. Внешний вид испытанных образцов представлен **на рисунке 5**. На втором этапе из образцов меньшей толщины набирали макрообразец одинаковой общей толщины. Исследовали уровни эффективного коэффициента теплопроводности для образцов одинаковой общей толщиной для совокупностей в 20 или 10 мм. При одинаковой общей толщине образцы набирали в различных сочетаниях из шайб толщиной, каждая в 2...3...5...10 и 20 мм.

Результаты измерения эффективной теплопроводности от толщины образцов для материалов различных схем армирования представлены **в таблице 3**. Как видно из таблицы 3, для изотропного конструкционного графита (обозначение ГМЗ) при двукратном изменении размеров нет зависимости эффективной теплопроводности от толщины образца. Также такая зависимость отсутствует для пиролитического графита (обозначение УПВ-1) при четырёхкратном изменении их толщины. Пиролитический графит является наиболее высокотекстурированным углеродным материалом. Образцы пиролитического графита испытывали в направлении перпендикулярном плоскости его осаждения.



Рисунок 5. Внешний вид образцов для исследования теплофизических свойств. 1 – определение теплопроводности при повышенных температурах; 2 – определение теплопроводности образцов различной толщины; 3 - образцы изделий 3-х мерного и 4 – двумерного армирования.

Для образцов объёмно армированных УУКМ зависимость эффективной теплопроводности с толщиной образца в интервале толщин до 10...12 мм является сильно выраженной. Для образцов схемы армирования 1D и с минимальной толщиной, соизмеримой с размером ячейки армирования (см. рисунок 5), коэффициент теплопроводности найден на уровне $\sim 116...120$ Вт/(м.К), который, как показано в таблице 2, соответствует расчётному уровню для одномерно армированного стержня.

Для одномерно армированного образца (1D) в пределах погрешности метода ($\sim 10\%$) не получили достоверного снижения теплопроводности с толщиной его образца. Неизбежно, что по мере увеличения толщины образца всё более часто встречающиеся поры на пути теплового потока всё более его снижают, но всё менее эффективно. Можно отметить также, что в относительно более разориентированных схемах армирования (обозначения 4D-L и 4D*) в тонких слоях композита их теплопроводность не достигает наибольших величин, найденных для одномерной схемы армирования (обозначение 1D) и композитов с трёхмерными схемами (обозначение 3D). Полученный результат свидетельствует о значимой части теплового потока по объёму стержня армирования.

Таблица 3

Результаты экспериментального определения коэффициента теплопроводности при комнатной температуре (300...400 К) в Вт/(м.К) для образцов различной толщины.

Схема армирования образцов УУКМ	Углерод-углеродные композиционные материалы					
	Толщина образца, м					
	~ 0.002	~ 0.003	~ 0.005	~ 0.01	~ 0.012	~ 0.02
1 D	-	-	122,4	121,5	-	116,3
3 D	110,3	87,2	78,3	66,1	-	66,8
3 D*	-	101,0	75,8	74,1	-	71,6
4D-L	71	63,2	-	-	56,1	48,6
4 D**	87,1	64,0	54,9	51,2	-	47,1
Конструкционные графитовые материалы						
Толщина образца, м	-	-	-	-	~0,0122	~0,020
ГМЗ	-	-	-	-	137,8	140,3
Пиролитический графит (измерение \perp слою)						
Толщина образца, м	~0,0024	~0,0036	~0,0073	~0,008	-	-
УПВ-1	2,08	2,09	2,08	2,10	-	-

Примечания:

*) материал с толщиной стержня армирования ~0,9 мм, остальные УУКМ на основе стержней толщиной ~1,2 мм;

**) четырёх мерная схема армирования по осям куба;

Из этих результатов следует, что эффективная теплопроводность армированного высокомодульными углеродными стержнями (волокон), в противоположность графитам изотропной структуры, может значимо определяться более близким расстоянием от теплового источника.

Экспериментальное наблюдение процесса нагрева детали из углерод-углеродного материала проводили по результатам киносъёмки внешней поверхности детали при её обдуве в пламени кислородно-водородной горелки. Как известно, температура горения такой смеси при стехиометрическом соотношении компонент составляет ~ 3073 К. По данным работы [19] температура торможения рабочего тела в потоке рабочего тела кислородно-водородной смеси составляет 2500...3000 К.

На **рисунке 6** представлено изменение внешнего вида боковой углерод - углеродной поверхности детали в процессе её нагрева набегающим потоком. Для масштабирования расстояния от горячей стенки может быть принята толщина одного стержня армирования ~1,2 мм.

Структура внешнего вида поверхности боковой стенки детали представлена позицией 1. Часть жгутов армирования своими фрагментами имеют выход на внешнюю поверхность и затем «погружаются» в объём материала.

На изображении 2 (~ одна сот момента зажигания горелки) можно видеть, что при контакте потока с поверхностью на лобовой стенке яркостные пятна нагретых фрагментов материала чередуются между собой с «наследственностью» структуры армирования.

На изображении 3 (~ 3 сот момента зажигания горелки) видно установившееся состояние обдува поверхности. Различия температуры по поверхности детали незначительны. На боковой поверхности углеродной детали выделяются проблески от накалившихся стержней армирования сопутных направлению потока.

На изображении 4 (~ 15 с) видно, что стержни и поперечного направления армирования транслируют тепловой поток в объём детали от боковых поверхностей. Это происходит раньше, чем основной фронт прогрева до жёлтого и белого свечения достигнет этих зон детали. Как видно на этом этапе, на внешней поверхности частично срезанные после механической обработки стержни армирования выступают как вдоль, так и по окружности детали. Лобовая поверхность, противостоящая потоку продуктов сгорания в горелке, раскалена в наибольшей степени. Стержни, выступающие на поверхности, нагреты, очевидно, до температуры существенно меньшей на фоне объёмов материала между стержнями, в целом нагретого до температуры цветов не более, чем цветов побежалости.

Как видно из рисунка 6, на поверхности материала определяющим является поток тепла по дискретным проводникам – стержням армирования. Часть стержней (краевые стержни армирования) высвечивается на поверхности с превышением достигнутой температуры на сотни градусов, по сравнению с ближайшими участками.

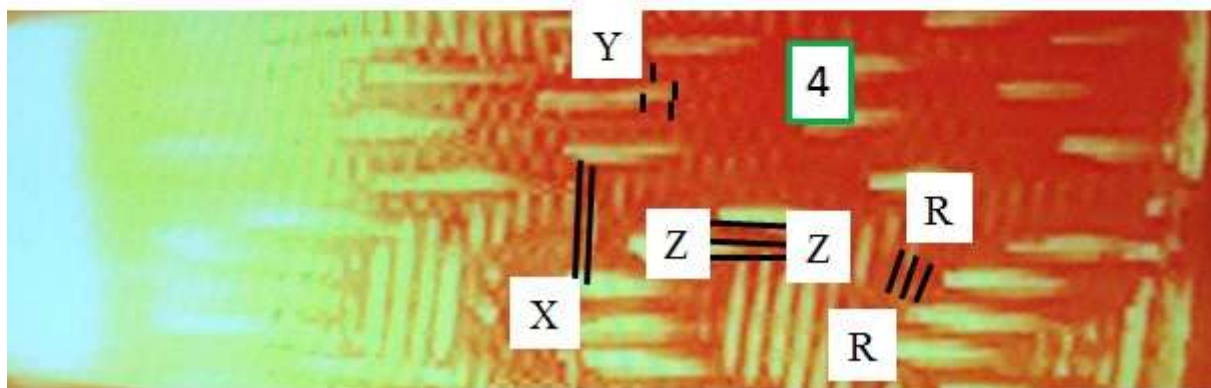


Рисунок 6. Общий вид углеродной композиционной детали в процессе прогрева в скоростном потоке и охлаждения. 1 – внешний вид поверхности перед испытаниями; 2- включение установки ($\Delta t \sim 1$ с); 2- время от момента включения скоростного потока - 3с; 4-15с. X,Y,ZиR – обозначения направлений армирования материала стержнями.

Относительно активными акцепторами энергии, в первую очередь, служат фрагменты, выступающие из объёма композита. Тепло по длине стержня (в направлении армирования) транслируется намного быстрее, чем в трансверсальных направлениях, и не усредняется с внешней поверхностью в ближайшем ареале даже до 10...15 с.

При охлаждении (на рисунке 6 этот этап не эксплуатации не приведен) фрагменты структуры – ранее первичные акцепторы энергии (краевые стержни на поверхности) первыми и теряли высокую температуру. Причиной этого, вероятно, является их относительно малая масса и, соответственно, низкое теплосодержание. Из скоростной съёмки качественно было так же замечено, что «белая зона» (относительно более нагретая) медленнее распространяется на относительно менее нагретую «жёлтую зону», чем жёлтая распространяется на красную – ещё менее нагретую.

В итоге средняя температура объёма материала в разных его объёмах повышается не только за счёт перемещения теплового фронта от лобовой поверхности, но и за счёт трансляции тепла по стержням X, Y и R армирования.

Итоговой моделью гетерогенного поступления теплового потока в объём УУКМ может служить структура, представленная на рисунке 7, полученная методом рентгеновской томографии. Как выше указано, экспериментально установленная общая пористость образца $\approx 5\%$ при общей кажущейся плотности $\sim 1,92$ г/см³. Рентгено-томографический метод исследования внутренней структуры материала позволяет наблюдать её строение без разрушения поверхности. В данном случае поле зрения структуры рентгеновской томограммы показывает одно из сечений четырёхмерно армированного материала. В плоскости наблюдения расположены стержни армирования, которые можно обозначить в любом порядке, как X и Y. Стержни в той же плоскости обозначаемые как R в поле наблюдаемого сечения не попали. Сечения стержней направления Z, перпендикулярные условной плоскости «X – Y – R» здесь выглядят окружностями. Каждый из них представляет собой одномерно армированный углерод-углеродный композиционный материал толщиной (схема 1D см. таблицу 1).

Ячейка УУКМ состоит из перекрещивающихся прямоугольных параллелепипедов, содержащих однонаправленные стержни из углеродных филаментов. Остальной объём прямоугольной ячейки заполнен углеродной матрицей. Практически по всей длине поля наблюдения при температуре исследования ~ 300 К до 15 мм продольные стержни на значительной длине разделены трещинами термического происхождения. При температурах эксплуатации (см. рисунок 6) большая часть таких пор окажется сомкнутой из-за высокого уровня коэффициента линейного термического расширения в трансверсальном направлении.

В работе [20] представлены результаты исследования коэффициентов теплопроводности и температуропроводности для большой группы композиционных материалов двумерной схемы армирования на основе углеродных волокон из полиакрилонитрила или вискозы с различными углеродными матрицами в температурном интервале от 250 до 2000 К. При этом показано, что, хотя теплопроводность композитов в широком интервале температур может изменяться весьма не существенно, но в различных направлениях измерения коэффициент температуропроводности снижается в несколько раз.

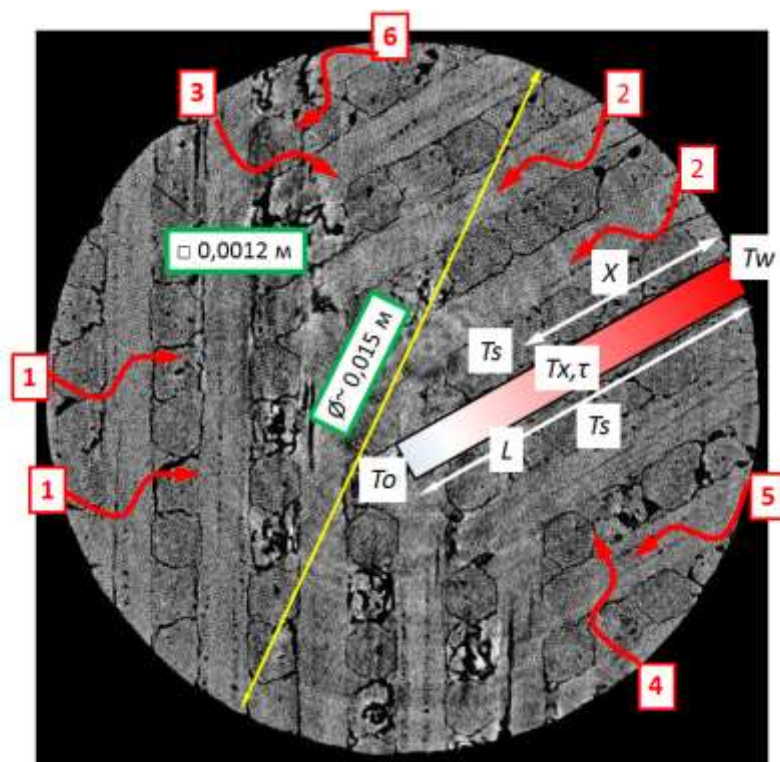


Рисунок 7. Структура фрагмента объёма УУКМ. Типовые направления в объёме композита с характерными направлениями: 1 – трансверсальное направление (90°) стержню армирования с поперечными трещинами; 2 – продольно стержню направление армирования (0°); 3 – псевдо изотропная структура ($\pm 45^\circ$); 4 – трансверсальное направление стержню армирования в зоне сплошной матрицы; 5 – краевой стержень армирования продольно ограниченный порами ему продольными; 6 – краевой стержень армирования в зоне сплошной матрицы. «L» - Схема теплового потока в объём материала по длине стержня с рассеянием тепла в объёмах с меньшей температурной проводимостью (теплопроводностью).

В работе [18] приведены результаты исследования теплофизических характеристик ряда углеродных волокон на основе различных синтетических прекурсоров. При этом показано, что теплопроводность волокон из полиакрилонитрила, в противоположность конструкционному графиту, возрастает с температурой до 2000 К.

Выявленная особенность углеродных материалов оказывает значительное влияние на темп прогрева деталей в высокотемпературной среде. Так в более высокотемпературной области коэффициент температуропроводности в несколько раз уменьшается и скорость развития температурного фронта затормаживается.

Проведенные расчётные оценки позволили получить зависимости коэффициента температуропроводности ($\alpha = \frac{\lambda}{\gamma C_p}$) от температуры испытания ряда углеродных материалов и их структурных фрагментов. Результаты сведены на **рисунке 8**.

Здесь коэффициент температуропроводности испытанных материалов получен, как указано выше, из экспериментальных значений коэффициента теплопроводности (λ , Вт/(м.К) и плотности (γ , кг/м³). Величину удельной теплоёмкости (C_p , Дж/кг.К) приняли одинаковой для всех видов углеродных материалов из табличных данных справочника [7]. В предыдущей работе нами было показано хорошее соответствие справочных и экспериментальных данных по теплоёмкости для УУКМ и конструкционного графита [4].

В поле рисунка приведены данные по коэффициенту температуропроводности для углеродных волокон из полиакрилонитрила [18] – позиции 4 и 5, а так же стержня армирования [4] – позиция 6. Углеродные волокна из полиакрилонитрила отличаются высокой текстурированностью по его оси и это обеспечивает их высокую тепловую проводимость в этом направлении. В тоже время эти волокна относятся к «неграфитированным» углеродным веществам и поэтому их теплопроводность с температурой испытания только повышается [18,21].

Как видно из данных рисунка 8, для углеродных материалов характерно резкое снижение коэффициента температуропроводности, начиная с температуры ~ 500...700 К. Сопоставляя рисунок 8 с обликом нагреваемого материала на рисунке 6, получаем, что температуропроводность структурных блоков материала в левой «светлой» зоне на рисунке 6 соответствует уровням, приведенным в правой зоне настоящего рисунка 8.

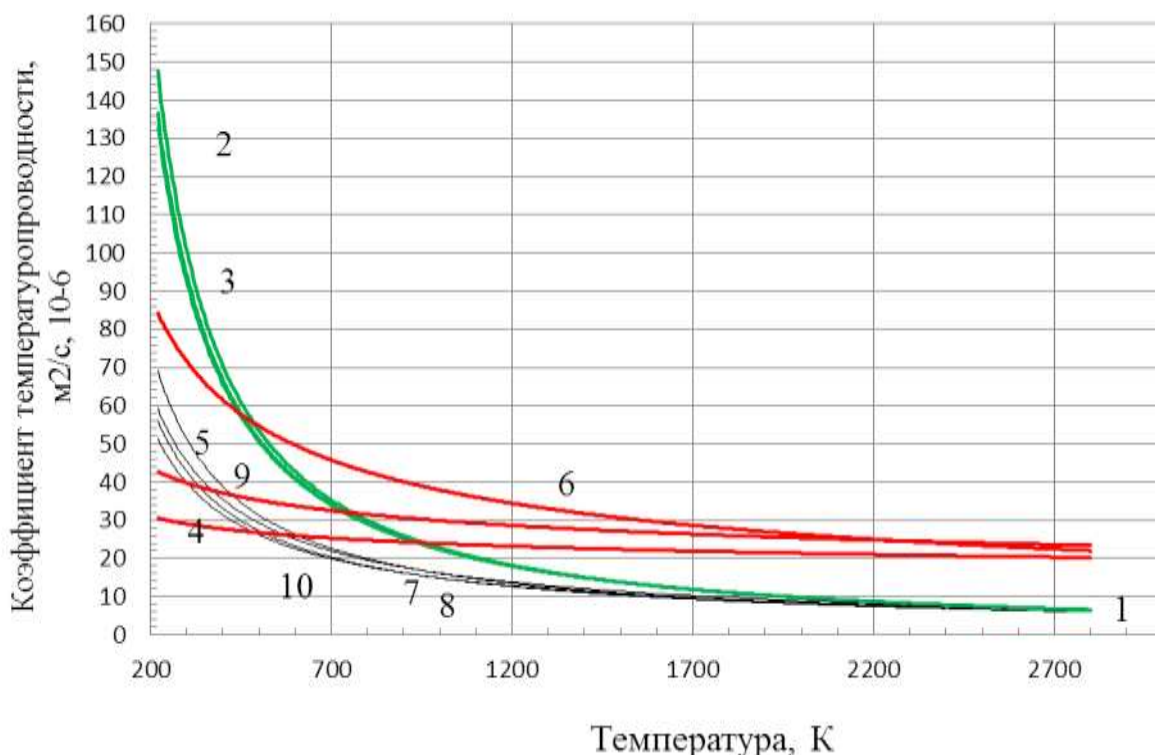


Рисунок 8. Зависимость коэффициента температуропроводности для исследованных углеродных материалов. 1,2 и 3 – отдельные совокупности испытаний конструкционного высокоплотного графита; 4 и 5 - углеродное высокомодульное волокно из полиакрилонитрила с температурой обработки, соответственно 1600 и 2200°С; 6 – стержень армирования УУКМ с матрицей из каменноугольного пека; 7 и 8 – трёхмерно армированный УУКМ (измерения в разных направлениях армирования); 9 и 10 – четырёхмерно армированный по осям армирования Z и X,Y,R, соответственно.

Из результатов, представленных на рисунке 8, получены аппроксимационные зависимости, которые могут использоваться в теплотехнических расчётах ($\times 10^{-6} \text{ м}^2/\text{с}$)

$$\alpha_{PANEX,2200} = 154,2T^{-0,238} \quad R^2 = 0,857;$$

$$\alpha_{Z,3D} = 6488T^{-0,88} \quad R^2 = 0,93;$$

$$\alpha_{X,Y,3D} = 12703T^{-0,966} \quad R^2 = 0,954;0$$

$$\alpha_{Z,4D} = 6200T^{-0,862} \quad R^2 = 0,991;$$

$$\alpha_{X,Y,4D} = 4293T^{-0,82} \quad R^2 = 0,982;$$

$$\alpha_{B-1,*} = 77700T^{-1,181} R^2 = 0,961;$$

$$\alpha_{B-1,**} = 86171T^{-1,195} R^2 = 0,971;$$

$$\alpha_{B-1,***} = 88534T^{-1,194} R^2 = 0,977;$$

$$\alpha_{1D,УУКМ} = 1465T^{-0,529}R^2 = 0,945;$$

Термином «PANEX.2200» обозначено углеродное высокомодульное волокно из полиакрилонитрила (аналог волокон УКН и ВМН) с температуры обработки 2200°С [18]. Три однородные совокупности зависимостей для конструкционного графита приведены для демонстрации устойчивости результатов. Стабильность воспроизведения теплофизических свойств УУКМ отмечена и в работе [20], где обработан очень большой массив экспериментальных данных.

Из анализа зависимостей коэффициента температуропроводности от температуры (см. рисунок 8) можно видеть, что прогрев детали во времени для конструкционного графита и УУКМ может включать ряд особенностей:

- в области относительно низких температур уровни коэффициентов температуропроводности графитов существенно превосходят таковые для УУКМ той же плотности;

- уровни коэффициентов температуропроводности конструкционных графитов и УУКМ, полученных из каменноугольного пеков, в области высоких температур существенно снижаются и практически становятся одинаковыми;

- уровни коэффициентов температуропроводности высокомодульных углеродных волокон и одномерно армированных стержней из них в области высоких температур так же снижаются, но сохраняют почти 2..3 кратное превышение по сравнению с графитами и средним значением показателя для композита.

Важным фактором определяющих облик приведенных зависимостей являются общая для всех углеродных материалов зависимость повышения удельной теплоёмкости с температурой.

Установленные закономерности формирования теплофизических свойств анизотропных УУКМ могут стать инструментарием при решении ряда практических задач.

Наиболее ответственным этапом эксплуатации огнеупорных конструкций является начальный временной интервал нагрева до рабочей температуры. Стойкость к термическому удару ограничивает работоспособность углеродных материалов на основе порошкообразных наполнителей при их применении как в высокотемпературных узлах летательных аппаратов, так и в электродах в электрометаллургической промышленности. В середине XX века Кинджери и Хассельман предложили ряд критериев термостойкости, связывающих минимальный перепад температуры поверхности материала, приводящий к появлению трещин или разрушению, с такими величинами как предел прочности, коэффициент термического расширения, модуль упругости, коэффициент Пуассона, теплопроводность и теплоемкость [22,23]. Углеродные материалы, в том числе углерод-углеродные композиционные материалы и конструкционные графиты, при одинаковых уровнях истинной и кажущейся плотности, температуры обработки характеризуются практически неразличимой химической, эрозионной, сублимационной стойкостью. УУКМ принципиально выделяются механической прочностью и термической стойкостью. При этом любые виды критериев эффективности термостойкости являются формой записи оценки запаса прочности (n), являющимся отношением предела прочности при растяжении $[\sigma]$ к действующим термическим напряжениям $\sigma_{действующая}$.

Композитное строение этих материалов позволяет так же управлять теплопроводностью в отдельных направлениях конструкции. При этом может быть повышено сопротивление термическому удару в только направлении основного теплового потока в конструкции [24].

Из изложенного следует, что анизотропия теплопроводности углеродных материалов является важным дополнительным фактором обеспечения стойкости к термическому удару изделия. Для УУКМ представляется возможным не только технологическое управление коэффициентом теплопроводности, но и стерическая модификация за счёт изменения пространственной схемы армирования.

В работе [23] рассмотрели условия эксплуатации цилиндрического корпуса из УУКМ двумерного армирования.

Расчётный уровень вариации температуры горячей стенки УУКМ трёхмерного армирования оценен из известного [14] выражения (5).

$$T_w = T_o - (T_o - T_L) \left[1 + 0,1 \left(\frac{\alpha \delta}{\lambda} \sqrt{a \frac{\tau}{\delta^2}} \right) \right]^3 \exp \left(- \frac{\alpha \delta}{\lambda} \sqrt{a \frac{\tau}{\delta^2}} \right)$$

$$\text{где } a \frac{\tau}{\delta^2} = F_o \quad \text{и} \quad \frac{\alpha \delta}{\lambda} = Bi$$

a – коэффициент тепломассоотдачи, Вт/м².с;

δ – толщина изделия от горячей стенки, м;

τ – время, с;

α – коэффициент температуропроводности, м²/с;

λ – коэффициент теплопроводности, Вт/м².с)

Расчёты провели для случая, представленного в работе [25], где температура в потоке $T_o \sim 3800$ К, коэффициент тепломассоотдачи 10000 Вт/м².с, толщина стенки $0,03$ м. Температура тыльной стенки изделия до ~ 10 с остаётся на исходном уровне $T_L \sim 300$ К. В расчёте использовали выше найденные коэффициенты теплопроводности. Коэффициенты температуропроводности для различных участков материала и направлений теплового потока зависят и от уровня плотности. Например, как показано выше, кажущаяся плотность стержня армирования ~ 1880 кг/м³, коксовой матрицы ~ 2150 и ячейки, как и в среднем материала ~ 1930 кг/м³. Из выражения (5) в таком случае получается, что примерно на 5-ой секунде расчётная температура поверхности T_w достигает ~ 2500 К. Известно [2], что температура рабочих поверхностей огнеупорных деталей, обозначаемая как T_w , на сотни градусов меньше температуры в потоке (T_o). Причиной этого является недостаточная вязкость газовой среды и её возрастание с температурой.

Результаты оценочных расчётов на временной интервал $\tau \sim 5$ с приведены на рисунке 9 на вертикали ($X = 0$), соответствующей температурному режиму горячей стенки. В соответствии с изложенными выше принципами, ожидаемо, подтверждается неоднородное тепловое состояние поверхности. Различие расчётной температуры отдельных участков может составить сотни градусов. Из данных рисунка 9 следует относительно интенсивный отток тепла от горячей стенки в глубину материала по длине армирующей ячейки. Внешняя температура в горячем сечении одномерно армированной ячейки существенно меньше температуры, усреднённой по поверхности. В реальных деталях для трёхмерно армированного композита такое относительное размещение армирующих стержней реализуется только в 4-х противоположных точках по окружности.

Вторым характерным направлением с относительно большим уровнем теплопроводности, как отмечено выше, для оттока тепла является направление по диагонали куба в структуре армирования. Можно показать, что здесь уровень ожидаемой температуры горячей поверхности практически равен усреднённой величине. Однако, ожидаемое различие участков по поверхности с градиентами температур на 200 ...300 ° сохраняется.

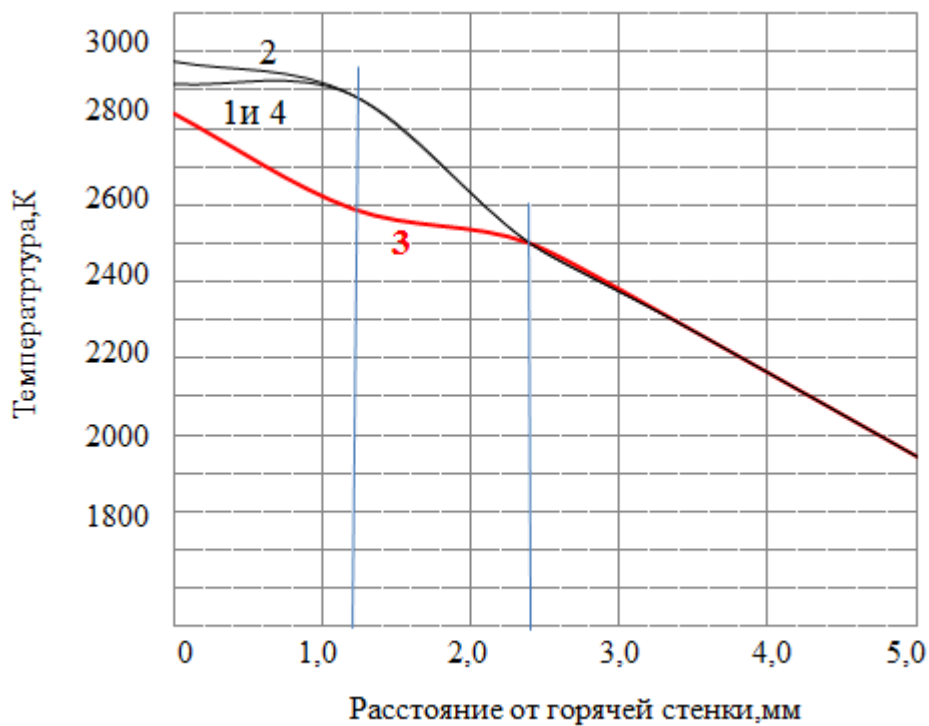


Рисунок 9. Расчётное изменение температуры по толщине стенки из 3-х меро армированного УУКМ по направлениям (см. также рисунок 4): 1 – поперечное направление в стержне; 2 – поперечное направление в ячейке; 3 – продольное направление в ячейке; 4 – направление по диагонали куба армирования стержнями. Далее изменение температуры по глубине материала после её усреднения.

По мере удаления от горячей стенки температуры по объёму материала усредняются за счёт теплообмена между сопутными направлениями структурных фрагментов. Из простого уравнения теплового баланса для тепловых потоков в направлениях несложно найти, что на глубине до второго ряда структурных элементов армирования тепловое состояние всех компонент материала выровняется, как это показано на рисунке 9. Основной причиной этого является реальное соотношение в нашем случае разность теплопроводности структурных фрагментов на основе углеродного волокна типа УКН-5000 и площадей тепlopоступления в сечении волокна и рассеяния по боковой поверхности.

Далее по глубине материала изделия распределение температуры можно определить в первом приближении согласно известному выражению (6) из решения дифференциального уравнения нестационарной теплопроводности для граничного условия 1-го рода. При этом по длине стенки принимаем усреднённую теплопроводность и, соответственно, усреднённую теплопроводность.

$$T_{x,\tau} = T_L + (T_w - T_L) \left[1 - \operatorname{erf} \left(\frac{X}{2\sqrt{\frac{\tau\lambda}{\gamma C_P}}} \right) \right] \quad (6)$$

где X – расстояние от горячей стенки, м.

где $T_w, T_{x,\tau}, T_L$ – температура, К, соответственно, на поверхности, на глубине x на момент времени τ и в глубине детали, L ;

τ - время нагрева, с.

По глубине материала по мере удаления от горячей стенки усреднение температуры теплового потока по структурным частям ячейки происходит на длине составляющей доли толщины структурного фрагмента (ячейки). От границы ячейки ($\sim 2.5 \dots 3$ мм) по толщине изделия различие местных температур между направлением вдоль стержня его перпендикулярным направлением будет только меньшим и дальнейшее изменение температуры может быть принято по средней теплопроводности данного УУКМ (см. также правые колонки таблицы 3).

В результате развития температурных градиентов в объёме детали развиваются соответствующие внутренние термические напряжения. Увеличение термических напряжений на передней поверхности может быть наблюдаемо за счёт большего стеснения здесь теплового расширения массивной (менее нагретой при стационарном нагреве) частью образца [26].

Считая, что именно высокомодульные углеродные стержни определяют его напряжённое состояние, на основе физической картины прогрева композитной стенки провели оценочный расчёт прогрева стенки.

Примеры расчётных результатов для конструкционного высокоплотного графита на основе прокалённого кокса и типового четырёх мерно армированного УУКМ приведены на **рисунке 10**.

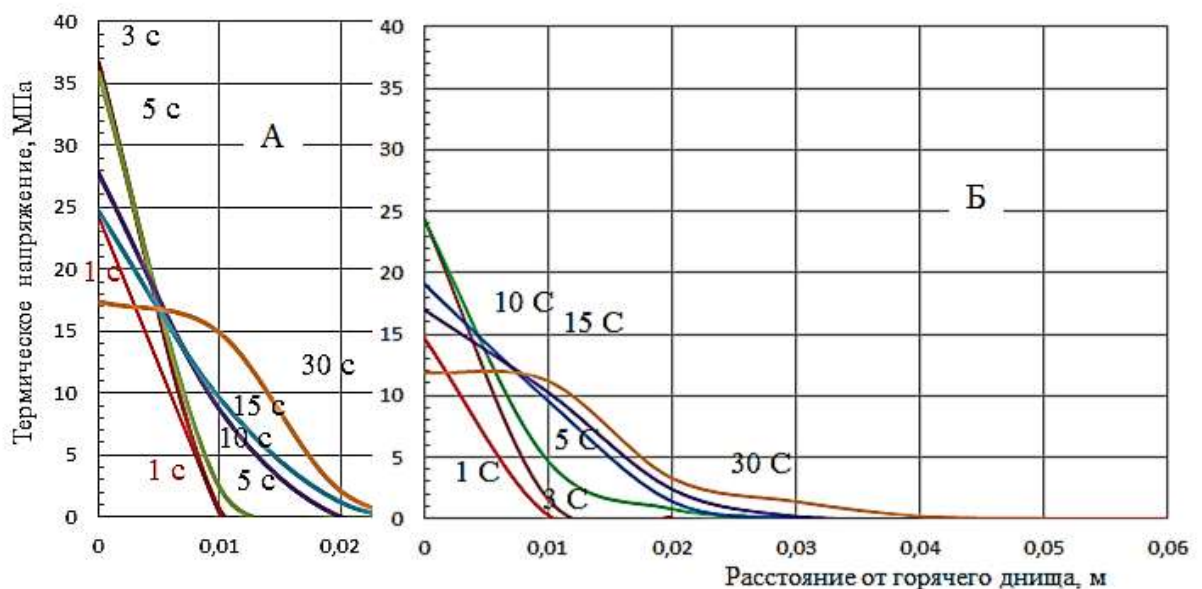


Рисунок 10. Кинетика изменения численных результатов распределения внутренних напряжений в корпусе детали - оболочки из УУКМ. Область «А» - результаты для расчётного случая со средними для композита тепловыми параметрами. «Б» - результаты для случая учёта дополнительного прогрева боковых поверхностей детали стержнями армирования. 1,3,5,10,15 и 30 – время эксплуатации в секундах от «внезапного» нагрева.

Расчётное снижение уровней внутренних напряжений наиболее велико для начального этапа нагрева. При «внезапном» нагреве подветренной стенки термические напряжения к краевой области оболочки корпуса детали максимальны. По мере прогрева по образующей (X) термический градиент в этой области снижается, снижаются и напряжённое состояние, но протяжённость зоны развития напряжений возрастает.

Из представленных данных в работе [23] получили коэффициенты запаса работоспособности (как отношение прочности при растяжении при расчётной температуре к расчётной величине термического напряжения) для УУКМ и конструкционного графита. В случае УУКМ их величина везде в объёме значительно больше единицы, а именно для времени нагрева 1..3 с $n \sim 5,5$ и к 10 с $n \sim 8,3$. Повышение численного значения коэффициента работоспособности в большей степени связано с возрастанием прочности материала по мере повышения температуры. Прочность материала возрастает в большей степени, чем при этом имеет место возрастание уровня механического напряжения. При учёте схемы прогрева «Б» величины коэффициентов работоспособности возрастают, а именно для времени нагрева 1..3 с $n \sim 7,7$ и к 10 с $n \sim 10,7$. Основными физическими причинами высокой ожидаемой термочувствительности УУКМ служат относительно низкий уровень коэффициента термического линейного расширения и высокий уровень прочности, не смотря на высокий уровень модуля упругости.

Из анализа из физической картины дискретно-гетерогенного прогрева детали из УУКМ и численных результатов оценки запасов работоспособности можно предположить, что применение в составе композиции углеродных волокон с ещё более высокой теплопроводностью (с более высоким модулем упругости, более высокой температуропроводностью и свидетельствующей об этом более высокая скорость звука) может привести к дополнительному росту надёжности конструкции огнеупорного назначения.

Фактическое снижение температуры поверхности на 150...200°C снижает и скорость её окисления на порядок величины [2,27]. Неравномерность теплофизических свойств отдельных участков (структурных фрагментов композиционного материала) в состоянии оказывать влияние на скорость разрушения и геометрическое различие состояния фрагментов поверхности.

Локализация участков относительного перегрева рабочих поверхностей в гетерогенном УУКМ с существенным различием теплофизических свойств компонент учитывается при прогнозировании работоспособности огнеупорных углеродных деталей. Выступающие шероховатости и дефекты поверхности (размерами в отдельные мм) в скоростном потоке могут приводить к местному перегреву их кромок до 2800 К при средней температуре поверхности детали $\sim 1800...2000$ К [28]. Геометрия, структура и состав рабочей поверхности изделия становятся важными факторами сохранения работоспособности детали. Долговечность рабочей поверхности огнеупорного изделия определяется уровнем температуры и изменением механизма её деградации при этом, например, для углеродных поверхностей «окисление ↔ термодеструкция ↔ сублимация».

Структурный характер формирования неравновесного во времени температурного поля рабочих поверхностей углерод-углеродных деталей, как показано в работе [29], приводит к различной скорости окисления поверхности для коротких времён эксплуатации (~ 8 с) и более продолжительных (от 60 до 120 с) при равных уровнях температуры среды. Авторами установлен эффект влияния тепловой проводимости фрагментов рабочих поверхностей на скорость её деградации.

При микроструктурном анализе окисления и абляции поверхности УУКМ к существенным факторам, оказывающим влияние на долговечность огнеупорной поверхности, выделяют схему армирования, которая определяет угол атаки горячего потока к структурному элементу и, как сказано выше, давление торможения, температуру торможения, температуру поверхности и скорость разрушения.

Практика применения огнеупорных деталей из УУКМ соответствует настоящей модели. Так на рисунке 11 приведен внешний вид исходных поверхностей деталей огнеупорного назначения и деталей после воздействия высокотемпературного окислительного потока.

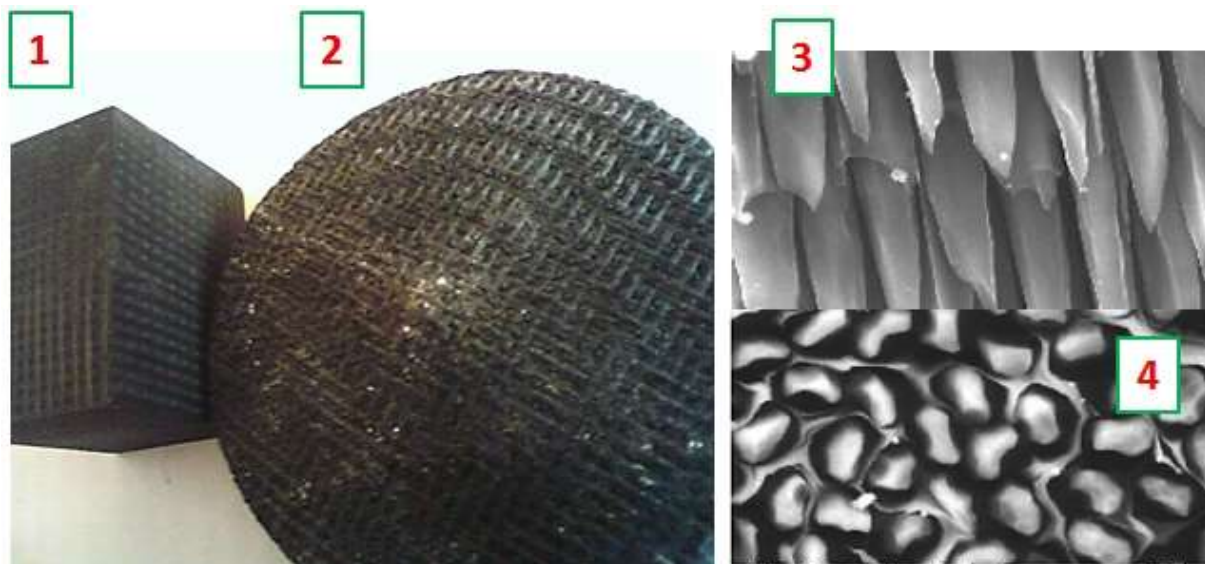


Рисунок 11. Внешний вид деталей из УУКМ. 1- исходные детали после механической обработки поверхности; 2 – состояние поверхности после эксплуатации; 3 – внешний вид рабочей поверхности УУКМ из работы[30] .

Как видно, рабочая поверхность приобрела геометрическую форму, заметно отличающуюся от исходной. Состояние поверхности свидетельствует о полном окислении углеродной матрицы, которая сглаживала внешние контуры после механической обработки детали. В целом сформировалась характерная геометрическая форма «кольчуги» из углеродных армирующих стержней. Можно ожидать, что особенности этой формы будут в сильной зависимости от схемы армирования (3D,4D,5D или 4DL и т.п.), геометрических размеров стержней, а также от теплопроводности исходного углеродного волокна. Оптимизация структуры материала и деталей управлением их теплофизических свойств может быть применена для повышения их работоспособности в огнеупорных конструкциях.

Действительно, в работе [24] для перспективных огнеупорных конструкций демонстрируется оптимизация работоспособности горячей стенки изделия за счёт вариации схемы армирования (относительное увеличение или уменьшение числа пряжей волокна перпендикулярных горячей поверхности) и за счёт предпочтительного выбора высокотеплопроводных углеродных волокон из мезофазного каменноугольного пека перед волокнами из полиакрилонитрила. Углеродные волокна из мезофазных каменноугольных пеков, как известно, характеризуются уровнем теплопроводности при 300 К до 200 Вт/(м.К) и до 120 при 2500 К.

Фактическая теплопроводность УУКМ из имеющихся в РФ углеродных волокон из полиакрилонитрила может быть повышена высокотемпературной технологической обработкой до 2800 °С. Так исследованные в настоящей работе одномерно армированные стержни (см. таблицу 3) после их дополнительной высокотемпературной обработки до 2800 °С при комнатной температуре показали в направлении армирования экспериментально измеренные коэффициент теплопроводности 260 ± 9 Вт/(м.К) и удельное электрическое сопротивление $\sim 5,4$ мОм.м.

Выводы.

1. Проведен анализ формирования уровня теплопроводности одномерно и многомерно армированных УУКМ. Полученные расчётные результаты удовлетворительно совпадают с экспериментальными данными.

2. Показано, что на «горячей» стенке огнеупорных конструкций из УУКМ коэффициент температуропроводности, становится для положительного результата эксплуатации определяющей величиной, характеризующейся существенной анизотропией почти с 3-кратным различием по направлениям.

3. Геометрический рисунок рабочей поверхности огнеупорных деталей из армированных УУКМ формируется в результате конкуренции скоростей окисления углеродных компонент материала поверхности из-за различия их кристаллического состояния, а также из-за различия из теплофизических свойств.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. PiushThakre, Rajesh Rawat, Richard Clayton and Vigor Yang Mechanical Erosion of graphite Nozzle in Solid-Propellant Rocker Motor // Journal of Propulsion and Power vol. 29.No.3 May-June 2013.
2. А.А.Шишков, С.Д.Панин, Б.В.Румянцев Рабочие процессы в ракетных двигателях твёрдого топлива. Справочник. – М.: Машиностроение, 1988. – 240 с. с.: илл.
http://www.studmed.ru/shishkov-aa-rumyancev-bv-gazogeneratory-raketnyh-sistem_a668b218f1b.html
3. **С.А.Колесников**, Формирование уровня теплопроводности углерод-углеродного композиционного материала. / *С.А.Колесников, М.Ю.Бамборин, В.А.Воронцов, А.К.Проценко, Е.Г.Чеблакова* // *Новые огнеупоры. – 2017. - № 2. - с. 30 – 38.*
4. **С.А.Колесников**, Исследование формирования теплофизических характеристик объёмно-армированных углерод-углеродных композиционных материалов / *С.А.Колесников, Л.В.Ким, В.А.Воронцов, А.К.Проценко, Е.Г.Чеблакова* // *Новые огнеупоры. – 2017. - № 8. – с. 45 – 56.*
5. Проценко А.К., Колесников С.А., Разработка углерод – углеродных технологий и перспективы их развития//Научно-исследовательскому институту конструкционных материалов на основе графита – 55 лет. Сборник статей. – М.: Научные технологии. – 2015. – с.31-59.
<http://www.niigrafit.ru/nauka-i-obrazovanie/sbornik.pdf>
6. Пеньков И.А., Проценко А.К., Малютин Г.В., Клевицкий Б.Г.
МНОГОМЕРНОАРМИРОВАННЫЕ УГЛЕРОД-УГЛЕРОДНЫЕ КОМПОЗИЦИОННЫЕ МАТЕРИАЛЫ. СОВЕРШЕНСТВОВАНИЕ ТЕХНОЛОГИИ ИХ ПРОИЗВОДСТВА НА ОСНОВЕ ИСПОЛЬЗОВАНИЯ СОВРЕМЕННОГО ГАЗОСТАТИЧЕСКОГО ОБОРУДОВАНИЯ//Восьмая Международная конференция «Углерод: фундаментальные проблемы науки, материаловедение, технология». 25 – 28 сентября 2012 года Московская область, г. Троицк, Октябрьский проспект, д. 12. С. с. 352 – 353.
<http://www.ruscarbon.com/docs/Carbon%20Conference%202012%20Web.pdf>

7. **В.П.Соседов.** Свойства конструкционных материалов на основе графита. *В.Г.Нагорный, А.С.Котосонов, В.С.Островский* и др. Справочник. М.: Металлургия, - 1975. – 336 с с илл.
8. **А.И.Лутков** Тепловые и электрические свойства углеродных материалов. М.:Металлургия. – 1992. – с.176 с.: илл.
9. М.Ю.Бамборин, С.А.Колесников Исследование влияния высокотемпературной обработки на окислительную стойкость углерод-углеродных композиционных материалов // Новые огнеупоры. – 2014. № 6 – с. 46 – 49.
10. С.В.Шулепов. Физика углеродных материалов. Челябинск.: «Металлургия», Челябинское отделение. – 1990. – 336 с.
12. Углеродные волокна и углекомполиты. Э.Фитцер, Р.Дифендорф, И.Калнин и др. Пер. с англ./Под ред. Э.Фитцера. – М.:»Мир», 1988. – 336 с.
13. Golecki, I.; Xue, L.; Leung, R. at al. Properties of high thermal conductivity carbon-carbon composites for thermal management applications. // High-Temperature Electronic Materials, Devices and Sensors Conference, 1998.- 22 фев 1998 - 27 фев 1998. - San Diego, CA , USA
http://ieeexplore.ieee.org/xpl/freeabs_all.jsp?arnumber=730696
14. Lavin J.G., D.R.Boyington, J.Lanijani at al. The correlation of Thermal Conductivity with Electrical Resistivity in Mesophase Pitch-based Carbon Fibers//carbon. – 1993. v. 31. – p.1001 – 1004.
<http://fgmdb.kakuda.jaxa.jp/SPPSHTML/e-004st4.html>
15. А.К. Проценко, С.А.Колесников Разработка углерод-углеродных технологий и перспективы их развития // Научно-исследовательскому институту конструкционных материалов на основе графита – 55 лет. Сборник статей. М.: Научные технологии, 2015. С.31-59.
<http://www.niigrafit.ru/nauka-i-obrazovanie/sbornik.pdf>
16. Е. Г. Чеблакова. Повышение огнеупорности углеродных композиционных материалов за счет ограничения гетерогенной поверхности окисления /*Е.Г.Чеблакова, М. Ю. Бамборин, Д. С. Максимова, А. Р. Гареев, С. А. Колесников* //Новые огнеупоры. – 2016. - № 4. – с. 2 – 23.
17. Sayali V. Pathak, KhairulAlam, Dennis Irwin. Enhanced Heat Transfer in Composite Materials
https://etd.ohiolink.edu/rws_etd/document/get/ohiou1368105955/inline
18. Christophe Pradere. Termal and thermomechanical characterization of carbon and ceramic fibers at very high temperature / *Christophe Pradere* //EcoleNatiionaleSuperiered' ArtsetMetiers Centre de Bordeaux - 2004. – 296 p.
<https://pastel.archives-ouvertes.fr/file/index/docid/500111/filename/ThesePradere.pdf>
19. В.Л.Салич. Проектирование камеры кислородно-водородного ракетного двигателя тягой 100 Н на основе численного моделирования внутрикамерных процессов. /В.Л.Салич // Вестник УГАТУ. – 2014. т.18. № 4 (65) – с. 20 – 26. <http://journal.ugatu.ac.ru>
20. Craig W. Thermal Conductivity Database of Various Structural carbon-Carbon Composite materials / *Craig W. Ohlhorst, Wallace L. Vauhn, Philip O. Ransone, and Hwa-Tsu Tsou* // Langley Research Center. Hampton, Virginia. - 1997. - 96 p.
<http://citeseerx.ist.psu.edu/viewdoc/download?doi=10.1.1.82.682&rep=rep1&type=pdf>
21. В.И.Костиков. Качественные ступени развития физических свойств углерод-углеродных композитов при формировании углеродной матрицы в поровом объёме углеродной арматуры / *В.И.Костиков, С.А.Колесников* //Материаловедение. – 1997. - № 1. - С. 14 – 20.
22. С.А.Колесников, Л.В.Ким, В.Р.Дудин ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНОЕ И ЧИСЛЕННОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ ФОРМИРОВАНИЯ ТЕПЛОФИЗИЧЕСКИХ ХАРАКТЕРИСТИК УГЛЕРОДНЫХ КОМПОЗИЦИОННЫХ МАТЕРИАЛОВ. Сообщение 1. ФОРМИРОВАНИЕ ТЕПЛОФИЗИЧЕСКИХ ХАРАКТЕРИСТИК УГЛЕРОДНОГО КОМПОЗИЦИОННОГО МАТЕРИАЛА//Новые огнеупоры. – 2019.№ 7. – с. 19 – 27.

23. С.А. Колесников, Л.В. Ким, В.Р. Дудин ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНОЕ И ЧИСЛЕННОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ ФОРМИРОВАНИЯ ТЕПЛОФИЗИЧЕСКИХ ХАРАКТЕРИСТИК УГЛЕРОДНЫХ КОМПОЗИЦИОННЫХ МАТЕРИАЛОВ. Сообщение 2. ЧИСЛЕННОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ РАБОТОСПОСОБНОСТИ ОГНЕУПОРНОЙ ДЕТАЛИ ИЗ УГЛЕРОДНОГО КОМПОЗИЦИОННОГО МАТЕРИАЛА// Новые огнеупоры. – 2019. №7. – с. 13 – 22.

24. David E. Glass Ceramic Matrix Composite (CMC) Thermal Protection Systems (TPS) and Hot Structures for Hypersonic Vehicles//15th AIAA Space Planes and Hypersonic Systems and Technologies Conference

<https://ntrs.nasa.gov/archive/nasa/casi.ntrs.nasa.gov/20080017096.pdf>

25. Nathan Mullenix. Parallel Tightly Coupled Solver for Unsteady Hypersonic Ablation of Graphite / *Nathan Mullenix, Alex Povitsky* // AIAA 2010-4451 40th Fluid Dynamics Conference and Exhibit 28 June - 1 July. - 2010, Chicago, Illinois

<http://www.enu.kz/repository/2010/AIAA-2010-4451.pdf>

26. ГОСТ 9.910-88 Метод испытания на термоусталость в газовых потоках на клиновидных образцах.

<http://echemistry.ru/assets/files/literatura/gost/gost-9.910-88-edinaya-sistema-zashhity-ot-korrozii-i-stareniya.-metally-splavy-pokrytiya-zharostojkie.-metod-ispytaniya-na-termouсталost-v-gazovyh-potokah-na-klinovidnyh-obrazcah.pdf>

27. С.А. Колесников. Сопротивление окислению углерод-углеродных композиционных материалов в диапазоне температур диффузионного торможения. // Известия высших учебных заведений. Химия и химическая технология. 2015. - т.58 (7). С. 3 – 5.

<https://docviewer.yandex.ru/?url=https%3A%2F%2Frucont.ru%2Ffile.ashx%3Fguid%3Db5e406cf-e1ee-46f4-919a-dec671a8430e&name=file.ashx%3Fguid%3Db5e406cf-e1ee-46f4-919a-dec671a8430e&lang=ru&c=58ba6611ba60>

28. Jean Lachaud. 3D MODELING OF THERMOCHEMICAL ABLATION IN CARBON-BASED MATERIALS: EFFECT OF ANISOTROPY ON SURFACE ROUGHNESS ONSET/ *Jean Lachaud, Yvan Aspa, Gerard Vignoles, and Jean-Marc Goyh.en`eche* //

<http://jeanlachaud.com/research/lachaud-ISMSE2006.pdf>

29. Wei Jie LI. THERMOCHEMICAL ABLATION OF CARBON/CARBON COMPOSITES WITH NON-LINEAR THERMAL CONDUCTIVITY / *Wei Jie LI, Hai-Ming HUANG, and Yu-Meng HUI* // THERMAL SCIENCE, - 2014. - Vol. 18, № 5, - P. 1625-1629.

<http://www.doiserbia.nb.rs/img/doi/0354-9836/2014/0354-98361405625L.pdf>

30. P. Thakre and V. Yang: Chemical Erosion of Carbon-Carbon/Graphite Nozzles in Solid-Propellant Rocket Motors//Journal of Propulsion and Power/v/ 24, No. 4. July-August 2008, pp. 822 – 833. https://www.researchgate.net/publication/239415312_Chemical_Erosion_of_Carbon-CarbonGraphite_Nozzles_in_Solid-Propellant_Rocket_Motors

УДК 66.04:678.46

УДК 546.26:536.425

Рентгеноструктурные исследования углеродных волокон после термических воздействий при разных способах пробоподготовки.

Вербец Д.Б., Бубненко И.А., Степарева Н.Н., Самойлов В.М., Кошелев Ю.И.

АО «НИИГРАФИТ», г Москва

room20907@rambler.ru

АННОТАЦИЯ

Перспективность использования углеродных волокон в качестве конструкционных материалов в различных областях техники предопределяет повышенный интерес к изучению их физико-механических свойств, тесно связанных со структурными параметрами.

Для повышения достоверности и точности структурных параметров при исследовании различий состояния кристаллической структуры углеродных волокон после термических воздействий методом рентгеноструктурного анализа отработана методика пробоподготовки. Методика включает размол и рассев образцов углеродных волокон, подпрессовку порошка образца волокон в кювете для исследования на дифрактометре.

Введение

В данной работе рассматриваются результаты исследований структурных преобразований углеродных волокон (УВ) при термической обработке от 1000 до 3000 °С.

Высокопрочные (ВП) и высокомодульные (ВМ) УВ на основе полиакрилонитрила (ПАН) нашли широкое применение для изготовления углеродных композиционных материалов (УКМ), углерод-углеродных композиционных материалов (УУКМ), предназначенных для использования в космической отрасли, автомобилестроении, авиастроении, водородной и ветроэнергетике, производстве высококачественного спортивного инвентаря, строительстве, медицине и т.д. [1-5].

УВ обладают достаточно высокими значениями модуля упругости и прочности, низким коэффициентом линейного термического расширения, термической и химической стойкостью, повышенными, по сравнению с другими материалами, электро- и теплопроводностью и рядом других ценных свойств. Эти важные характеристики углеродных волокон определяются разнообразием структурных особенностей. Основной структурной единицей углеродного волокна является упаковка углеродных слоев лентообразной формы, фибриллы, значительно изогнутых по длине и ориентированных вдоль оси волокна. При высокотемпературной обработке (ВТО) и вытяжке улучшается ориентация углеродных слоев вдоль оси текстуры волокна [1-7].

Для описания кристаллической структуры УВ используют основные параметры, полученные при помощи рентгеноструктурного анализа (РСА): межплоскостное расстояние – d_{002} , d_{100} , d_{110} , d_{112} , размеры областей когерентного рассеяния (ОКР) – L_c , L_a . Значения L_a , определяемые по разным (hkl) линиям: (100) и (110), отличаются между собой, однако удовлетворительная точность обеспечивается практически только для рефлекса (100) [8].

ВТО углеродных материалов (УМ), в том числе УВ с турбостратной упаковкой графеновых слоев, вплоть до температуры термообработки (ТТО) 3000 °С, в ряде случаев хотя и приводит к увеличению размеров ОКР и уменьшению межслоевого расстояния d_{002} , не обеспечивает достижения полного кристаллического совершенства, лишь некоторая доля слоев ориентируется между собой в соответствии с кристаллографической ориентацией графеновых слоев, характерной для идеальной кристаллической решетки графита.

Высокопрочные (ВП) и высокомодульные (ВМ) УВ на основе полиакрилонитрила (ПАН) нашли широкое применение для изготовления углеродных композиционных материалов (УКМ), углерод-углеродных композиционных материалов (УУКМ), в космической отрасли, автомобилестроении, авиастроении, водородной энергетике, ветроэнергетике, производстве высококачественного спортивного инвентаря, строительстве, медицине, и т.д. благодаря широкому спектру их характеристик [1-5].

УВ обладают достаточно высокими значениями модуля упругости и прочности, низким коэффициентом линейного термического расширения, термической и химической стойкостью, повышенными (по сравнению с другими материалами) электро- и теплопроводностью и рядом других ценных свойств. Эти важные характеристики углеродных волокон определяются разнообразием структурных особенностей. Основной структурной единицей углеродного волокна является упаковка углеродных слоев лентообразной формы, фибриллы, значительно изогнутых по длине и ориентированных вдоль оси волокна. При высокотемпературной обработке (ВТО) и вытяжке улучшается ориентация углеродных слоев вдоль оси текстуры волокна [1-7].

Для описания кристаллической структуры УВ используют основные параметры, полученные при помощи рентгеноструктурного анализа (РСА): межплоскостное расстояние – d_{002} , d_{100} , d_{110} , d_{112} , размеры областей когерентного рассеяния (ОКР) – L_c , L_a . Значения L_a , определяемые по разным (hkl) линиям: (100) и (110), отличаются между собой, однако удовлетворительная точность обеспечивается практически только для рефлекса (100) [8].

ВТО углеродных материалов (УМ), в том числе УВ с турбостратной упаковкой графеновых слоев, вплоть до температуры термообработки (ТТО) 3000 °С, в ряде случаев хотя и приводит к увеличению размеров ОКР и уменьшению межслоевого расстояния d_{002} , не обеспечивает достижения полного кристаллического совершенства, лишь некоторая доля слоев ориентируется между собой в соответствии с кристаллографической ориентацией графеновых слоев, характерной для идеальной кристаллической решетки графита. Отсутствие периодичности в третьем измерении (в направлении оси c) приводит к принципиальным отличиям дифракционной картины УМ с турбостратной упаковкой от рентгенограммы высокосовершенного кристаллического графита [1-17].

Цель данной работы состояла в повышении достоверности и точности структурных параметров, получаемых методом РСА, с различной ТТО. Поставленная задача требует получения полного спектра дифрактограммы, чтобы определить основные структурные параметры. Единая методология при проведении РСА УВ, включая метод подготовки, в настоящее время отсутствует [10, 14, 15].

МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

Для исследования кристаллической структуры УВ с различной ТТО методом РСА использовали современные ВП и ВМ УВ. УВ получают из исходных ПАН волокон, используя непрерывный технологический процесс, осуществляемый на весьма протяженных технологических линиях, проводя последовательно несколько стадий термообработки: окислительная термостабилизация (180-270 °С), карбонизация (700-1500 °С) и графитация (2200-3000 °С). На стадии формования ПАН волокон предварительно образуется структура, которая в дальнейшем при правильно подобранных режимах окислительной термостабилизации, карбонизации и на стадии графитации определяет окончательное строение УВ [7]. Именно на стадии графитации происходит повышение степени совершенства кристаллической структуры УВ: уменьшение межслоевого расстояния d_{002} и увеличение размеров ОКР при одновременном возрастании степени ориентации графеновых слоев относительно оси волокна, что и

предопределяет высокие значения модуля упругости получаемых УВ. Поэтому исследование влияния ТТО при температурах 900-3200 °С на изменение рентгеноструктурных характеристик актуально для дальнейшего контроля за технологическими процессами.

Значительное влияние на рентгеноструктурные характеристики оказывает пробоподготовка, от нее зависит качество и воспроизводимость результатов измерений. Размол (дробление) позволяет расположить исследуемые УВ под различными углами к источнику излучения для получения дифрактограммы с полным набором рефлексов (рис.1).

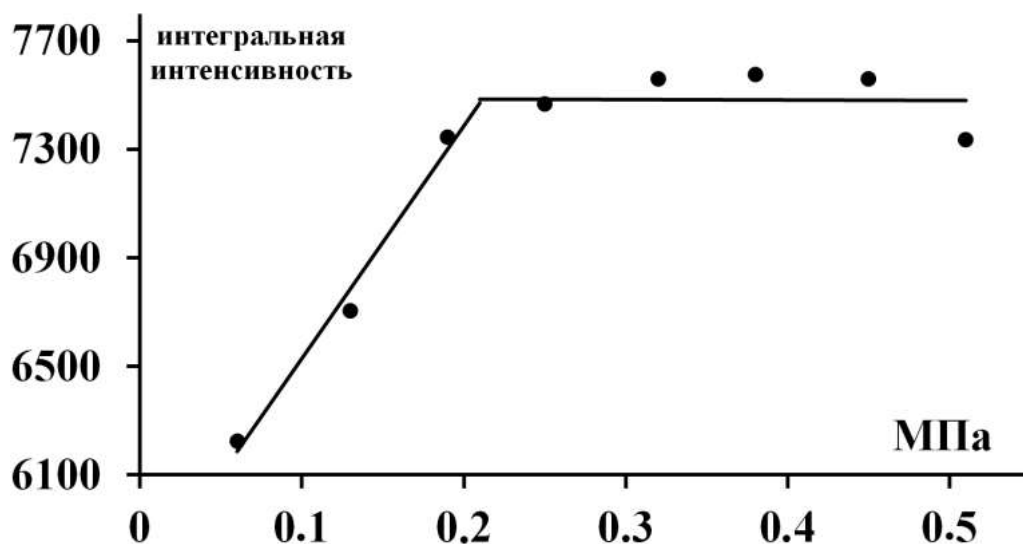
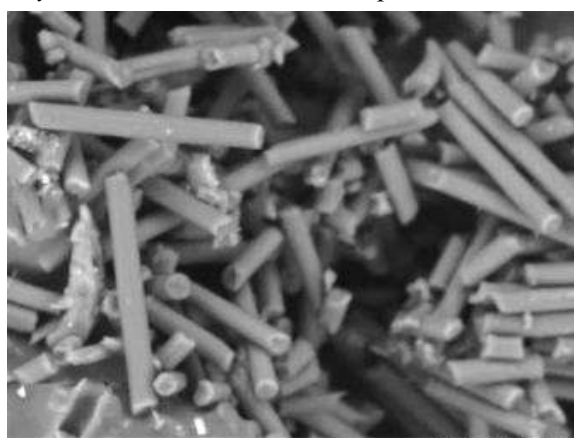
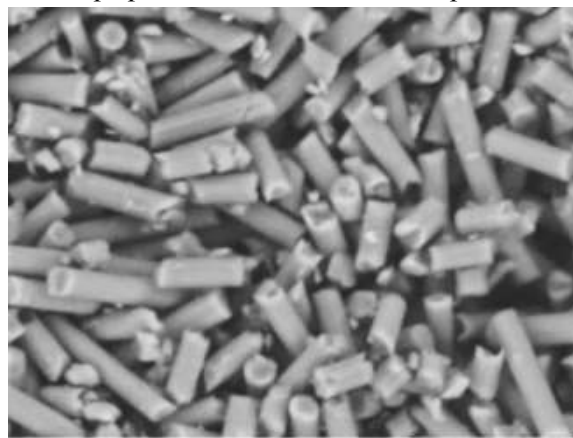


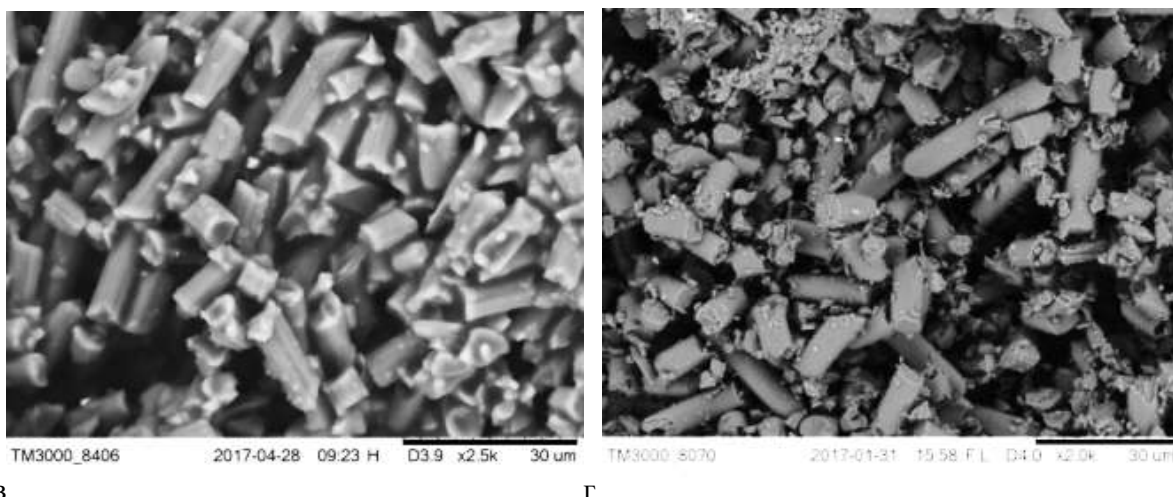
Рисунок 1. Зависимость интегральной интенсивности рефлексов от давления подпрессовки.



а



б



В
Рисунок 2.

Микрофотографии УВ при разной продолжительности измельчения (в мин):
а – 5; б – 15; в – 25; г – 60.

В экспериментальной части для исследований использовали образцы проб УВ массой от 0,6 до 1,0 г. Жгут УВ разрезали на части размером 1-2 мм и измельчали в шаровой мельнице в течение времени, определенного опытным путем. Полученный порошок рассеивали через сита с диаметром ячеек 40 и 50 мкм. Фракция порошка УВ, просеянная через сито с диаметром ячеек 50 мкм и не просеянная через сито с диаметром ячеек 40 мкм имеет обозначение - фракция –50/+40 мкм [9]. Для экономии исследуемого материала скорректирован метод отсева до фракции –50/+20 мкм (рис.2).

Для установки образца в держателе дифрактометра использовали кювету с углублением 0.5 мм и диаметром 10 мм. Порошковый образец УВ насыпали в кювету, смачивали спиртом для уплотнения, затем подпрессовывали при оптимальном давлении 0.2 МПа, найденном экспериментально. Зависимость интегральной интенсивности рефлексов от давления подпрессовки представлена на рис.1. Незначительно выступающую часть образца над поверхностью кюветы срезали, чтобы поверхность образца была параллельна плоскости кюветы [9].



Рисунок 3. Углы установки θ_1 и детектора θ_2 по круговой шкале.

РСА УВ проводили на рентгеновской установке ДИФРЕЙ-401, снабженной острофокусной рентгеновской трубкой с Со-анодом, изогнутым координатно-чувствительным детектором и с одновременной регистрацией дифракционной картины в большом интервале углов. Углы

установки источника θ_1 и детектора θ_2 (рис.3) определяли по круговым шкалам. При этом сумма углов установки равна двойному углу дифракции: $\theta_1 + \theta_2 = 2\theta$. В ходе съемки источник и детектор неподвижны. При съемке предусмотрено вращение образца в горизонтальной плоскости. Дифрактограмма регистрировалась одновременно в интервале углов 2θ , составляющем 55 град.. Передвигая рентгеновскую трубку и детектор в новые положения θ_1 и θ_2 , получали дифрактограмму в интервале углов, превышающем 55 град. Для дифракционных исследований использовали K_α -серию Co-излучения. Для фильтрации K_β -серии непосредственно перед окном детектора был установлен селективно поглощающий β -фильтр (Fe). На источник, рентгеновскую трубку, устанавливали коллимирующее устройство с шириной щели 1 мм. Абсолютная погрешность при измерении угловых положений дифракционных максимумов не превышала ± 0.01 град. Угловой интервал съемки 2θ выбирали так, чтобы исследуемый дифракционный максимум располагался в его центре. Экспозиция съемки углового интервала составляла 500 с. Интервал для съемки УВ выбирали исходя из местоположения рефлексов и их интегральной ширины. Для получения всей дифрактограммы в интервале углов 2θ : 16-107 град. рабочие угловые интервалы установки источника θ_1 и детектора θ_2 составляли 10-25, 15-25, 25-25, 30-30, 35-35, 45-45 и 50-50 град. Затем осуществляли сшивку дифракционных спектров интервалов для получения общего дифракционного спектра дифрактограммы. Перед каждой съемкой происходила калибровка детектора. Калибровка детектора заключается в присвоении номеру канала значения угла 2θ по эталонному калибровочному спектру. В нашем случае использовался аттестованный образец α - Al_2O_3 .

Анализ дифракционных линий и расчет рентгеноструктурных характеристик проводили по программе для рентгеновского анализа поликристаллов, разработанной в МИСиС. Главными характеристиками дифракционной линии являются максимальная интенсивность, интегральная интенсивность, интегральная ширина и полуширина [18].

Межслоевое расстояние d_{002} рассчитывали по положению центра тяжести линии (002) из уравнения Вульфа – Брэгга [6, 19]:

$$d_{002} = \frac{n\lambda}{2 \sin \theta}, \quad (1)$$

где n – порядок отражения; λ – длина волны рентгеновского излучения; θ – угол отражения, определяемый из геометрии съемки.

Подбирая аппроксимирующую функцию к рефлексу (002), с помощью функции псевдо-Фойгта [18,19] для определения истинного физического уширения рефлекса размеры областей когерентного рассеяния L_c вычисляли по формуле Селякова – Шеррера [6, 18-20]

$$L_c = \frac{K\lambda}{\beta \cos \theta}, \quad (2)$$

где β – истинное физическое уширение рефлекса (002); $K = 0.89$ – постоянная, зависящая от формы частиц.

Параметры d_{100} и размеры ОКР L_a определяли по рефлексу (100), предварительно разделяя рефлексы (100) и (004) по программе [18]. Подбирая аппроксимирующую функцию к рефлексу (100) с помощью функции псевдо-Фойгта, для определения истинного физического уширения рефлекса L_a вычисляли по формуле:

$$L_a = \frac{K\lambda}{\beta \cos \theta}, \quad (3)$$

где β – истинное физическое уширение рефлекса; λ – длина волны рентгеновского излучения; θ – угол отражения, определяемый из геометрии съемки; K – постоянная, зависящая от формы частиц, $K = 1.84$ для слоя в виде ромба и 1.77 для дискообразного.

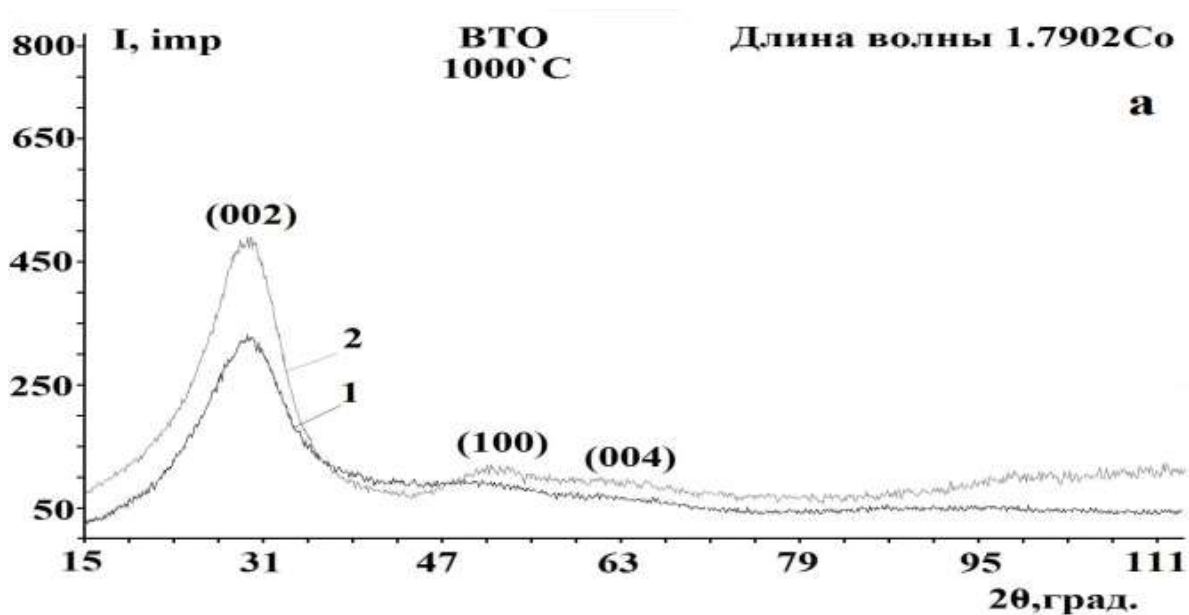
РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

На рис.4 приведены дифрактограммы УВ, прошедших ВТО при разных температурах, для сравнения разрезанных на части размером 1-2 мм и помещенных в кювету хаотичным способом (спектр черного цвета) и порошка волокна (спектр красного цвета).

На рентгенограммах УВ, прошедших ВТО при разных температурах и разрезанных на части размером 1-2-мм, наблюдается только один рефлекс (002). Другие отражения отсутствуют. При расположенных УВ в кювете таким образом, что ось текстуры УВ находится в плоскости X – Y или хаотично уложенных в кювете дискретных УВ размером 1-2 мм в этой же плоскости, на дифрактограмме наблюдается только один рефлекс (002). Другие рефлексы отсутствуют до температуры 2800°C, начиная с которой появляются рефлексы (100) и (004) малой интенсивности.

Дифрактограммы порошка УВ несут бóльшую информацию о структуре волокна, чем дифрактограммы нарезанного УВ, так как помимо рефлекса (002) наблюдаются другие рефлексы (100) и (004), при температуре выше 1910 °C появляется рефлекс (110), а при 3000 °C – рефлекс (112) (рис.4).

Продолжительность измельчения образцов УВ подбирали опытным путем, за основной критерий времени измельчения принимая минимум искажений, вносимых в структуру УВ. Структурные параметры, полученные при обработке рефлекса (002) измельченного УВ по программе [18], приведены в таблицах 1 и 2.



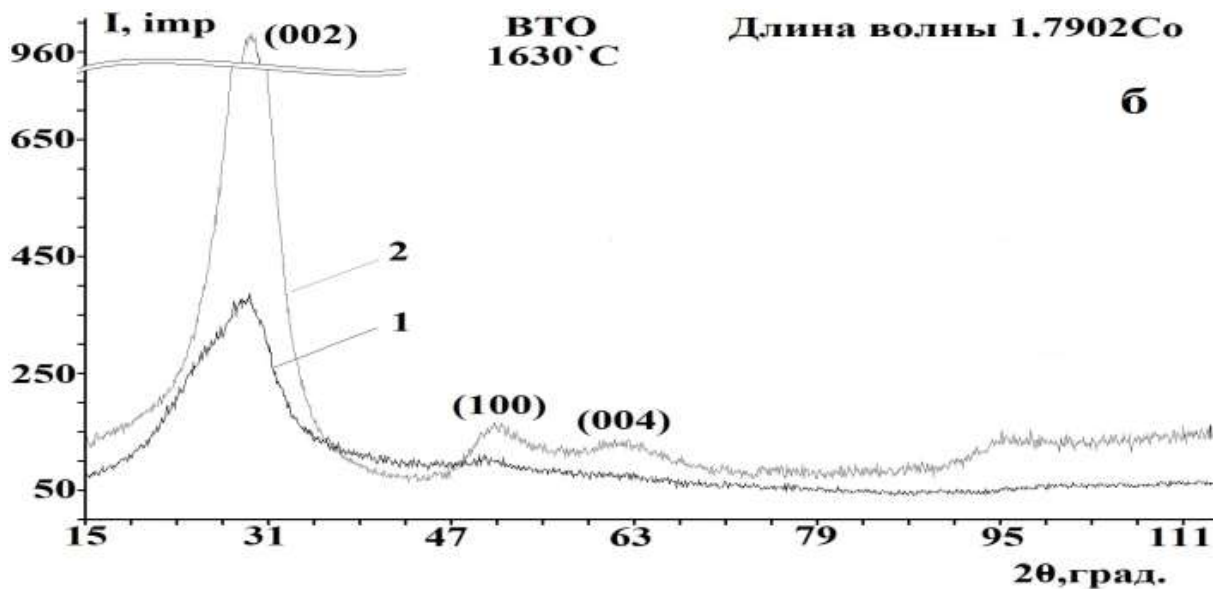


Рисунок 4 (а; б)

Дифрактограммы УВ, прошедших ВТО при разных температурах, для сравнения, дискретных УВ размером 1-2 мм и помещенных в кювету хаотичным способом (спектр 1) и порошка УВ (спектр 2):

а – ВТО 1000 °С; б – ВТО 1630 °С.

Высокопрочные и высокомодульные УВ на микрофотографиях не имеют визуальных различий. На рис. 4 представлены микрофотографии УВ при разной продолжительности измельчения. Изменения фракционного размера УВ в зависимости от продолжительности измельчения на сканирующем электронном микроскопе хорошо различимы. Как следует из данных табл.1, 2 и рис.4, при продолжительности измельчения более 15 мин наблюдается уширение рефлекса (002) за счет присутствия большого количества мелкой фракции УВ. При размоле в течение 5 и 10 мин наблюдается неоднородность по размеру частиц после измельчения и уменьшение воспроизводимости

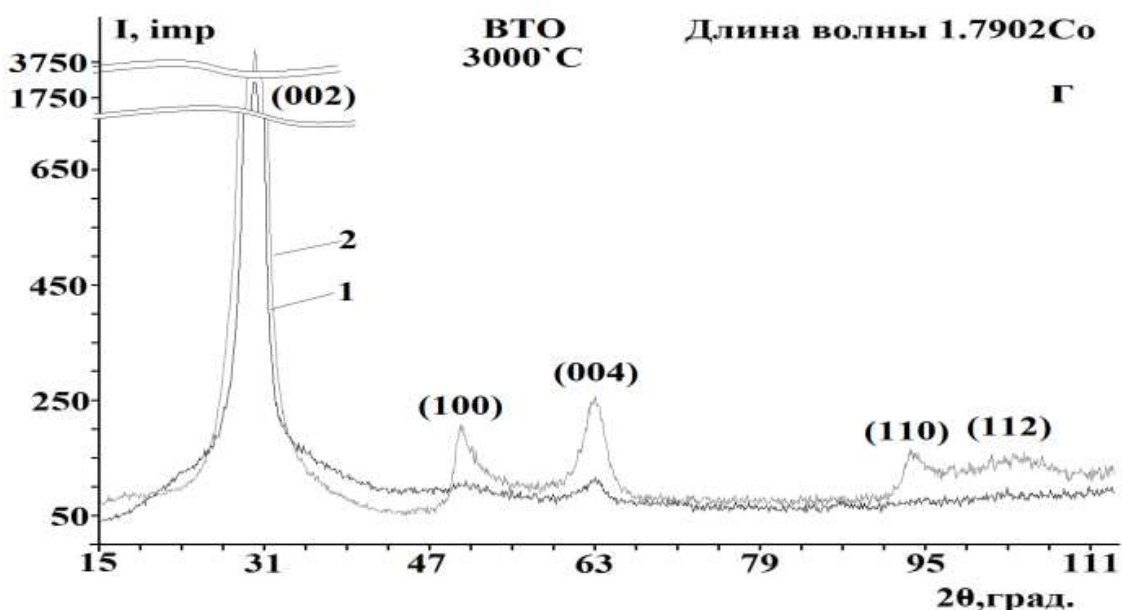
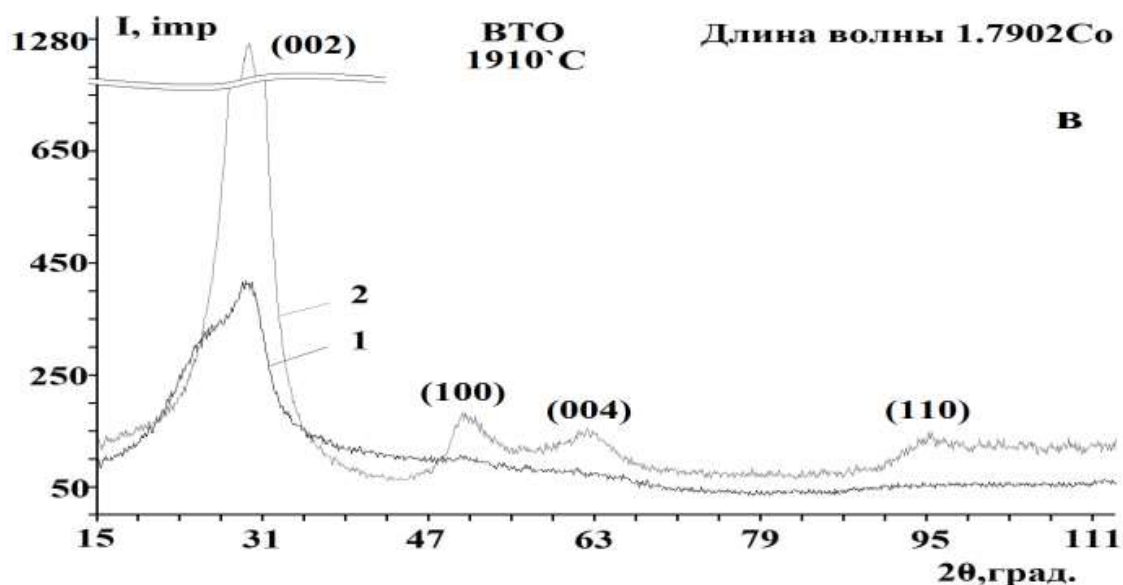


Рисунок 4(в; г).

Дифрактограммы УВ, прошедших ВТО при разных температурах, для сравнения, дискретных УВ размером 1-2 мм и помещенных в кювету хаотичным способом (спектр 1) и порошка УВ (спектр 2):

в – ВТО 1910 °С; г – ВТО 3000 °С.

измерений интегральной интенсивности (рис.5, а). При продолжительности измельчения 15 мин отмечен более однородный размер частиц и лучшая воспроизводимость результатов при измерении структурных характеристик (рис.5, б). Таким образом, наиболее достоверные результаты при измерении структурных характеристик показали образцы УВ, измельченные в течение 15 мин (предпочтительно 12-15) как для высокопрочных, так и для высокомодульных УВ. При этой продолжительности размолы интегральная ширина имеет минимальное значение, а интегральная интенсивность при времени размолы 25 мин значительно выше. Порошок УВ, полученный при наилучшей продолжительности размолы, отсеивали до фракции $-50/+20$ мкм.

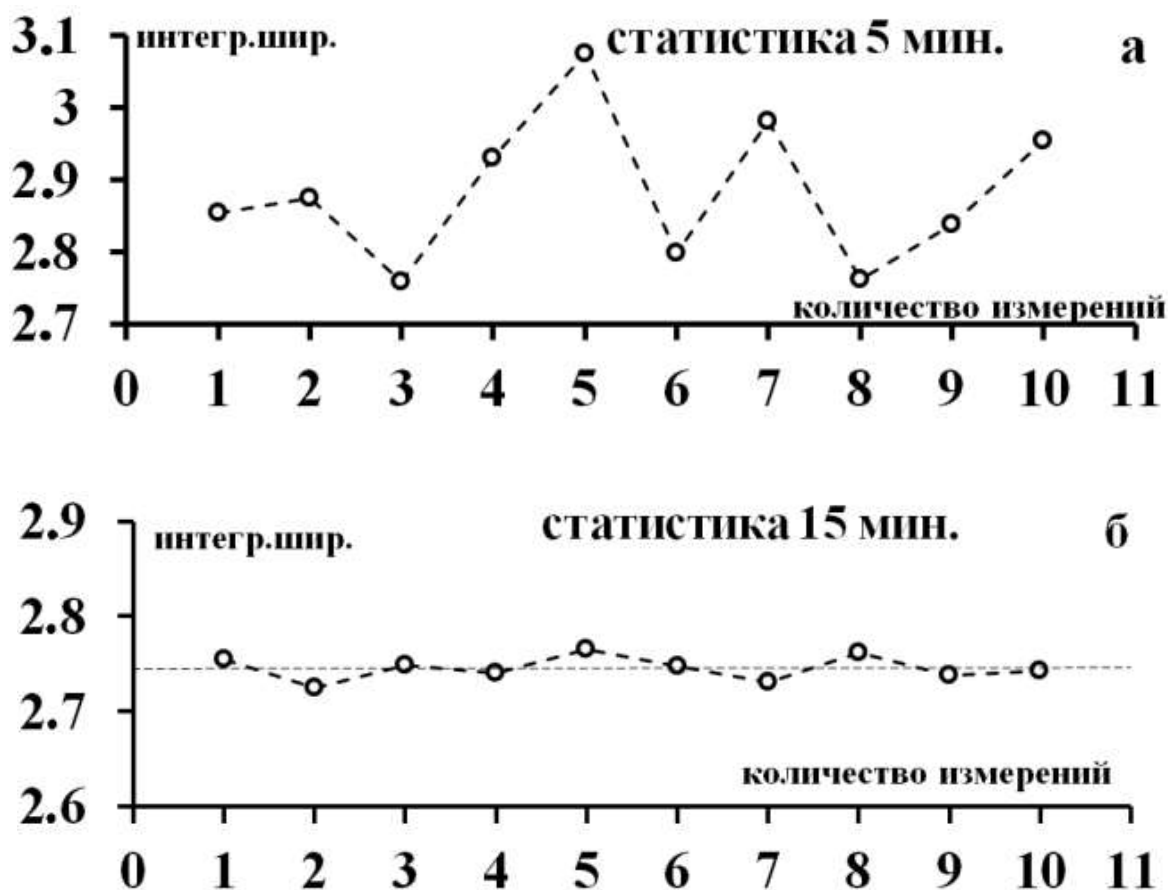


Рисунок 5.

Статистические данные пробоподготовки для порошка УВ, размолотого в течение 5 (а) и 15 (б) мин.

Изменения структурных характеристик d_{002} , d_{100} , d_{110} , L_c и L_a , в зависимости от конечной ТТО (от 1000 до 3000 °С) УВ, приготовленного по методу получения порошка УВ [9], представлены в табл.3.

Из дифрактограмм, приведенных на рис.3, видно, что расчет ОКР L_a по рефлексу (100) возможен при ТТО образцов УВ начиная с 1000 °С, в то время как расчет по рефлексу (110) возможен только начиная с ТТО 1910 °С и выше. При ТТО 3000 °С определяется рефлекс (112).

Изменения структурных характеристик d_{002} , d_{100} , d_{110} , L_c и L_a , в зависимости от конечной ТТО (от 1000 до 3000 °С) представлены в табл. 3, образцы исследованы РСА в виде порошка УВ.

При исследовании УВ с использованием других методов пробоподготовки не удается получить полный набор рефлексов на одной дифрактограмме [15].

Сравнивая результаты рентгеноструктурных параметров из табл.3, 4 и рис.3, видно, что на образцах, полученных размолотом УВ, по сравнению с дискретными УВ размером 1-2 мм, возможно получить больше данных по структурным характеристикам. Из данных, представленных в табл.3, видно снижение межслоевого расстояния d_{002} от 0.363 до 0.344 нм с повышением ТТО, увеличение d_{100} от 0,208 до 0.212 нм, увеличение высоты и диаметра ОКР (L_c и L_a) от 1.5 до 9.7 нм и 2.8-10 нм соответственно, а также увеличение d_{110} от 0.1209 до 0.1223 нм и возрастание L_a , рассчитанное по рефлексу (110), начиная с температуры 1910 °С.

Таблица 1. Структурные параметры высокопрочных УВ, полученные при обработке рефлекса (002) измельченного УВ, в зависимости от продолжения размола.

Продолжительность измельчения*, мин	Интегральная интенсивность, имп-град/с	$d_{ср.}, нм.$	Интегральная ширина, град.	Интенсивность, имп/с	Полуширина, град.
5	7261	0.362	8.053	601	5.283
10	7722	0.360	8.054	639	5.331
15	7064	0.361	7.965	591	5.337
25	5562	0.363	8.016	463	5.369
60	5446	0.364	8.103	448	5.466
90	5309	0.364	8.235	430	5.474
120	5293	0.364	8.271	427	5.503

*ТТО = 1600 °С.

Таблица 2. Структурные параметры высокомодульных УВ, полученные при обработке рефлекса (002) измельченного УВ, в зависимости от продолжительности размола.

Продолжительность измельчения*, мин	Интегральная интенсивность, имп-град/с	$d_{ср.}, нм.$	Интегральная ширина, град.	Интенсивность, имп/с	Полуширина, град.
05	7704	0.344	2.839	1887	1.869
10	7870	0.345	2.887	1817	1.908
15	7565	0.345	2.815	1791	1.861
30	6655	0.345	2.842	1561	1.875
60	5906	0.345	2.971	1325	1.941
90	6030	0.345	2.973	1352	1.941
120	5826	0.345	2.972	1308	1.923

*ТТО = 3000 °С.

Таблица 3. Зависимость структурных характеристик порошка УВ от конечной ТТО, полученных методом РСА.

$t, ^\circ\text{C}$	$d_{002\text{НМ}}$	$d_{100\text{НМ}}$	$d_{110\text{НМ}}$	$d_{112\text{НМ}}$	L_c (002)НМ	L_a (100), НМ	L_a (110), НМ
1000	0.360	0.208	–	–	1.5	2.8	–
1250	0.363	0.208	–	–	1.9	3.2	–
1410	0.362	0.208	–	–	2.0	3.3	–
1630	0.361	0.209	–	–	2.2	3.4	–
1910	0.356	0.210	0.1209	–	2.9	4.9	4.3
2340	0.351	0.210	0.1209	–	4.2	7.1	6.1
2700	0.347	0.211	0.1218	–	4.7	8.4	7.7
3000	0.344	0.212	0.1223	0.1132	9.7	10	9.3

В табл.4 показаны рентгеноструктурные характеристики дискретных УВ размером 1-2 мм, уложенных хаотически в кювету дифрактометра без подпрессовки, в зависимости от конечной ТТО.

Таблица 4. Зависимость структурных характеристик дискретных УВ от конечной ТТО, полученных методом РСА.

$t, ^\circ\text{C}$	$d_{002\text{НМ}}$	$d_{100\text{НМ}}$	$d_{110\text{НМ}}$	$d_{112\text{НМ}}$	L_c (002)НМ	L_a (100)НМ	L_a , (110)НМ
1000	0.352	–	–	–	1.8	–	–
1250	0.352	–	–	–	2.1	–	–
1410	0.351	–	–	–	1.9	–	–
1630	0.351	–	–	–	2.0	–	–
1910	0.348	–	–	–	2.7	–	–
2340	0.346	–	–	–	3.5	–	–
2700	0.345	–	–	–	5.1	–	–
3000	0.345	–	–	–	9.1	–	–

Выводы:

– Предложенная методика пробоподготовки для исследования структурного состояния кристаллической структуры углеродных волокон после различных термических воздействий методом рентгеноструктурного анализа наиболее полно характеризует исследуемый материал, позволяя получить полный спектр во всём диапазоне углов.

– Полученные структурные характеристики кристаллической структуры УВ не противоречат данным других авторов для аналогичных углеродных материалов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Конкин А.А. Углеродные и другие жаростойкие волокнистые материалы. – М.: Химия, 1974. – 376 с.

2. *Morgan P.* Carbon fibers and their composites. – London: Taylor a. Francis. 2005. – P.1166.
3. *Frank E., Steudle L.M. e.a.* // *Angew. Chem. Int. Ed Engl*, 2014. V.53. № 21.– P.5262-5298.
4. *Park S.J.* Carbon fibers. Springer Series in Materials Science.V.210. – Springer Netherlands, 2015.– P.330.
5. *Newcomb B.A.* // *Appl. Sci. a. Manufacturing*. 2016. V.91. Part 1.– P.262-282. 2016. doi: <http://dx.doi.org/10.1016/j.compositesa.2016.10.018>
6. *Соседов В.П.* Свойства конструкционных материалов на основе углерода. Справ. / Под ред. В.П. Соседова. – М.: Металлургия, 1975. – 335с.
7. *Фиалков А.С.* Углерод, межслоевые соединения и композиты на его основе. – М.: Аспект Пресс, 1997. – P.718.
8. Лабораторный практикум «Кристаллография, рентгенография и электронная микроскопия», кафедры рентгенографии и физики металлов МИСиС. / Под ред. Ю.А. Скакова. – М.: 1986.
9. *Bennett S.C., Johnson D.J., Johnson W.* // *J. Materi. Sci.* 1983.V.18. – P.3337-3347.
10. *Бубненко И.А., Самойлов В.М. и др.* Пат. РФ №2685440. 18.04.2019. Бюл. №11.
11. *Вербейц Д.Б., Самойлов В.М. и др.* // *Изв. вузов. Химия и хим. технол.* 2018. Т.61. № 11. – С.10-18. DOI: 10.6060/ivkkt.20186111.17y.
12. *Самойлов В.М., Находнова А.В. и др.* // *Composites&nanostructures*. 2019. V.11. № 2. – P.42.
13. *Самойлов В.М., Вербейц Д.Б. и др.* // *Перспективные материалы*. 2018. № 2. – С.
14. *Фиалков А.С., Кучинская О.Ф. и др.*//*Химия твёрдого топлива* №6 – С.191-194.
15. *Беленков Е.А.* // *Изв. Челябинск.научного центра*. 1999. Вып. 3. – С.26-33.
16. *Liu F., Wang H. e.a.* // *J. Mater. Sci.* 2008.V.43. – P.4316-4322.
17. *Li D., Wang H., Wang X.* // *J. Mater. Sci.* 2007.V.42. – P.4642-4649.
18. *Shelekhov E.V., Sviridova T.A.* // *Metal Sci. a. Heat Treatment*. 2000. V.42. № 8.– P.309-313.
19. *Langford J.I.* // *J. Appl. Cryst.* 1978. V.11. – P.10-14.
20. *Островский В.С.* Основы материаловедения искусственных графитов. – М.: Металлургиздат, 2011. – С.44-49.

Изменение структуры и свойств углеродных волокон при графитации с использованием вытяжки или галогенсодержащей среды.

Вербец Д.Б., Самойлов В.М., Бубненко И.А., Бучнев Л.М.,

Находнова А.В., Н.Н. Степарёва.

Акционерное общество «Научно-исследовательский институт конструкционных материалов на основе графита «НИИГрафит», г. Москва

room20907@rambler.ru

АННОТАЦИЯ

Исследовано влияние различных условий режима графитации углеродных волокон (УВ) на свойства полученных высокомодульных (ВМ) УВ. Проведение графитации с вытяжкой, при температуре 3000°C, оказалось недостаточным условием для получения высоких значений модуля упругости для УВ на основе полиакрилонитрила (ПАН). Показано, что увеличение степени вытяжки, от 1 до 12%, исходного высокопрочного (ВП) УВ при температуре 3000°C не всегда приводит к уменьшению прочности УВ. Установлено, что в случае высокой степени вытяжки прочность не снижается, а рост модуля упругости_зависит от её величины и количества кремния в исходных ВП УВ. При температуре графитации 2500°C с применением галогенсодержащей среды, без использования вытяжки, модуль Юнга значительно увеличивается до 59% без потери прочности.

Исследование кристаллической структуры от условий вытяжки, проводили методами рентгеноструктурного анализа и Рамановской спектроскопии. Показано, что с увеличением степени вытяжки, до 8 %, для УВ «ВМН-4» и до 10,5%, для УВ «Т-700», наблюдается уменьшение межслоевого расстояния d_{002} , рост высоты L_c и диаметра L_a кристаллитов. Методом рамановской спектроскопии было установлено, что параметр I_D/I_G (соотношению интегральных интенсивностей спектральных полос D и G) при этом уменьшается, что также соответствует увеличению степени совершенства кристаллической структуры УВ.

При исследовании кристаллической структуры УВ, полученных с применением галогенсодержащей среды при температуре графитации 2500 °C, на дифрактограмме наблюдается снижение полуширины пика 002, хотя межслоевое расстояние при этом не уменьшается, а на рамановском спектре наблюдается снижение отношения спектральных интенсивностей I_D/I_G , что подтверждает более высокую степень совершенства кристаллической структуры для УВ, прошедших графитацию в галогенсодержащей среде.

Показано изменение величины модуля Юнга в графитированных ВМУВ от содержания кремния в исходных ВПУВ.

ВВЕДЕНИЕ

УВ на основе ПАН, мезофазных пеков и целлюлозы в последние десятилетия являются материалами, определяющими научно-технический прогресс в космической отрасли, авиастроении, ветроэнергетике, водородной энергетике [1-3]. В настоящее время ВП и ВМ УВ нашли широкое применение в автомобилестроении, производстве высококачественного спортивного инвентаря, медицине, строительстве и т.д. [3-5]. Однако дальнейшее расширение областей применения ВМ УВ в значительной степени ограничивается его высокой стоимостью [3-5].

Современные ВМ УВ получают из исходных ПАН-волокон, используя непрерывный технологический процесс, осуществляемый на весьма протяжённых технологических линиях, проводя последовательно несколько стадий термообработки: термостабилизацию (180-270°C), карбонизацию (700-1500°C) и графитацию (2200-3000°C) [1-5]. При этом именно на стадии графитации происходит повышение степени совершенства кристаллической структуры УВ: уменьшение межслоевого расстояния и рост размеров кристаллитов при одновременном увеличении степени ориентации графеновых слоёв относительно оси волокна, что и предопределяет высокие значения модуля упругости получаемых УВ [4-6].

Вместе с тем, именно эта стадия термообработки в значительной степени определяет высокую стоимость получаемого продукта, в частности из-за быстрого износа дорогостоящей графитовой оснастки печей графитации при температурах 2500-3000°C. При этом чрезвычайно актуальным является исследование влияния режимов термомеханической обработки ВП УВ на стадии графитации, с целью оценки возможности повышения производительности существующего оборудования и повышения физико-механических характеристик получаемых ВМ УВ.

Кроме того, с недавнего времени на рынке появился новый класс УВ: высокопрочные высокомодульные (ВПВМ), которые имеют прочность на уровне ВП УВ (от 4,0 до 5,6 ГПа) и в то же время высокие значения модуля Юнга (от 350 до 450 ГПа), характерные для ВМ УВ. В основном УВ такого класса производят крупные производители УВ: «Toray», «Teijin» и «Mitsubishi Chemical Carbon Fiber and Composites». Сведения о сырьё и технология производства, на эту продукцию, не публикуются в общедоступной литературе [7-10].

Целью настоящей работы было изучение возможности повышения физико-механических свойств УВ на стадии графитации, а также изучение кристаллической структуры и физико-механических свойств экспериментальных ВМ и ВПВМ УВ на основе ПАН.

МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

В качестве исходных УВ использовали промышленные образцы УВ: «Т-300», «Т-700» - фирма «Торей» Япония, «TKS-40» - Корея, «Тенах – J» - фирма «Тејјин» Корея, «Aksaca» - Турция, «GSL» – Германия, «ВМН-4» и «УМТ 42-12К-ЕР» – Россия, а также опытный образец «Ровилон-5,0», полученного в АО «НИИГрафит». В отдельных экспериментах образцы «УМТ 42-12К-ЕР» и «Т-700» проходили высокотемпературную термообработку (ВТО) при температуре 2500°C в галогенсодержащей среде. Физико-механические свойства перечисленных ВП УВ представлены в таблице 1 [7-15].

Таблица 1. Физико-механические свойства ВП УВ

Марка ВПУВ	Средний диаметр филамента, мкм	Средняя прочность при разрыве, ГПа	Средний модуль Юнга, ГПа	удлинение ϵ , %	Плотность, г/см ³
ВМН-4	5,1	3,7	378	0,98	1,75
Ровилон-5,0	5,4	5,7	281	2,02	1,74
T-700	6,4	4,9	205	2,65	1,78
T-300	7,0	3,4	230	1,50	1,76
TKS-40	6,1	5,3	265	1,98	1,78
Tenax – J	6,3	5,3	245	2,15	1,73
Aksaca	6,6	5,3	229	2,31	1,79
GSL	5,8	6,1	273	2,26	1,81
UMT 42-12K-EP	6,5	4,9	223	1,65	1,77

Термообработку (графитацию) исходного ВП УВ проводили на экспериментальной линии ЛПУ-1 [16], разработанной в АО «НИИГрафит». Протяжка осуществлялась посредством подающих и принимающих механизмов: подающего шпулярика, приёмно-намоточного устройства, транспортирующих семивальцев. Скорость протяжки регулировалась частотным преобразователем, усилие вытяжки измерялось тензодатчиком. Вытяжка и нагрузка на термообрабатываемый углеродный жгут осуществлялась посредством изменения скоростей подающих и принимающих механизмов, фиксируемая тензодатчиком.

ВТО проводили в модернизированной печи Таммана, смонтированной в охлаждаемом стальном корпусе, в атмосфере инертного газа (аргона). Использовали два вида нагревателя, один для термообработки при температуре 3000°C, комбинированного типа [17], и трубчатый графитовый нагреватель консольного типа специальной конструкции из среднезернистого графита ГМЗ, имеющий общую длину 600 мм, что обеспечивает рабочую зону высокотемпературной зоны нагрева 200 мм, где $\Delta t_{изм.} = \pm 50^{\circ}\text{C}$, обеспечивающий устойчивую работу при температурах до 2600 °C.

Галогенсодержащую среду подавали непосредственно на нагреватель в высокотемпературной зоне, при этом избыточное давление в рабочей зоне печи поддерживали дополнительной продувкой инертного газа (аргона).

Измерения температуры осуществлялось оптическим пирометром ЭОП-66 (при температурах выше 800°C) и вольфрам-ренийевой термопарой (при температурах до 2500°C).

Образцы УВ с 1 по 8 серии были получены при температуре обработки 3000°C в инертной среде (аргона) и скоростях протяжки 20-31 м/ч, что соответствует времени графитации от 20 до 32 секунд [17]. ВТО образцов 1-серии из УВ марки: «ВМН – 4» проходила с вытяжкой от 5 до 8%, образцы 2 и 3 серий из ВП УВ марок «Ровилон – 5,0» и Т-700 с вытяжкой от 1 до 10,5% скоростью транспортировки УВ этих серий составляла 31 м/ч. 8-я серия состояла из ВП УВ «ТСК-40» с вытяжкой 12% и скоростью транспортировки УВ – 20 м/ч. Для уточнения влияния кремния содержащихся в ВП УВ, на физико-механические характеристики, от вытяжки при ВТО, были наработаны образцы с различными значениями ориентационной вытяжки и скорости транспортировки УВ. 4 серия образцов из ВП УВ «GSL», проходившая ВТО со значениями вытяжки от 2 до 5%, 5 серия образцов из УВ «Тенак – J» от 2,8 до 10%, 6 серия образцов из УВ «Аксаса» от 1 до 12%, 7 серия образцов из УВ «Т-300» от 1,7 до 4% (Таблица 3). Скорость транспортировки УВ 4, 5, 6 и 7 серий составляла 31 м/ч, некоторые образцы ВП УВ 6 серии, со значениями вытяжки от 5,5 до 9,4 %, проходили ВТО при скорости транспортировки УВ – 20 м/ч, полученные значения физико-механических свойств графитированных УВ не ниже представленных в таблице 3 [17].

Термообработку в галогенсодержащей среде, при температуре 2500 °С, проходили ВП УВ «Алабуга» УМТ – 42 (9-я серия образцов) и УВ «Т-700» - 10-я серия образцов) скорость транспортировки УВ составляла 31 м/ч. (Таблица 4).

Физико-механические свойства УВ определяли как средние по 25 измерениям значениям прочности и модуля упругости, полученных УВ по стандартным методикам АО «НИИГрафит», в соответствии с ГОСТ 6943.5-79, ГОСТ280008-88. Содержание кремния определяли по ГОСТ 23463-79; МИ 00200851-323-2009.

Рентгенофазовый и рентгеноструктурный анализ высокомолекулярных УВ проводили на рентгеновской установке ДИФРЕЙ – 401 с острофокусной рентгеновской трубкой с кобальтовым (Co) анодом, с изогнутым координатно-чувствительным детектором и с одновременной регистрацией дифракционной картины в большом интервале углов. Для дифракционных исследований используется K_{α} -серия рентгеновского излучения, для фильтрация K_{β} -серии непосредственно перед окном детектора устанавливается селективно поглощающий β – фильтр (Fe). Абсолютная погрешность при измерении угловых положений дифракционных максимумов не превышает $\pm 0,03$ град.

Межслоевое расстояние d_{002} рассчитывали по положению центра тяжести линии (002) из уравнения Вульфа – Брэгга [18, 19]:

$$d_{002} = \frac{n\lambda_p}{2 \sin \vartheta}, \quad (1)$$

где $n = 1$ – порядок отражения;

λ_p – длина волны рентгеновского излучения;

ϑ – угол отражения, определяемый из геометрии съемки.

Высоту кристаллитов L_c рассчитывали по полуширине дифракционных максимумов, используя модифицированную формулу Селякова–Шеррера [18, 19]:

$$L = \frac{A\lambda_p}{\beta \cos \vartheta}, \quad (2)$$

где β – полуширина дифракционного пика (002);

$A=0,89$ – постоянная, зависящая от формы частиц.

Анализ дифракционных линий проводили с помощью программы Diffract АО "Научные приборы" Санкт-Петербург.

Для уменьшения влияния ориентации филаментов на интенсивность дифракционного максимума (002), жгуты УВ предварительно измельчались на агатовой шаровой мельнице «Fritsch» в течение 15 минут. Время измельчения выбиралось таким образом, чтобы уменьшить вариацию интенсивности дифракционного максимума (002) при укладке образца из диспергированного волокна.

Дополнительно, исследование степени совершенства кристаллической структуры и однородности ВМ УВ проводили методом Рамановской спектроскопии. Измерения проводили на поверхности образцов отдельных филаментов УВ.

Спектры комбинационного рассеяния регистрировали в широком спектральном диапазоне 700-3000 см^{-1} с помощью конфокального рамановского микроспектрометра Renishaw inVia Reflex. Микроспектрометр снабжен оптическим микроскопом и охлаждаемым CCD детектором. Мощность лазерного излучения 1 мВт. Возбуждающее излучение твердотельного Nd:YAG-лазера с диодной накачкой имело длину волны 532 нм.

В спектре первого порядка (1000- 2000 см^{-1}) углеродные материалы, в том числе УВ, как правило, показывают две характерные полосы [20-23]. Одна из них - это разрешенная комбинационным рассеянием полоса 1580 см^{-1} , соответствующая идеальной графитовой колебательной моде с симметрией E_{2g} , часто называемая G-модой [20-23]. Полоса G определяется колебаниями атомов углерода в плоскости графеновых слоёв и ассоциируется с атомами углерода в состоянии sp^2 гибридизации. Другая активная полоса комбинационного рассеяния 1360 см^{-1} индуцируется неупорядоченными атомами углерода, соответствует колебаниям решетки с симметрией A_{1g} , называется D-модой [20-23]. Полоса D ассоциируется с атомами углерода в состоянии sp^2 и sp^3 гибридизации, локализующихся в области дефектов и периферии графеновых слоёв [21-23]. Полоса D отсутствует или имеет минимальную интенсивность на базисной плоскости монокристаллического графита и увеличение её интенсивности принято считать результатом увеличения количества неупорядоченного углерода, периферийных атомов на границах кристаллитов и т.д. [21-23].

Согласно результатам многочисленных работ, при размерах кристаллитов более 2 нм [21-23], соотношение интегральных интенсивностей этих полос, параметр I_D/I_G , определяется средними расстояниями между дефектами, и для углеродных материалов на стадии графитации позволяет характеризовать средние размеры L_a из соотношения [20-23]:

$$\frac{I_D}{I_G} = \frac{C(\lambda)}{L_a}, \quad (3)$$

где $C(\lambda)$, постоянная, зависящая от длины волны и энергии лазерного излучения, $C(\lambda=514 \text{ нм})$ примерно равна 4,4 нм [22].

Часто параметр I_D/I_G используют в качестве количественной характеристики степени совершенства кристаллической структуры, достигаемой при графитации углеродных материалов, или величины, аналогичной по смыслу степени графитации, g , определяемой методом рентгеноструктурного анализа [18]. Однако если величина g с ростом степени графитации увеличивается, параметр I_D/I_G , напротив, уменьшается [18, 20-23].

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

На основании данных о температурном профиле нагревателя, комбинированной [17] или консольной конструкции, скорости протяжки определяли скорости нагрева до максимальной температуры и время пребывания УВ в высокотемпературной зоне. Для нагревателя комбинированной конструкции температурная зона (2500-3000⁰С). составляла 190 мм, а для консольной конструкции температурная зона 2500±50⁰С составляла 200 мм, скорость протяжки, при расчёте времени графитации в обоих случаях составляла 31 м/ч (таблица 2).

Таблица 2 - Скорости и время пребывания УВ в высокотемпературной зоне, при использовании комбинированного (3000⁰С) и консольного (2500⁰С) нагревателя при скорости протяжки 31 м/ч.

Нагреватель	Скорость нагрева ⁰ С/с до	Время пребывания в температурной зоне, с
Комбинированный	3000 ⁰ С	2500-3000 ⁰ С
	108	22
Консольный	2500 ⁰ С	2500±50 ⁰ С
	57	23

Таблица 3 Прочностные характеристики УВ после графитации при $T = 3000\text{ }^{\circ}\text{C}$ при различной степени вытяжки.

Исходное УВ полученная серия	Вытяжка при графитации ε %	d, мкм	σ , МПа	E, ГПа	ε %	плотность, г/см ³
ВМН-4 УВ 1	+5,0	5,0	2486,3	482,7	0,52	1,865
	+ 6,5	5,0	3303,3	489,5	0,68	1,874
	+8,0	4,8	3829,0	502,3	0,77	1,886
Ровилон-5 УВ 2	+1,0	5,5	4947,7	401,2	1,25	1,820
	+ 6,5	4,9	4062,4	482,1	0,85	1,880
	+7,3	5,0	4349,2	490,7	0,89	1,901
	+10,5	4,8	3950,1	515,9	0,77	1,920
Т-700 УВ 3	+1,0	6,2	4384,6	305,4	1,56	1,800
	+ 6,5	5,8	5133,0	366,5	1,41	1,862
	+ 9,0	5,5	4947,7	401,2	1,25	-----
	+10,5	5,7	5525,2	434,1	1,28	1,913
GSL УВ 4	+2,0	5,3	5526,4	434,3	1,31	1,928
	+3,8	5,2	5043,8	455,1	1,16	1,935
	+5	5,3	5186,7	474,2	1,16	1,969
Tenax – J УВ 5	+2,8	5,9	5005,4	322,2	1,56	1,806
	+4,7	5,7	5375,5	339,7	1,59	-----
	+8,7	5,8	5383,5	361,5	1,49	1,860
	+10,0	5,6	4999	391,8	1,28	1,885
Aksaca УВ 6	+1,0	6,7	2921,1	293	1,03	1,808
	+5,5	6,0	3801,4	335,8	1,15	1,840
	+9,3	5,8	5066,5	371,9	1,41	1,838
	+11,0	5,9	4938,6	372	1,38	1,838
	+12,0	5,9	5727	366	1,65	1,829
Т-300 УВ 7	+1,7	6,4	2494,2	287,1	0,91	1,770
	+3,5	6,5	2525,7	301,6	0,88	1,800
	+4,0	6	2898,1	305,9	0,99	1,801
TKS-40 УВ 8	+12,0	5,7	5853,1	490,9	1,2	1,923

В таблице 3 представлены результаты определения прочности на разрыв и модуля упругости УВ прошедших ВТО при температуре $3000\text{ }^{\circ}\text{C}$ и с различной степенью вытяжки: отечественных УВ «ВМН-4» и «Ровилон-5» 1 и 2 серии, импортных УВ «Т-700», «GSL», «Tenax – J», «Aksaca», «Т-300», «TKS-40» 3-8 серии соответственно. ВП УВ «TKS-40», 8 серия, по физико-механическим свойствам, а также по содержанию кремния (таблица 5), идентичен с ВП УВ «Т-700», поэтому был выбран режим его графитации с высоким значением вытяжки и с увеличенным временем. Очевидно, что при увеличении степени вытяжки увеличивается модуль упругости и изменяется прочность УВ [24].

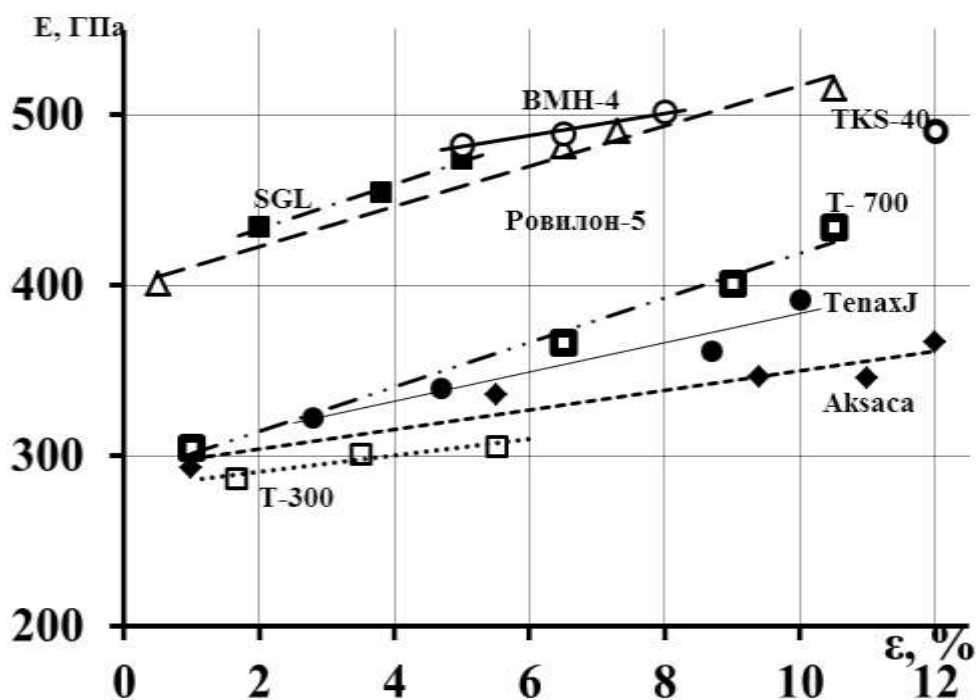


Рисунок 1 Зависимость изменения модуля Юнга от величины вытяжки при графитации, $T=3000\text{ }^{\circ}\text{C}$.

Из данных, приведённых на рисунке 1, видно, что по мере увеличения вытяжки модуль Юнга УВ возрастает. Взаимосвязь между этими параметрами имеет линейный характер, для всех видов исследуемых УВ. Анализируя данные, из таблицы 5, на графике очевидно различим явный разрыв между значениями модуля Юнга полученных, при одинаковом времени графитации, из УВ содержащих кремний менее и более 0,01%.

Однако, как это видно из таблицы 3, с повышением степени вытяжки при графитации, прочность УВ может увеличиваться (УВ 1, УВ 3 и УВ 6), уменьшаться (УВ 2 и УВ 4), или колебаться вокруг некоторого среднего значения (УВ 5 и УВ 7). Однако, даже эти результаты противоречат хорошо известным литературным данным, [1-3,25-28], где указывается на снижение прочностных свойств УВ при графитации в 1,5-2 раза. При этом результаты согласуются с данными [24,29].

Полученные образцы УВ 1 и 3 серии исследованы методом рентгеноструктурного анализа и рамановской спектроскопии. По мере увеличения степени вытяжки, при графитации, на дифрактограммах (см. рис. 2а) наблюдается снижение межплоскостного расстояния d_{002} с 3,475 до 3,447 нм, увеличение высоты кристаллитов L_c , с 7,3 до 9,0 нм, и диаметра кристаллитов L_a , с 8,2 до 13,0 нм. Рамановские спектры (см. рис.2б) показали, что при увеличении вытяжки при графитации от 0 до 8%, для УВ 1серии наблюдается снижение соотношения интенсивности полос (I_D/I_G), с 0,47 до 0,29 соответственно, что также подтверждает совершенствование кристаллической структуры УВ по мере увеличения степени вытяжки. Для УВ 3 серии наблюдается похожая тенденция изменения структурных характеристик от вытяжки, в данной статье эти данные не приводятся.

Авторы работы [30] исследуя графитированные УВ, методом РСА, прошедших ВТО при аналогичных условиях, при воздействии вытяжки и температуре 3000 °С, наблюдали появления

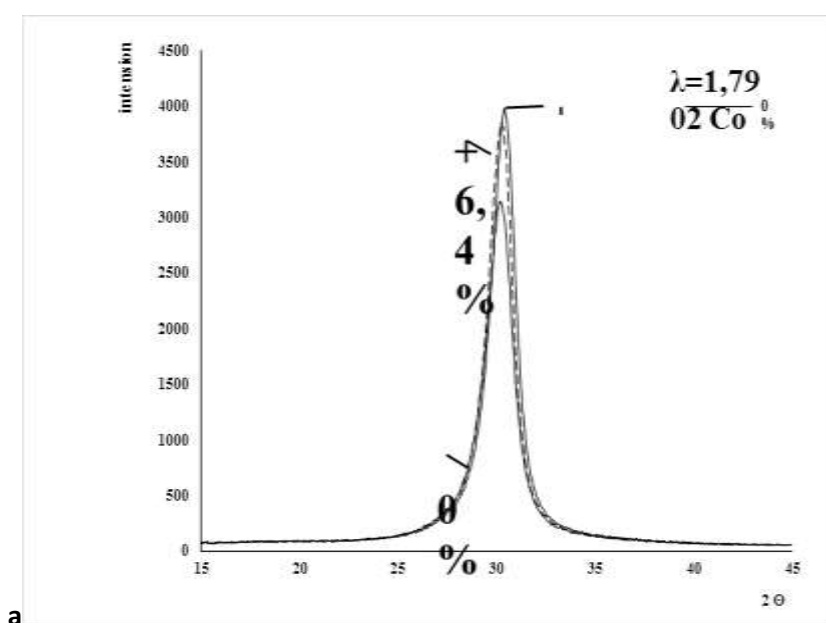
новых структурных составляющих.

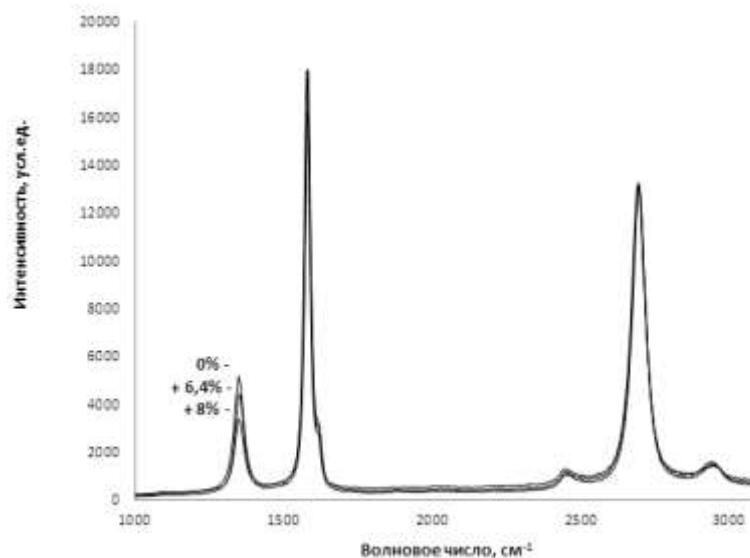
В дополнении к исследованию влияния вытяжки при высоких температурах термообработки УВ, нами было исследовано влияние присутствия галогенов в газовой среде в процессе графитации УВ, без использования вытяжки. Как известно, галогенсодержащие среды широко применяются в технологии получения особоистых искусственных графитов [31]. При этом, кроме удаления примесей, применение галогенсодержащей среды вызывает ускорение процессов графитации и смещает их в область менее высоких температур [31]. Однако в доступной литературе нет сведений о применении подобных технологий при производстве УВ.

Для исследования использовали отечественное УВ марки «Алабуга» (9-я серия образцов) и японское УВ марки «Т-700» (10-я серия образцов). Эксперименты были проведены как в инертной среде (аргона), так и в галогенсодержащей среде.

В то время как у образцов 9 серии УВ, прошедших графитацию в галогенсодержащей среде, прочность практически не изменилась, по сравнению с исходным ВП УВ, на образцах 10 серии отмечено увеличение прочности на 20%, также в сопоставлении с прочностью исходного УВ. Кроме того, значения модуля упругости увеличились более чем на 35% для УВ прошедших графитацию в инертной среде (аргона), и на 59% для УВ прошедших графитацию в галогенсодержащей среде, также в сопоставлении со значениями исходного УВ. Надо отметить, что УВ транспортировалось, через печь, с использованием минимальной нагрузки необходимой для предотвращения провисания УВ.

Из данных таблицы 3 видно, с увеличением значения модуля Юнга – соотношения спектральных полос (I_D/I_G) уменьшается, а соотношения спектральных полос (I_{2D}/I_G) напротив увеличивается, что характеризует процессы совершенствования кристаллической структуры УВ при графитации в галогенсодержащей среде. При этом оба параметра рамановской спектроскопии указывают на более высокую степень совершенства кристаллической структуры для ВПВМ УВ, полученных в галогенсодержащей среде.





6

Рисунок 2 Данные рентгеноструктурного анализа (а) и рамановской спектроскопии (б), для серии УВ 1, полученные под воздействием разной степени вытяжки при графитации.

Дифрактограммы и рамановские спектры, УВ, прошедших графитацию в галогенсодержащей среде и в инертной среде (аргона) приведены на рисунке 3.

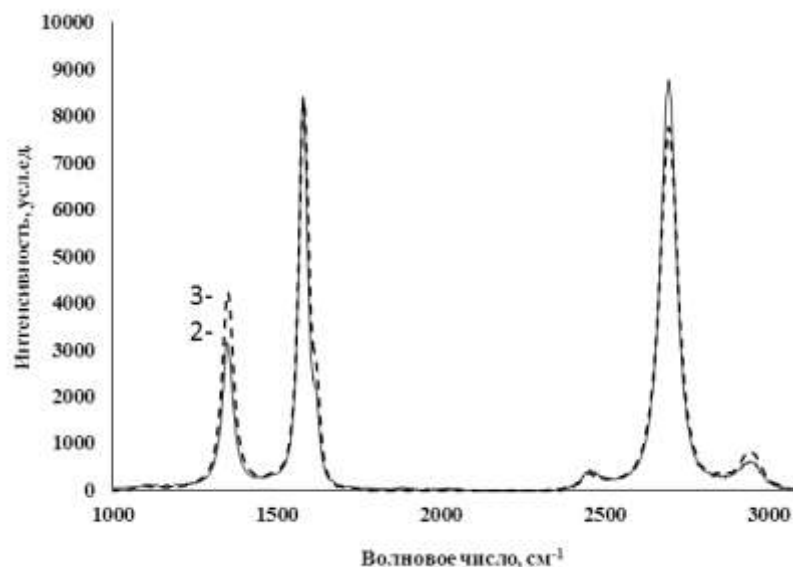
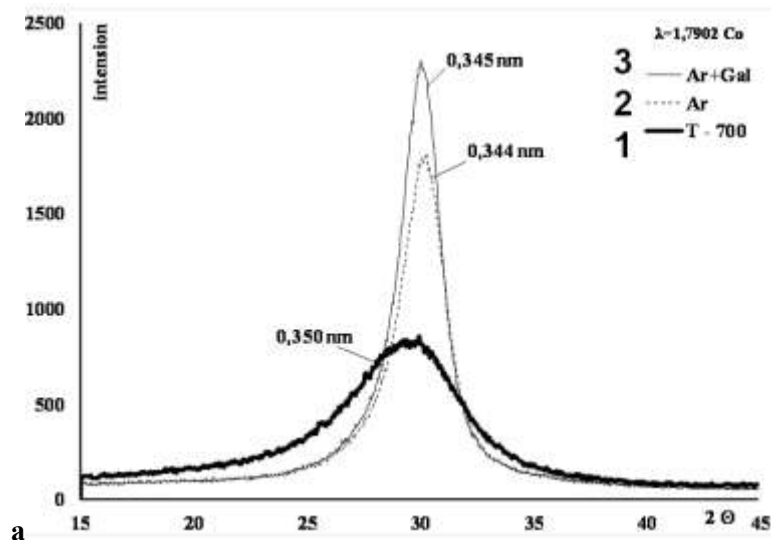
На дифрактограмме, (см.рисунок 3а), исходное УВ (1), прошедшее графитацию в инертной среде (аргона) (2) и в галогенсодержащей среде (3) видно влияние галогенов на процессы совершенствования структуры – снижение полуширины пика 002, хотя межслоевое расстояние при этом не уменьшается.

На рамановском спектре, (см. рисунок 3б), для УВ прошедших графитацию в галогенсодержащей среде наблюдается снижение отношения спектральных интенсивностей I_D/I_G , что подтверждает совершенствование кристаллической структуры.

Таблица 4 Физико-механические характеристики и параметры кристаллической структуры для исходных УВ и УВ после графитации при 2500 °С в различных газовых средах.

УВ	Условия ТТО	σ , МПа	E, ГПа	I_D/I_G , отн.ед.	I_{2D}/I_G , отн.ед.	d_{002} , нм
УВ Алабуга исх.	1500 °С, Ar	4917	223	2,050	-	0,349
УВ Т-700 исх.	1300 °С, N ₂	4900	230	2,301	-	0,350
ВПВМ УВ 9- А	2500 °С, Ar	4447	310	0,528	1,627	0,344
ВПВМ УВ 9	2500 °С, Gal + Ar	5162	358	0,385	1,801	0,344

ВПВМ УВ 10 - А	2500 °C, Ar	5120	314	0,551	1,553	0,344
ВПВМ УВ 10	2500 °C, Gal + Ar	6279	361	0,419	1,737	0,345



б

Рис. 3 Данные рентгеноструктурного анализа (а) и рамановской спектроскопии (б) УВ, прошедшего графитацию в присутствии галогенуглеводородов (3) и в инертной среде аргона (2); (1) – исходное ВПУВ Т-700.

На рисунке 4 представлен график, показывающий соотношение значений модуля Юнга и прочности на разрыв, ведущих мировых производителей УВ на основе ПАН, «Тогау», «Тејјин» и «Mitsubishi Chemical Carbon Fiber and Composites» и экспериментальных образцов УВ типа ВМ и ВПВМ, полученных в данной работе. С увеличением нагрузки, за счёт увеличения степени вытяжки, на графитируемое УВ получено значительное увеличение модуля Юнга (рис. 1) и объёмной плотности графитированных УВ (Таблица 3).

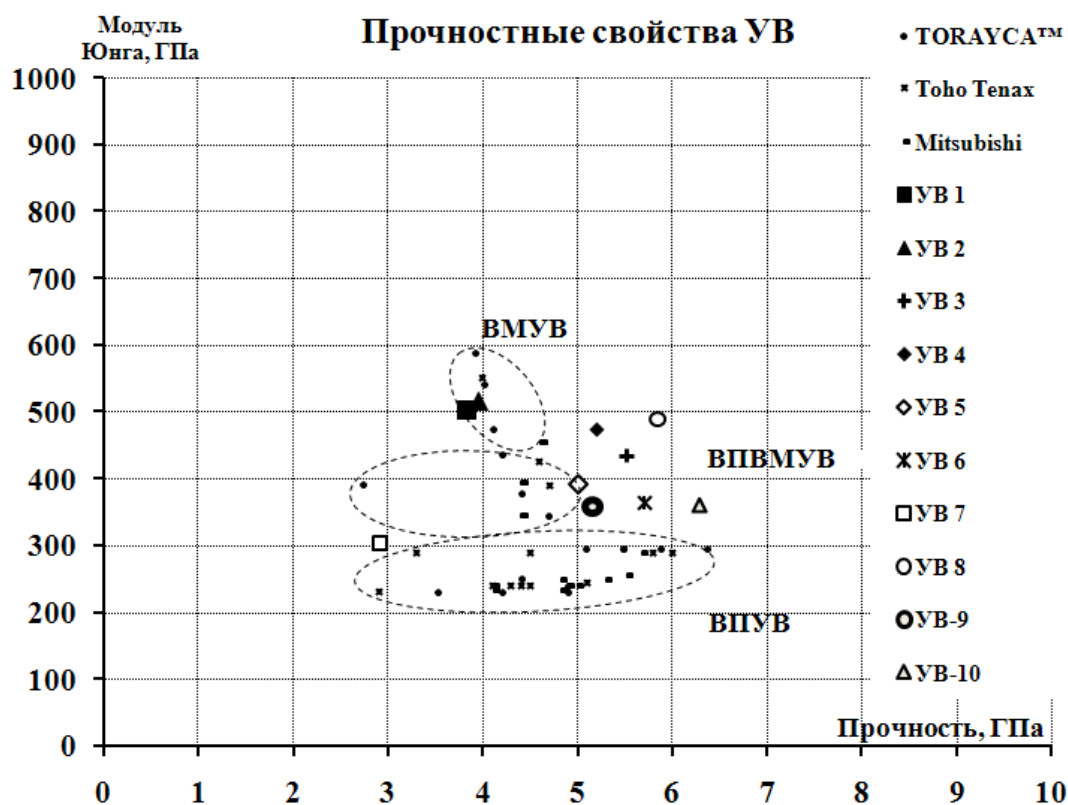


Рисунок 4. Соотношение модуля Юнга от прочности на разрыв для УВ ведущих мировых производителей «Toray», «Teijin», «Mitsubishi Chemical Carbon Fiber and Composites» и лучшие значения экспериментальных образцов УВ всех 10 серий типа ВМ и ВПМ, полученных в данной работе.

Таким образом, на рисунке 4, по сочетанию прочности и модуля упругости, представлены наилучшие экспериментальные образцы УВ 1, 2, 4 и 8-й серий полученные нами при температуре 3000 °С и вытяжке 5-12% в инертной среде (аргона), которые можно отнести к классу сверх ВМ УВ, со значениями модуля Юнга выше 450 ГПа. А УВ 3, 4, 5, 6 и 8-й серий, что очевидно, относятся к классу ВПМ УВ, с прочностью более 5,0 ГПа и модулем Юнга более 350 ГПа. УВ 9 и 10-й серий полученные авторами, при температуре 2500 °С, в галогенсодержащей среде, относятся к классу ВПМ УВ. Не ясно, в какую область можно правильно отнести образцы УВ 4 и 8 серий. На рисунке 4 представлены лучшие значения физико-механических свойств графитированных УВ всех 10 серий, полученных из УВ отечественного и зарубежного производства. Достигнутые прочностные данные на УВ 7 серии соответствуют УВ средней прочности и значений модуля Юнга (рис. 4). По мнению авторов этой статьи, полученные свойства графитированных УВ полученные при дальнейшем увеличении нагрузки при графитации УВ 7 серии (рис. 1, табл. 3) не превысит свойства графитированных УВ 6 серии.

Дополнительно исследовали влияние содержания кремния в исходных ВПУВ на рост модуля Юнга от вытяжки при ВТО (рис. №1, 5 таблица №3). ВП УВ, содержащие кремний, в массовых долях от 0,01% и ниже, графитируются легче, т.е. требуется температура, время обработки и степень вытяжки несколько ниже, чем для ВП УВ, содержащих кремний в массовых долях выше 0,01%. Поэтому режим графитации следует выбирать для ВП УВ в зависимости от содержания в нём кремния.

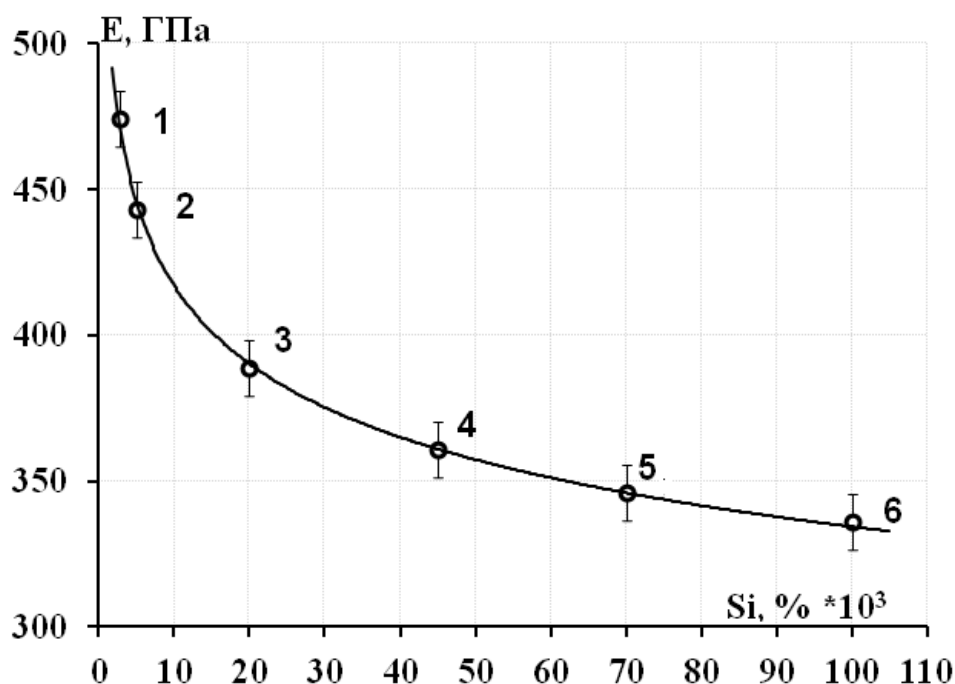


Рисунок 5. Зависимость модуля Юнга, графитированного УВ от содержания кремния в исходном, высокопрочном УВ, полученные при $T=3000\text{ }^{\circ}\text{C}$ и вытяжке $\varepsilon=+6,0\%$.

Значения на кривой рис.5 получены на основании данных рис.1 и таблицы 3, соответствующие маркам высокопрочным УВ: 1 – ВПУВ ВМН-4 и GSL, 2 – ВПУВ Ровилон-5, 3 - ВПУВ Т-700 и TKS-40, 4 - ВПУВ Tenax – J, 5 – ВПУВ «Аксака», 6 – ВПУВ Т-300.

Область доверительного интервала для значения этих точек на рис. 5 соответствует усредненному коэффициенту вариации 9,5%, для значений модуля Юнга – протоколам измерений всех 8 серий графитированных УВ.

Таблица 5. Содержание кремния в высокопрочных УВ различных производителей

Марка УВ	Si, %
SGL	0,0028
ВМН-4	0,003
Ровилон - 5	0,005
Т-700	0,02
TKS- 40	0,026
Tenax - J	0,045
Aksaca	0,07
Т-300	0,1

Asao Oya и Sugio Otani [32] исследовали каталитическую графитацию углерода 22 видами металлов, в том числе и кремния. Термическую обработку проводили при $2600\text{ }^{\circ}\text{C}$ в течение 1 часа и при $3000\text{ }^{\circ}\text{C}$ в течение 10 минут в атмосфере аргона. Авторы статьи считают, что механизм взаимодействия кремния, с углеродом рассмотренный в работе [32], по всей видимости, может быть применим для твёрдых растворов кремния в углероде при концентрации элементов углерод - кремний соответствующий их содержанию в ВПУВ.

Авторы данной работы (статьи) считают, что наличие кремния в УВ может приводить к его химическому взаимодействию с объемом УВ, т.е с углеродом. Взаимодействие с другими гетероатомами присутствующие в ВПУВ, таких как азот содержащийся в количестве не более 6,5 (масс.%) или других элементов, общим содержанием, менее 1 (масс.%) [33], в настоящей работе не

рассматривается.

На основании (по материалам) работы [34], можно предположить, что образование турбостратной структуры углерода, как и в случае с никелем, может происходить в результате диффузии атомов кремния по межкристаллитным границам кристаллитов в УВ и кроме того, возможно внедрение атомов кремния в пространство между графеновыми слоями, в этом случае может наблюдаться гофрирование гексагонов графеновых слоёв. В работе [35] было сделано предположение, что наличие ориентации направления [111] (перпендикулярно) алмазов по отношению к базисной плоскости пирографита [0001] может быть объяснено, тем, что решетка графита в области термодинамической устойчивости алмаза в присутствии металла-катализатора (никеля) преобразуется в решетку алмаза не растворением углерода в расплаве металла, а прямой перестройкой одной решетки в другую. То есть образование sp^3 -гибридизованных атомов углерода при взаимодействии с кремнием может быть обусловлено (вызвано) механизмом близким (или аналогичным) образованию зародышей алмазной фазы. Можно предположить, что аналогичный механизм, без приложения значительных давлений, может иметь место при условии внедрении атомов кремния при высоких температурах в межбазисное пространство графитоподобной структуры УВ. В этом случае возможно образование зародышей карбида кремния кубической модификации, аналогичной решетке алмаза.

Необходимо также отметить, что гетерогенное зародышеобразование карбида кремния возможно как на базисных, так и на призматических плоскостях микрогруппировок углерода в расплаве кремния. В экспериментах по силицированию образцов углеродной основы изготовленной при использовании частиц анизотропного пирографита ранее было показано, что высота карбидного слоя на призматических гранях в 2,7 раза выше по сравнению с базисной плоскостью, т.е. возможно интенсивное карбидобразование непосредственно на границах областей когерентного рассеивания (ОКР) в структуре филаментов УВ.

Механизм каталитического воздействия кремния, находящегося в структуре УВ, зависит от его конечной температуры обработки. При температурах получения ВПУВ (1200 – 1500°C) кремний, вероятно, распределяется по краям кристаллитов связывая их Si-C связями. Частицы кремния малого размера (в данном случае малой концентрации) способствуют образованию турбостратной структуры углерода [34]. При этом на этих типах УВ отмечается высокая прочность (и гибкость) филаментов УВ. Отдельно хочется отметить УВ марки «SGL», где вероятно для этих целей используют другой элемент (или его соединение), который при указанных температурах полностью подвержен термодеструкции и удаляется из тела УВ.

При температуре 2500 °C отмечено снижение концентрации кремния, по отношению к исходному содержанию в ВПУВ, в семь раз, а при температуре выше 2600 °C концентрация кремния в УВ снижается в четырнадцать раз [36]. Рассматривая механизмы при ВТО 3000 °C, при которых SiC полностью подвержен термодеструкции (температура термодеструкции 2820 °C [1]), кремний может воздействовать на структуру углерода и способствует образованию гетерогенно-графитированных участков. Этим, по всей видимости, можно объяснить более низкие значения модуля Юнга в графитированных УВ изначально содержащих кремний более 0,01%, даже при использовании высоких значений ориентационной вытяжки.

В данной работе имеет место наличие очень незначительных концентраций кремния и, по видимому, наблюдаются результаты его влияния на структуру углерода.

Кремний обнаруживается в УВ, при температурах выше 2600 °C, концентрацией не выше 0,005%, на примере исследования УВ марки «Acсаka» [36]. В этом случае возможно создание микро и нанометровых областей разориентации кристаллитов, нарушающих присущую углеродному волокну выраженную осевую ориентацию кристаллитов, что и приводит к снижению модуля [37].

Термодеструкция соединений типа SiC вызывает образование мелких кристаллов карбидной фазы по механизму образования и разложения карбидов, что и показывает не высокие значения модуля Юнга на графитированных УВ, содержащих кремний более 0,01%. Также надо отметить, что по мере наличия препятствий для роста модуля Юнга наблюдаются высокие показатели прочности графитированных УВ. При этом отмечаются, так называемые, «пороговые» значения для модуля Юнга в графитированных УВ, установленные авторами статьи, для некоторых марок исследованных УВ. Так для УВ «Асаса» при значениях модуля Юнга выше 390 ГПа (при содержании кремния в ВПУВ – 0,07%), начинает резко снижаться прочность. У ВПУВ «Тепак – J» это значение составляет около 410 ГПа (при содержании кремния в ВПУВ – 0,045%). А для УВ «Т-700» и «TKS-40» это значение составляет 490 ГПа (при содержании кремния в ВПУВ – 0,02 и 0,026% соответственно) [36].

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Для режима графитации ВП УВ различных марок, импортных и отечественных, была получена зависимость значения модуля Юнга от вытяжки (нагрузки), на жгут УВ, в режиме графитации. На графитированном УВ соответствующие маркам исходных ВП УВ ВМН-4, Ровилон-5, GSL, содержание кремния в которых менее 0,01%, были достигнуты значения модуля Юнга 450 ГПа и выше, что отвечает условиям ТУ «Вулон-450». Применяя в два раза увеличенную нагрузку и увеличенное время графитации на ВП УВ «TKS-40», были получены значения модуля Юнга 490 ГПа, что также соответствует условиям ТУ «Вулон-450». ВП УВ «TKS-40» по элементному составу и исходным физико-механическим характеристикам аналогично ВП УВ «Т-700», поэтому будем считать их идентичными.

Дополнительно, на примере исследованных ВП УВ, подтверждено широко используемое мнение, что прочностные характеристики УВ наследуются морфологически (морфологические изменения).

В результате выполненной работы доказана возможность получения ВМ УВ с модулем упругости 500 ГПа и более, с прочностью от 3 до 5,5 ГПа при температурах графитации 3000⁰С и ориентационной вытяжке 8 – 12% в инертной среде, из ВП УВ отечественного и импортного производства. На конкретном примере показано, что достижение значения модуля Юнга 500 ГПа, для ВП УВ содержащих кремний более 0,01%, требуется значительно увеличить степень вытяжки (нагрузку) и время графитации в режиме ВТО, чем для ВП УВ содержащих кремний менее 0,01%.

Получены опытные образцы ВПВМ УВ из ВП УВ на основе ПАН как отечественного, так и импортного производства с использованием галогенсодержащей атмосферы при температуре графитации 2500⁰С, без использования втяжки.

Отмечено значительное влияние на кристаллическую структуру УВ ориентационной вытяжки в процессе графитации при 3000⁰С, и присутствия галогенов в процессе графитации при 2500⁰С. Положительное влияние галогенсодержащей среды, по нашему мнению, может быть связано как с глубокой очисткой исходного УВ от примесей, так и с интенсификацией процесса графитации и повышением степени совершенства кристаллической структуры УВ при графитации в галогенсодержащей среде.

Впервые в отечественной практике получены зависимости физико-механических свойств графитированных УВ от содержания кремния в используемом УВ, показывающие, что при увеличении содержания кремния рост модуля упругости УВ в результате графитации ограничен, предположительно из-за появления в результате карбидообразования дефектов структуры УВ.

Кремний, присутствующий в УВ способствует «сшивке» между собой кристаллитов углерода находящихся в фибриллах УВ, что препятствует активному увеличению модуля Юнга.

Авторы выражают благодарность Елене Владимировне Бахаевой, Николаю Григорьевичу Бардину и Алексею Анатольевичу Швецову за помощь в выполнении этого исследования.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Конкин А.А «Углеродные и другие жаростойкие волокнистые материалы». - М: Химия, 1974, 376с.
2. Morgan P. Carbon fibers and their composites. Boca Raton: Taylor & Francis, 2005, 1153 p.
3. Park S.-J. Carbon Fibers. Springer Series in Materials Science V. 210, Springer Netherlands, 2015, 330 p.
4. Walsh P.J., in Composites, ASM Handbook, ed. by Miracle D.B., Donaldson S.L. Amsterdam: ASM International, 2001, V. 21.
5. Frank E., Steudle L. M., Ingildeev D., Spörl J. M., Buchmeiser M. R. ChemInform Abstract: Carbon Fibers: Precursor Systems, Processing, Structure, and Properties. Angew Chem. Int. Ed Engl, 2014, V. 53 (21), pp. 5262-5298.
6. Huang X. Fabrication and Properties of Carbon Fibers. Materials 2009, 2, p.2369-2403;
7. Компания «TORAY»: [Электронный ресурс] URL:<http://www.toray.com>.
8. Компания «Teijin Carbon»: [Электронный ресурс] URL:<https://www.teijin-carbon.com>
9. Компания «Mitsubishi Chemical Carbon Fiber and Composites»: [Электронный ресурс]. URL:<http://mccfc.com/pan-fiber>
10. Компания ООО "Алабуга-Волокно": [Электронный ресурс] URL:<http://umatex.com>
11. Жгут углеродный высокопрочный марки «Ровилон – 5,0». Технические условия ТУ 1916 – 027 – 00200851 – 2009.
12. Жгут углеродный марки «ВМН - 4». Технические условия ТУ 1916-122-00200851-2009.
13. Компания «Taekwang Industrial» : [Электронный ресурс] URL:<http://taekwang.co.kr>
14. Компания «SGL Carbon» [Электронный ресурс] URL: <https://www.sglcarbon.com>. www.sglgroup.com
15. Компания «AKSA» [Электронный ресурс] URL:<https://polymer-additives.specialchem.com>.
16. Бучнев Л.М., Вербец Д.Б, Сергеев Д.В., Эйстмонт З.В. «Лабораторная линия получения и исследования углеродных волокон»// патент на изобретение РФ № 2639910.
17. Маянов Е.П., Вербец Д.Б., Бахаева Е.В., Бейлина Н.Ю., Бучнев Л.М., Данилов Е.А., Дворянчиков Ю.М., Леонова Т.В., Проценко А.К., Самойлов В.М. «Способ упрочнения углеродного волокна» // патент на изобретение РФ № 2634450.
18. Жмуриков Е.И., Бубненко И.А., Дремов В.В., Самарин С.И., Покровский А.С., Харьков Д.В. Графит в науке и ядерной технике. Новосибирск: Изд-во СО РАН, 2013. – 163 с.
19. Langford J. I. A rapid method for analysing the breadths of diffraction and spectral lines using the Voigt function. J. Appl. Cryst., 1978, V. 11, pp. 10-14.
20. Tuinstra F., Koenig J. L. Raman Spectrum of Graphite. The Journal of Chemical Physics, 1970, V. 53, pp. 1126 – 1130.
21. Ferrari A. C., Robertson J. Interpretation of Raman spectra of disordered and amorphous carbon. Physical review, 2000, V. 61, №. 20, pp 95-107.
22. Reich S., Thomsen C. Raman spectroscopy of graphite. Phil. Trans. R. Soc. Lond., 2004, V. 362, pp. 2271–2288.

23. Cançado L. G., Takai K., Enoki T., Endo M., Kim Y. A., Mizusaki H., Jorio A., Coelho L. N., Magalhães-Paniago R., Pimenta M. A. General equation for the determination of the crystallite size L_a of nanographite by Raman spectroscopy. *Appl. Phys. Lett.*, 2006, V. 88, pp. 3106-3109.
24. Вербец Д.Б., Бучнев Л.М., Смыслов.А.И., Эйсмонт З.В., Сергеев Д.В. «Изучение влияния ориентационной вытяжки (нагрузки) на стадии графитации на прочностные характеристики УВ на основе ПАН-волокон» // тез. Докл. 9-я Межд. конф. «Углерод: фундаментальные проблемы науки, материаловедение, технология», г.Москва, 5-8 ноября 2014г.
25. Li D., Wang H., Wang X. Effect of microstructure on the modulus of PAN-based carbon fibers during high temperature treatment and hot stretching graphitization. *J Mater Sci*, 2007, v. 42, p. 4642 – 4649.
26. Liu F., Wang H., Xue L., Fan L., Zhu Z. Effect of microstructure on the mechanical properties of PAN-based carbon fibers during high-temperature graphitization. *J Mater Sci*, 2008, v. 43, p. 4316 – 432.
27. В.Я. Варшавский «Углеродные волокна» Москва 2005г.
28. Вербец Д.Б., Бучнев Л.М., Эйсмонт З.В., Сергеев Д.В., Самойлов В.М.«Влияние температуры обработки в диапазоне от 900 до 3200 °С на прочность и модуль упругости углеродных волокон на основе полиакрилонитрила»// Известия высших учебных заведений: «Химия и химическая технология» т.57 вып.5 2014, стр.43-48.
29. Nao Xiao, Yonggen Lu, Weizhe Zhao, Xianying Qin A comparison of the effect of hot stretching on microstructures and properties of polyacrylonitrile and rayon-based carbon fibers. *J Mater Sci* (2014) 49:5017–5029. DOI 10.1007/s10853-014-8206-3.
30. В.А. Тюменцев, А.Г. Фазлитдинова, С.А. Подкопаев. Влияние температуры термомеханической обработки на гетерогенную структуру углеродного волокна. *Журнал технической физики*, 2019, том 89, вып. 12, с.1862-1868, doi: 10.21883/JTF.2019.12.48483.429-18;
31. Авдеенко М.А., Багров Г.Н. //«Физико-химические основы получения чистого графита»//В сб. «Конструкционные графитовые материалы», №1. М.: «Металлургия», 1964, 352с., стр.34.
32. Asao Oya, Sugio Otani // Catalytic graphitization of carbons by various metals *Carbon* 1978 Vol. 17, pp. 131-137.
33. Вербец Д.Б., Бучнев Л.М., Смыслов.А.И., Эйсмонт З.В., Сергеев Д.В. «Изучение влияния ориентационной вытяжки (нагрузки) на стадии графитации на прочностные характеристики УВ на основе ПАН-волокон» // тез. Докл. 9-я Межд. конф. «Углерод: фундаментальные проблемы науки, материаловедение, технология», г. Москва, 5-8 ноября 2014 г.
34. Бубненко И. А. «Разработка специальных графитов для синтеза алмазов и непрерывного литья металлов» Диссертация на соискание ученой степени доктора технических наук. Москва 2009г.
35. Верещагин Л.Ф., Калашников Я.А., Фекличев Е.М. и др. К вопросу о механизме полиморфного превращения графита в алмаз //Дан ССР. – 1965. – Т.162, №5. – С. 1027 – 1029.
36. Вербец Д.Б., Бучнев Л.М., Самойлов В.М., Смыслов. А.И., Эйсмонт З.В., Сергеев Д.В. «Изучение влияния содержания кремния в УВ, на основе ПАН, на рост прочности и модуля Юнга при высокотемпературной обработке режима графитации». // Докл. 10-я Межд. конф. «Углерод: фундаментальные проблемы науки, материаловедение, технология», г.Москва, 2016 г.
37. LiD., LuC., WuG., AnF., FengZ., LiX. Structural heterogeneity and its influence on the tensile fracture of PAN-based carbon fibers. *Royal Society of Chemistry Advances*, 2014, vol. 4, pp. 60648-60651. doi: 10.1039/c4ra08530b.

ИССЛЕДОВАНИЕ СТРУКТУРЫ МИКРОГРУППИРОВОК УГЛЕРОДА В РАСПЛАВАХ НИКЕЛЯ И КРЕМНИЯ

Бубненко И.А.¹, Кошелев Ю.И.¹, Степарева Н.Н.¹, Швецов А.А.¹,
Бардин Н.Г.¹, Полушин Н.И.², Овчинникова М.С.²

¹ - Акционерное общество «Научно-исследовательский институт конструкционных материалов на основе графита «НИИГрафит», г.Москва,

² - ФГАОУ ВО «Национальный исследовательский университет «МИСиС», г. Москва
i.bubnenkov@mail.ru

Аннотация

Возможность гетерогенного зародышеобразования кристаллов (например, алмаза) показана как теоретически, так и косвенным образом обоснована в присутствии переходных металлов, однако прямых доказательств существования микрогруппировок коллоидного размера в никеле и кремнии в настоящее время не существует. На протяжении уже более 50 лет многие научные вопросы, в частности механизм зародышеобразования карбида кремния при силицировании пористых графитов, является дискуссионным и неясным. На примере ПГ 2100 (пироуглерода с температурой обработки 2100 °С) и СУ 1300 (стеклоуглерода с температурой обработки 1300 °С) экспериментально установлено, что в расплаве никеля присутствуют устойчивые углеродные комплексы исходной структуры углерода, которые не подвергаются дальнейшему диспергированию в расплаве и жидкофазной графитации (микрогруппировки углерода размером менее 1 мкм). То есть при взаимодействии углеродных материалов с расплавом никеля происходит не только процесс диспергирования углерода и процесс его дальнейшего атомарного растворения с последующей кристаллизацией из пересыщенного раствора высокосовершенного графита, но и наличие микрогруппировок с исходной структурой углерода.

Наличие микрогруппировок углерода коллоидного размера в расплаве кремния доказано при помощи рентгеноструктурного анализа расплава кремния с использованием стеклоуглерода СУ 1300 в среде аргона.

Дополнительным подтверждением наличия микрогруппировок углерода в расплаве кремния являются результаты экспериментов при взаимодействии СУ 2000 в вакууме при температуре 1450 °С. Результаты рентгеноструктурного анализа СУ2000 свидетельствуют о наличии двух структурных составляющих в данном материале – менее упорядоченной ($d_1 = 0,3754$ нм) и более упорядоченной ($d_2 = 0,3488$ нм). После взаимодействия стеклоуглерода с кремнием параметры углерода мало изменяются: $d_1 = 0,3745$ нм и $d_2 = 0,3488$ нм (углеродная пленка на поверхности капли), $d_1 = 0,3740$ нм и $d_2 = 0,3457$ нм (структура кремния, определенная со шлифа).

Значительное число технологий получения как высокотемпературных, так и сверхтвердых материалов связано с использованием процесса жидкофазного взаимодействия жидких металлов с углеродными материалами, способными растворять углерод.

В процессе получения синтетических алмазов в качестве растворителя-катализатора могут быть использованы Fe, Co, Ni, а также их сплавы с другими металлами. Кремний широко используется при получении силицированных графитов, а также композиционных материалов C – C/SiC (углерод-углеродных карбидо-кремниевых материалов).

Выбор никеля и кремния для экспериментов обусловлен не только областями их применения. При взаимодействии никеля с углеродом на межфазной границе отсутствует карбид никеля (Ni_3C), что значительно упрощает массоперенос углерода в расплав, в результате чего лимитирующей стадией процесса является только процесс взаимодействия (атомарное растворение и переход в расплав микрогруппировок углерода), при этом отсутствует диффузия углерода через слой карбида. При использовании кремния на границе раздела металл – углерод происходит не только переход углерода в расплав, но и процесс диффузии углерода через слой карбида кремния.

Возможность гетерогенного зародышеобразования кристаллов (например, алмаза) показана как теоретически, так и косвенным образом обоснована в присутствии переходных металлов, однако прямых доказательств существования микрогруппировок коллоидного размера в кремнии и никеле в настоящее время не существует. На протяжении уже более 50 лет многие научные вопросы, в частности механизм зародышеобразования карбида кремния при силицировании пористых графитов, является дискуссионным и неясным [1].

В работе [2] исследовали структуры железоуглеродистых расплавов рентгеноструктурными методами. Анализ данных свидетельствовал о наличии двух структур в расплаве или об образовании упорядоченных областей больших размеров, приводящих к уменьшению ширины дифракционных максимумов и к их частичному разделению. Величины кинематической вязкости и энергии активации вязкого течения расплавленного железа изменяется скачком при $1635 \pm 10^\circ\text{C}$ [3]. Это объясняется полиморфным превращением упорядоченных микрогруппировок, причем добавки различных элементов изменяют температуру данного превращения.

Исследования, результаты которых изложены в работе [4] и другие работы Вертмана с сотрудниками растворов углерода (графита) в расплавленных металлах группы железа показали, что в них при концентрации углерода $\geq 1,5$ масс.% наряду с истинным, атомарным раствором наблюдаются и микрогруппировки, состоящие из пакетов графита, которые диспергированы в жидком металле.

Эти микрогруппировки содержат до 10^7 атомов углерода и проявляется в заметных количествах еще до достижения эвтектических концентраций. С повышением количества углерода доля этих образований возрастает и увеличивается их размер. Расплавы такого же типа являются по своим свойствам близким к коллоидным растворам, и поэтому обычные термодинамические расчеты, проведенные с использованием представлений об истинных растворах, и основанные на них выводы не могут быть применены к данным системам. Так, при концентрациях углерода $\geq 2,8$ масс.% углерод в железе не образует истинного раствора, а происходит выделение коллоидных частиц углерода с размером порядка 1 мкм. Графитовые комплексы, учитывая их размеры, следует относить к частицам, представляющим самостоятельную фазу. Они являются кристаллическими образованиями, способными, по-видимому, комплектоваться в зародыши, превосходящие критическую величину [5].

Следует отметить, что все металлы, хорошо смачивающими графит, являются по отношению к нему поверхностно-активными веществами. Контакт твердого тела с такими веществами часто приводит к его разрушению. Это явление тщательно изучалось Ребиндером с сотрудниками, которые показали, что причиной понижения прочности твердого тела в поверхностно-активной среде является уменьшение поверхностной энергии на границе тело-среда

[6]. Поверхностная энергия тела может быть снижена настолько, что термодинамически более устойчивым состоянием становится не конденсированное, а коллоидное, и тело начинает самопроизвольно, в отсутствие внешних напряжений, диспергироваться на частицы, размеры которых для монокристаллов соответствует блокам мозаики, для поликристалла – отдельных зерен, в стеклах – областям макроструктуры. Кинетика такого типа разрушения определяется наличием структурно-ослабленных границ между микрообластями. Разрушение образца на части происходит по сложным, пересекающимся по всем направлениям поверхностям, проходящим по наиболее ослабленным границам. Каждый реальный кристалл, кроме пространственной сетки блоков мозаики, ограниченной слабыми местами, содержит поверхностные дефекты – микротрещины. При самопроизвольном диспергировании активная среда проникает по этим поверхностным трещинам в глубь кристалла, распространяясь затем по границам блоков мозаики.

Ниженко А.В. [7] высказал предположение о влиянии базисных плоскостей графита на поверхностное натяжение расплавов. Микрогруппировки графита, выходящие на поверхность расплава базисной гранью с минимальным поверхностным натяжением (640 мДж/м^2) могут приводить к снижению поверхностного натяжения расплава, имеющего большее поверхностное натяжение. В частности этот вывод можно отнести как к кремнию, так и к никелю. Поверхностное натяжение призматических граней микрогруппировок графита значительно выше, чем базисных. Поэтому возможно предположить, что углеродные материалы со значительным вкладом призматических плоскостей в поверхностное натяжение на границе твердое тело – газ (например, стеклоуглерод) способны, наоборот, увеличивать поверхностное натяжение расплава.

Цель работы заключалась в исследовании структуры расплавов никеля и кремния при взаимодействии с углеродными материалами на границе раздела металл – углеродный материал, а также в центре капли и на поверхности капли. В качестве объектов исследования при взаимодействии с никелем были выбраны мелкозернистый графит МГ – 1 и пироуглерод с температурой обработки $2100 \text{ }^\circ\text{C}$ (ПГ 2100, или пирографит) поскольку ранее было получено, что данные материалы в контакте с никелем интенсивно диспергируются, а также стеклоуглерод СУ 1300, который под действием никеля способен переходить в совершенный графит в результате каталитической графитации. Для исследования взаимодействия с кремнием использованы стеклоуглеродные материалы СУ1300, СУ 2000 и ПГ 2100.

Эксперименты проводили в электровакуумной печи, специально модифицированной для исследования процессов смачивания и растекания. После охлаждения капли с подложкой изготавливали металлографические шлифы на оборудовании фирмы Struers. Рентгеноструктурный анализ проводили на рентгеновском дифрактометре «Дифрей-401» с острофокусной рентгеновской трубкой с кобальтовым анодом, с изогнутым координатно-чувствительным детектором и с одновременной регистрацией дифракционной картины в большом интервале углов. При съемке предусмотрено вращение образца в своей плоскости. Для исследований использовали K_α -серию кобальтового излучения. Также для фильтрации K_β -серии непосредственно перед окном детектора был установлен селективно поглощающий β -фильтр (Fe). На источник, рентгеновскую трубку устанавливали коллимирующее устройство – диафрагму с насадкой, имеющей сквозное отверстие $0,5 \text{ мм}$. Абсолютная погрешность при измерении угловых положений дифракционных максимумов не превышает $\pm 0,01$ градусов. Образцы с никелем исследовали на электронном микроскопе JSM – 6480 LV фирмы «Jeol» (Япония), с кремнием – на микроскопе Phenom ProX фирмы Phenom (Голландия).

Основным показателем, который может экспериментально подтвердить или позволит считать невозможным наличие в расплавах микрогруппировок углерода после охлаждения расплава является существование исходной структуры подложки в расплаве, поскольку при атомарном растворении углерода после перекристаллизации через расплав, как правило, образуется более совершенный графит, чем исходная структура. Кроме того, это может происходить по стадиям, через образование метастабильных структур. Наличие подструктур в углеродном материале ранее было предсказано В.Г. Нагорным [8]. На основании расчетов, основанных на методе атомных потенциалов он показал, что межслоевые расстояния, соответствующие различным трансляционным сдвигам при получении этих структур соответственно равны $d_{G_0} = 0,365$ нм, $d_{G_1} = 0,343$ нм, $d_{G_2} = 0,3354$ нм, $d_{G_3} = 0,334$ нм. Анализ энергетического состояния кристаллической решетки графитоподобных (переходных) структур установил, что устойчивые межслоевые расстояния для выделенных подструктур зависят от диаметра ароматического слоя [9]. В структуре G_0 атомы каждого последующего слоя находятся под атомами предыдущего слоя без смещения. Структура G_1 называется «турбостратной», и, как правило, образуется при температурах, близких к температуре начала трехмерного упорядочения. Структура G_2 является графитовой. Атомы последующего слоя в ней находятся под центрами шестиугольника, образованного атомами предыдущего слоя. Несмотря на то, что межслоевое расстояние в структуре G_3 меньше, чем в G_2 , значительное смещение атомов не дает возможности считать ее графитовой.

Эксперименты по взаимодействию углеродных материалов с никелем проводили в среде аргона при температуре 1500 °С с выдержкой при данной температуре 30 мин.

Результаты рентгеноструктурного анализа каплей никеля на подложках из различных углеродных материалов приведены в таблице 1. При взаимодействии искусственного мелкозернистого графита МГ ОСЧ с никелем внизу капли и в центре присутствуют две структурные составляющие углерода - G_0 и G_2 (в виде высокосовершенного графита). На поверхности капли присутствует пленка, состоящая только из высокосовершенного графита (G_2). В исходном графите структурная составляющая G_0 не обнаружена. Поэтому ее присутствие в нижней и центральной части капли обусловлено тем, что в процессе жидкофазной графитации (перекристаллизации через расплав) первоначально, вероятно, образуется метастабильная форма углерода G_0 (между первым и вторым графеновым слоем отсутствует трансляционный сдвиг), затем эта подструктура переходит в совершенный графит. У границы раздела графит – никель практически сразу наблюдается совершенствование исходной структуры.

Исходная структура пироуглерода ПГ 2100 наблюдается только в нижней части капли. Важно отметить, что в центральной части капли находится высокосовершенный графит в сжатом состоянии. В монографии А.Р. Уббелоде и Ф.А. Льюиса [10] приводится пример того, что графит, кристаллизующийся из расплавленного железа в виде спелевого графита также находится в сжатом состоянии. Пленка на поверхности капли содержит только высокосовершенный графит. При взаимодействии СУ 1300 с никелем в нижней, средней части капли и пленке на поверхности присутствует высокосовершенный графит в сжатом состоянии.

Таблиц 1 – Результаты рентгеноструктурных исследований структуры никелевой капли на подложках из искусственного графита МГ ОСЧ, пироуглерода ПГ 2100, стеклоуглерода СУ 1300

Зона для определения межплоскостного расстояния	Межплоскостное расстояние, d_{002} , нм					
	МГ ОСЧ		ПГ 2100		СУ 1300	
	G_0	G_2	G_1 (турбостратная структура)	G_2	G_0	G_2
Исходная подложка	–	0,3388	0,3431	–	0,3562	–
Низ капли	0,3577	0,3359	0,3424	–	–	0,3352
Центр капли	0,3507	0,3353	–	0,3350	–	0,3350
Пленка на поверхности капли	–	0,3354	–	0,3353	0,3557	0,3350

Интересно отметить, что на поверхности капли присутствует неупорядоченный углерод, практически сходный по структуре с подложкой. Таким образом, на примере ПГ 2100 и СУ 1300 можно предположить, что в расплаве никеля присутствуют устойчивые углеродные комплексы исходной структуры углерода, которые не подвергаются дальнейшему диспергированию в расплаве и жидкофазной графитации. В дальнейшем будем их называть микрогруппировками коллоидного размера (менее 1 мкм). То есть при взаимодействии углеродных материалов с расплавом никеля происходит не только процесс диспергирования углерода и процесс его атомарного растворения с последующей кристаллизацией из пересыщенного раствора высокосовершенного графита, но и наличие микрогруппировок с исходной структурой углерода.

Макроструктура расплава никеля приведена ниже. На рисунке 1 показан низ капли никеля при увеличении $\times 50$. В никеле присутствует высокосовершенный графит различных форм (мелкопластинчатый, в виде дисков и мелких точек). На границе раздела графит – никель отчетливо виден процесс диспергирования в расплав макроструктурных фрагментов графита МГ ОСЧ за счет эффекта Ребиндера (адсорбционного понижения прочности).

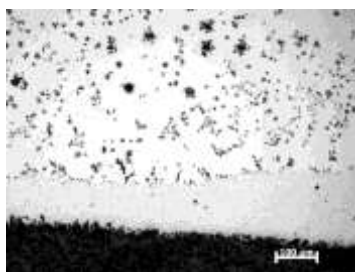
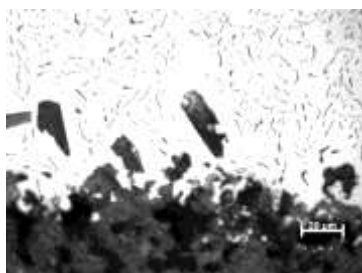


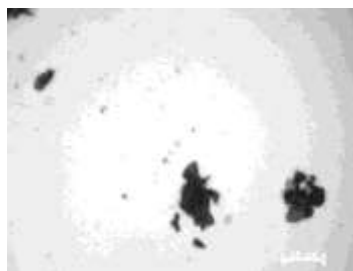
Рисунок 1 – Макроструктура капли никеля при взаимодействии с графитом МГ ОСЧ

На рисунке 2а представлена граница раздела при большем увеличении ($\times 500$). Кроме диспергирования в ряде зон видны фрагменты графитовой структуры размером менее 1 мкм (1000

нм). Это отчетливо видно на рисунке 2б при увеличении x1000. Можно предположить, что более крупные фрагменты способны образовываться из более мелких микрогруппировок.



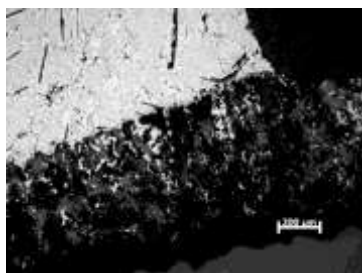
а)



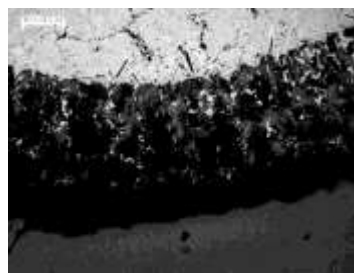
б)

Рисунок 2 – Граница раздела и фрагменты графитовой структуры: а) граница; б) фрагменты графитовой структуры в расплаве никеля

Особенностью взаимодействия СУ1300 с никелем является процесс непосредственного образования высокосоввершенного графита из материала подложки, причем дальнейшее взаимодействие никеля происходит уже с рекрисаллизованным графитом (рисунки 3а, 3б).



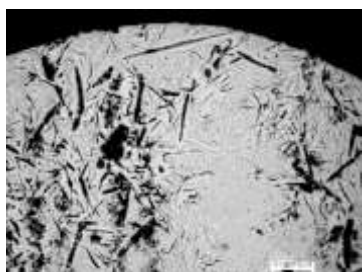
а)



б)

Рисунок 3 – Взаимодействие никеля с СУ 1300: а) край капли; б) центр капли

Для пироуглерода с температурой обработки 2100 °С характерно очень интенсивное диспергирование углерода в расплав без изменения структуры подложки (4а, 4б).



а)



б)

Рисунок 4 - Взаимодействие никеля с ПУ 2100: а – верх капли; б – низ капли

С целью определения концентрации углерода методом энергодисперсионного анализа в различных областях расплава были использованы металлографические шлифы, где в качестве углеродной подложки применяли графит МГ ОСЧ.

На рисунках 5 (а, б) показаны результаты сканирующей электронной микроскопии 2-х различных участков, концентрацию углерода определяли как на подложке, так и на темных и светлых зонах (темная – макрочастица углерода, светлая - раствор углерода в никеле). На рисунках 5 (а, б) показано электронное изображение областей, на которых в отдельных участках была определена концентрация углерода.

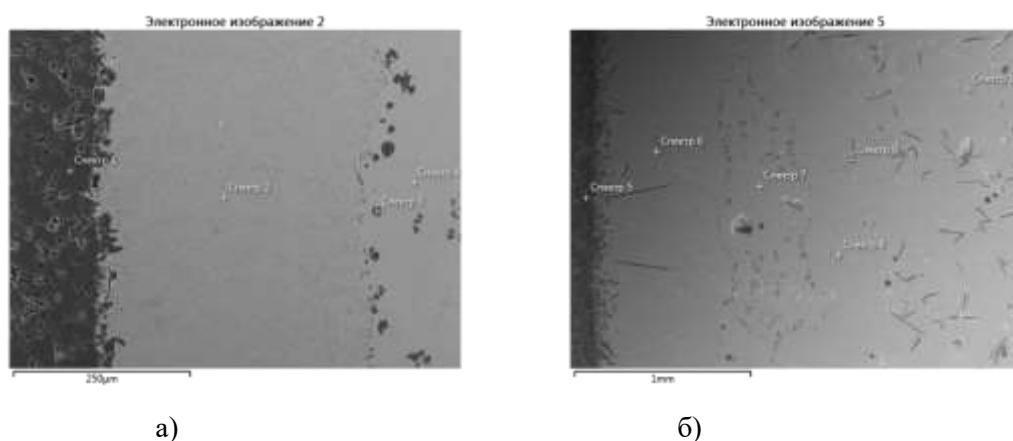


Рисунок 5 – Участки, на которых проведено определение концентрации углерода: а) спектры 1 – 4, б) спектры 5 – 10

На участках шлифа, где визуально не видно углеродных частиц (спектры 7 и 10), содержание углерода составляет 6,1 - 6,2 масс.%, что практически в 2,4 раза превышает равновесную концентрацию (2,6 масс.% при температуре 1500 °С). По всей видимости, это связано с наличием микрогруппировок углерода в расплаве никеля.

Результаты картирования показывают, что никель проникает внутрь подложки из мелкозернистого графита (рисунок 6а, б).

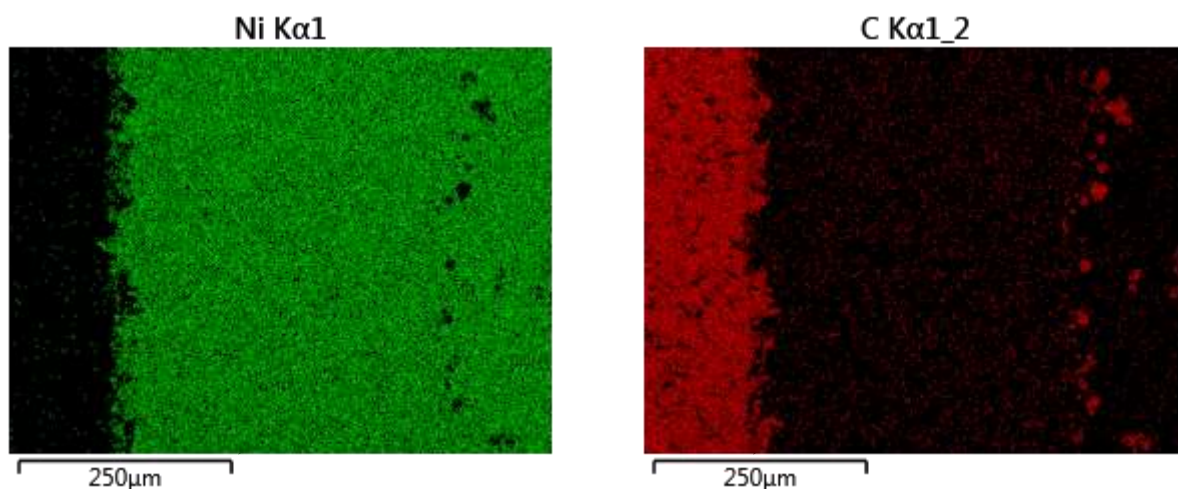


Рисунок 6 – Распределения никеля (а) и углерода (б) в подложке и металле

Кроме того, на многослойной карте энергодисперсионного анализа (рисунок 7) хорошо видно, что внутри крупных частиц рекристаллизованного графита находится никель. Это может быть результатом слияния мелких микрогруппировок углерода и образованием крупных фрагментов, причем никель располагается при этом по границам микрогруппировок. В то же время, возможно предположить, что никель проникает вдоль пачек графеновых слоев.

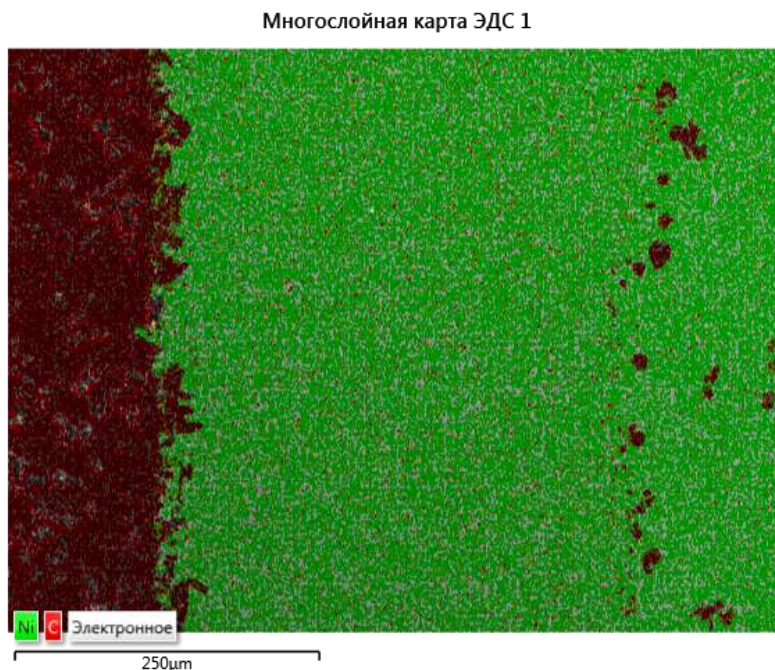


Рисунок 7 – Многослойная карта энергодисперсионного анализа при взаимодействии никеля с мелкозернистым графитом

На другом участке шлифа, полученного при большем увеличении (рисунок 8) при помощи картирования также видно, что в частицах совершенного графита имеется никель, между эвтектоидными пластинчатыми графитовыми частицами находится никель, содержащий углерод (рисунок 9а, 9б)

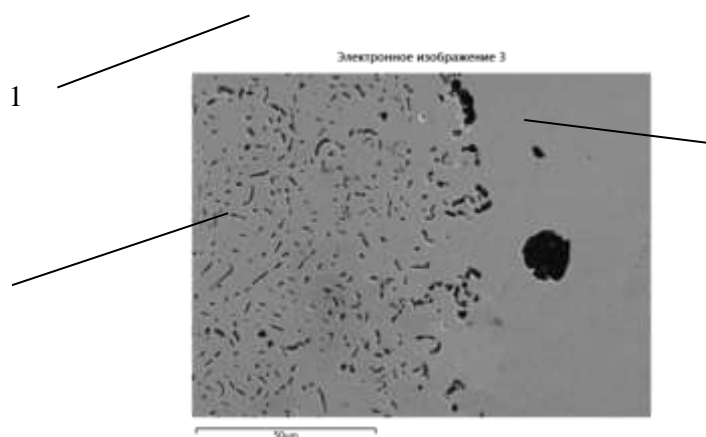


Рисунок 8 – Эвтектоидные графитовые образования (1) и крупные пластинчатые частицы (2) в никеле

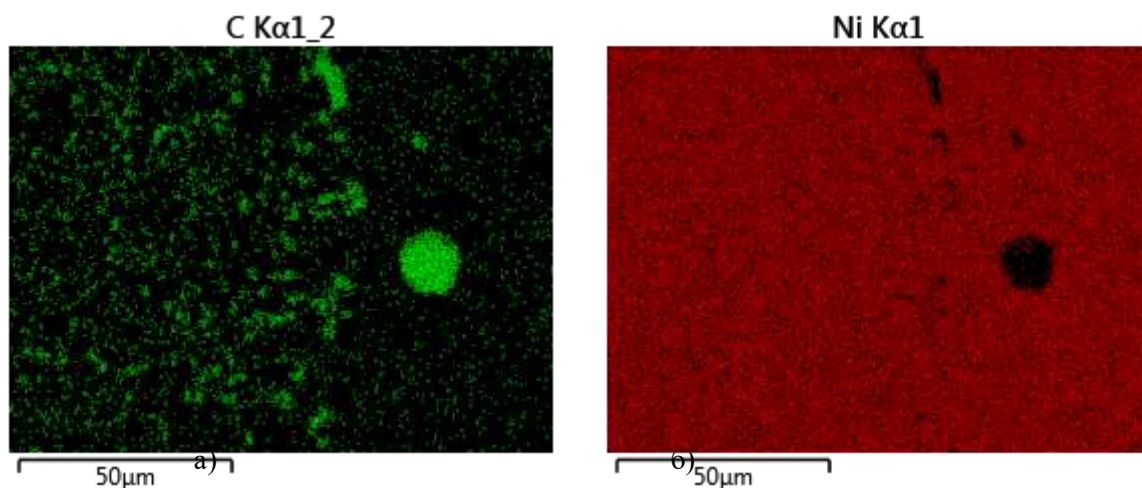


Рисунок 9 – Распределения углерода (а) в никеле и никеля (б) в рекристаллизованном графите

Наличие микрогруппировок углерода коллоидного размера в расплаве кремния доказано при помощи рентгеноструктурного анализа расплава кремния с использованием стеклоуглерода СУ 1300 в среде аргона при температуре контактного плавления кремния (1270 – 1290°C) при различном времени выдержки (рисунок 10а и 10б).

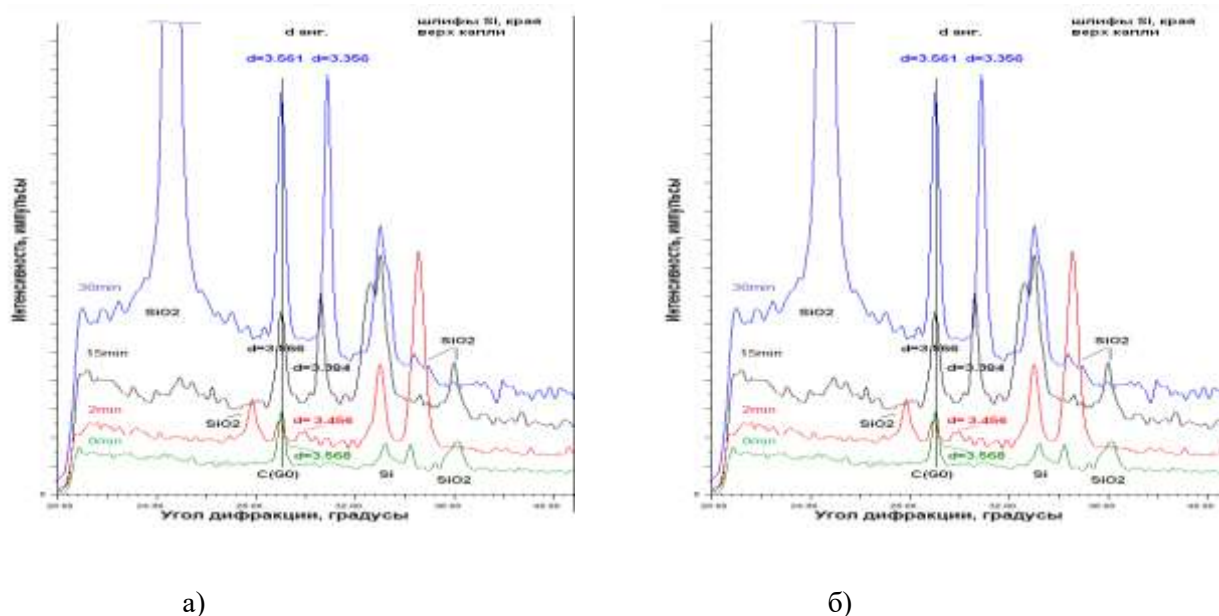


Рисунок 10 - Рентгеновские спектры линии (002) СУ 1300 на поверхности капли (а) и в середине капли (б) при различных временах выдержки от 0 до 30 мин

Установлено, что при времени выдержки 0, 2, 15, 30 минут на поверхности капли кремния присутствует исходная структура СУ 1300 (рисунок 10а). Это дает возможность утверждать, что в расплаве присутствуют микрогруппировки со структурой исходного углеродного материала ($d_{002} = 0,3562$ нм). Кроме того, дополнительно при времени выдержки 2 мин обнаружена структура, близкая к турбостратной ($d_{002} = 0,3456$ нм), при времени выдержки 15 мин – графитовая структура ($d_{002} = 0,3384$ нм), при 30 мин – высокосовершенный графит ($d_{002} = 0,3356$ нм). Появление указанных структур, вероятно, связано с каталитическим действием жидкого кремния на стеклоуглерод.

В середине капли также при всех временах выдержки присутствует структура исходного СУ 1300, однако рекристаллизованный графит наблюдается только при 15 ($d_{002} = 0,3383$ нм) и 30 минутах выдержки ($d_{002} = 0,3409$ нм).

Аналогичная картина наблюдается после взаимодействия кремния с подложкой из СУ2000 в среде аргона при температуре 1280 – 1300°C при различном времени выдержки.

Дополнительным подтверждением наличия микрогруппировок углерода в расплаве кремния являются результаты экспериментов при взаимодействии СУ 2000 в вакууме при температуре 1450 °С. Результаты рентгеноструктурного анализа СУ2000 свидетельствуют о наличии двух структурных составляющих в данном материале – менее упорядоченной ($d_1 = 0,3754$ нм) и более упорядоченной ($d_2 = 0,3488$ нм). После взаимодействия стеклоуглерода с кремнием параметры углерода мало изменяются: $d_1 = 0,3745$ нм и $d_2 = 0,3488$ нм (углеродная пленка на поверхности капли), $d_1 = 0,3740$ нм и $d_2 = 0,3457$ нм (структура кремния со шлифа).

Выводы:

1. Методом рентгеноструктурного анализа при взаимодействии ПГ 2100 и СУ 1300 с расплавом никеля установлено наличие микрогруппировок исходного углерода в никеле;
2. При взаимодействии СУ 1300, СУ 2000 с расплавом кремния показано, что в расплаве существуют микрогруппировки исходного углерода;
3. Установлено, что никель способен проникать внутрь углеродного материала за счет опережающей диффузии атомов на границе раздела углерод-металл.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Wang Y. // Carbon.2004.N.42.P.1833-1839.
2. Вертман А.А. и др. Строение и свойства жидких металлов. М.: Наука.1960.С.162 – 177.
3. Архаров В.И., Белов Б.Ф., Кисунько В.З. и др. //Изв. АН СССР, серия металлы.. 1975. №2. С.176 – 179.
4. Вертман А.А., Самарин А.М., Туровский Б.Д. //Строение и свойства жидких металлов. – М.: Наука. 1960. С.162 – 177.
5. Худокормов Д.Н. Роль примесей в процессе графитизации чугунов. Минск.: Наука и техника. – 1968. – 156 с.

6. Бартенев Г.М., Юдина И.В., Ребиндер П.А. // Коллоидный журнал. – 1958. – т.20. №5. – С.655 – 664.
7. Ниженко В.И. // Сверхтвердые материалы. – 2000. – №6. – С.72.
8. Нагорный В.Г. Некоторые типы дефектов структуры и процесс графитации углерода // Сб. научных трудов НИИГрафит «Конструкционные материалы на основе углерода». – М.: Металлургия. – 1980. – №15. – С.32 – 45.
9. Нагорный В.Г., Шевенкова Н.В. Способ разделения дифракционных линий отражения углеродных материалов на отдельные составляющие // Сб. научных трудов НИИГрафит «Исследования в области углеродных материалов». ». – М.: Металлургия. – 1990. – С.71 – 75.
10. А.Р. Уббеллоде, Ф.А. Льюис. Графит и его кристаллические соединения. – М.: Мир. – 1965. – 256 с.

МЕХАНИЗМ ОБРАЗОВАНИЯ КАРБИДА КРЕМНИЯ ПРИ ЖИДКОФАЗНОМ ВЗАИМОДЕЙСТВИИ КРЕМНИЯ С УГЛЕРОДОМ

Бубненко И.А.¹, Кошелев Ю.И.¹, Степарева Н.Н.¹, Швецов А.А.¹, Бардин Н.Г.¹,
Чеблакова Е.Г.¹, Полушин Н.И.², Овчинникова М.С.²

¹ - Акционерное общество «Научно-исследовательский институт конструкционных материалов
на основе графита «НИИГрафит», г.Москва,

² - ФГАОУ ВО «Национальный исследовательский университет «МИСиС», г. Москва
i.bubnenkov@mail.ru

Аннотация

В процессе изучения взаимодействия кремния с углеродными материалами установлено, что перед границей раздела расплав кремния – углерод происходит опережающая диффузия атомов кремния в твердой фазе углерода за фронтом кристаллизации первого карбидного слоя. Определены основные стадии процесса карбидообразования при жидкофазном силицировании. Показано, что на политипный состав карбидной фазы влияет структура углеродного материала, что практически невозможно при наличии только атомарного растворения углерода в расплаве кремния. Обнаружен осциллирующий характер изменения концентрации углерода в поликристаллическом карбидном слое пироуглерода с температурой получения 2100 °С (ПУ 2100). Это связано с непрерывными процессами растворения макрочастиц пироуглерода в кремнии с образованием ламинарного слоя кремния, насыщенного углеродом, который затрудняет дальнейший переход углерода в расплав; зародышеобразования карбида кремния, в результате чего концентрация углерода в кремнии снижается и в расплав снова начинает диффундировать углерод. Этот процесс многократно повторяется.

В настоящее время широко известны 2 типа высокотемпературных композиционных материала на основе графита и карбида кремния – силицированный графит, а также углерод-углеродные карбидокремниевые материалы (например, в России – «Гравимол», «Карбосил», «Кама», за границей – «Sercarbinox» и другие) [1], где для последних в качестве наполнителя используется углеродное волокно, а в виде матрицы – карбид кремния, полученный в результате процесса взаимодействия углеродной матрицы и частично, филаментов волокна, с жидким кремнием. Среди углерод-керамических конструкционных материалов для исследования и практического применения интерес представляют в основном анизотропные композиционные материалы и графиты с матрицей из карбида кремния. Необходимо отметить, что оптимальное соотношение их физико-механических, химических и теплофизических свойств было установлено именно при изготовлении силицированного графита [2], который до сих пор является авангардом этой серии материалов [1].

Более полное понимание механизма образования карбида кремния при жидкофазном силицировании углеродных материалов имеет не только теоретическое, но и большое практическое значение. Во-первых, образование кристаллов карбида кремния в расплаве кремния приводит к перекрытию пор и прекращению поступления кремния в глубину заготовки. Вследствие этого существует оптимальное соотношение скоростей пропитки и карбидообразования [2], которое определяется многими факторами: температурой, временем, темпом нагрева, скоростью растекания кремния по углероду, скоростью зародышеобразования и роста кристаллов карбида. В свою очередь зародышеобразование и рост кристаллов зависят от

скорости взаимодействия кремния с углеродом, коэффициента диффузии углерода через кремний и карбид кремния и скорости растворения карбида кремния в кремнии.

Во-вторых, образование кристаллов карбида кремния сопровождается интенсивным тепловыделением, которое вызвано тремя экзотермическими тепловыми эффектами – выделением теплоты смачивания при быстром уменьшении величины удельной свободной поверхностной энергии со значений $\sigma_{т-г}$ до минимальных значений $\sigma_{т-ж}$, поскольку межфазная поверхностная энергия может резко уменьшаться при наличии массопереноса или химической реакции на межфазной границе (массоперенос углерода через межфазную границу углерод-кремний, образование карбида кремния на поверхности графита); выделением теплоты растворения при насыщении расплава углеродом – 247 кДж/моль [3]; тепловыделением при образовании карбида кремния – 115 кДж/моль [4].

В-третьих, сильное влияние на процесс карбидообразования может оказывать состав газовой фазы внутри печи и как следствие – на границах раздела: графит – газ, кремний – газ. Кремнийсодержащие компоненты газовой фазы могут реагировать с графитом с образованием SiC при температуре меньшей температуры ликвидуса кремния и изменить свойства поверхности графита [5]. В данной работе было также показано, что при концентрации CO более 5% на поверхности кремния образуется карбид кремния и сильно затрудняется его плавление.

В-четвертых, внутреннее напряжение, которое возникает в ходе пропитки графита жидким кремнием, может приводить к образованию трещин вблизи фронта пропитки, что приводит, в конечном счете, к разрушению графита [6]. Трещины редко возникают на графитах с прочностью на изгиб от 40 до 56 МПа. На графите, имеющем прочность на изгиб 15 МПа, после процесса пропитки наблюдалось полное разрушение.

В-пятых, при увеличении суммарного количества примесей в кремнии и графите от 0,05 до 3 масс.% происходит смещение линии равновесия жидкость-газ на диаграмме состояния $C - SiC$ практически на 300 °С. Так, например, температура, при которой начинается диссоциация карбида кремния с выделением молекул SiC_2 и Si_2C снижается с 1930 – 2030°С до 1630 – 1730°С [1]. Это обусловлено как избирательной адсорбцией на межфазной границе компонентов, имеющих большее сродство к углероду [2] (Fe, Ca, Al, Ti), так и высоким тепловым эффектом образования ферросилиция [7] при растворении кремния в железе (119,4 кДж/моль).

Перед обсуждением существующих гипотез механизма образования карбида кремния при жидкофазном взаимодействии кремния с углеродом необходимо рассмотреть экспериментальные данные и основные выводы, сделанные различными исследователями по результатам взаимодействия расплава кремния с углеродными материалами.

1. Многими авторами было показано, что образование поликристаллического слоя SiC происходит непосредственно при контакте реагентов, причем его рост на начальном этапе (как правило, при времени контакта 15 – 20 минут) может быть хорошо описан выражением $l \sim \tau^n$, (где функция с показателем степени $n = 1/2$ встречается чаще, а с $n = 1/4$ - более редко), а затем либо функцией $l \sim \tau^{1/4}$, либо толщина слоя от времени изменяется очень незначительно [2,8,9,10,11].

Из экспериментальных данных, приведенных в таблице 1, следует, что толщина слоя SiC при приблизительно одинаковой температуре и времени выдержки при силицировании может значительно отличаться для различных углеродных материалов. В частности, с увеличением степени совершенства кристаллической структуры углеродного материала в определенном диапазоне его реакционная способность по отношению к кремнию, характеризуемая толщиной карбидного слоя, возрастает. Кроме того, быстрое увеличение толщины слоя на стеклоуглероде свидетельствует о превалировании не диффузионной стадии его роста, по крайней мере, в первые минуты взаимодействия углеродного материала с расплавом кремния.

Таблица 1 – Влияние температуры, времени выдержки и вида углеродного материала на толщину слоя SiC

Автор	Толщина слоя SiC , мкм	Температура, °C	Выдержка, мин	Углеродный материал
Р. Войтович [10]	16±4	1430	20	Графит (Росо)
К. Млунгван [12]	6,5	1450	20	Компактированный материал на основе порошков алмаза
Х. Жоу [11]	4,5/10/10,5	1430	10/20/180	Стеклоуглерод
В.Хиллиг [13]	0,3/0,6	1500	5	Низко/высоко-модульное волокно

2. Температура силицирования позволяет значительно увеличить толщину карбидного слоя особенно в первые секунды или несколько минут процесса силицирования [2, 14].

3. Многие авторы отмечают образование не монослоя SiC на границе $Si - C$, а комбинированного двойного слоя, который состоит из двух отдельных слоев. Первый слой SiC толщиной в несколько десятков (сотен) нанометров (как правило, от 40 до 200 нм) находится между углеродным материалом и слоем SiC с большей высотой [10,15].

Второй слой SiC высотой в несколько микрон (как правило, от 1 до 20 мкм) располагается между более тонким слоем и кремнием. Авторами работы [10] по концентрационным кривым распределения кремния в переходной зоне $Si-SiC-C$ было показано, что второй слой более плотный по сравнению с первым, поскольку отношение концентраций Si во втором слое относительно первого составляет 0,88. Это означает, что первый слой не является полностью однородным, а состоит из отдельных кристаллов SiC , разделенных между собой прослойками кремния.

Необходимо подчеркнуть, что некоторые авторы не устанавливают четкой границы между двумя слоями, но отмечают бимодальное распределение размеров кристаллов карбидной фазы, которые отличаются более, чем на порядок [16,17].

Другой важной особенностью многих работ является то, что при увеличении температуры силицирования выше (1550 – 1600°C) различие между этими слоями не наблюдается и карбидный слой становится однородным.

Из приведенных выше результатов следует, что, возможно, механизмы образования этих двух слоев различны, поскольку в противном случае распределение размеров кристаллов SiC не было бы бимодальным. С увеличением температуры, вероятно, происходит растворение более тонкого слоя SiC с его последующей кристаллизацией (то есть рекристаллизацией), способствующей увеличению ширины второго слоя.

Рассмотрим более подробно существующие гипотезы механизмы образования карбида кремния. Механизм образования карбида кремния в результате взаимодействия жидкого кремния с углеродом, в основном, изучали эмпирически, что привело к различным результатам [2,18,19,11,20,21,22]. Основные работы, посвященные данному вопросу, в зависимости от точки зрения авторов, можно разделить на 3 группы:

лимитирующим фактором процесса образования SiC является диффузия атомов углерода (и кремния) через слой SiC ;

- механизм растворения-осаждения, то есть кристаллизация SiC из пересыщенного углеродом расплава кремния;

- комбинированный механизм, включающий гетерогенное зародышеобразование кристаллов карбида кремния в твердой фазе углерода из паров кремния и атомов углерода твердой подложки, образование нанозерен карбида, диффузию углерода через карбидный слой и рекристаллизацию наноразмерных частиц SiC .

Диффузионный механизм образования карбида кремния

Э. Фитцер [18] и Дж. Ли [23] предлагают двухстадийный механизм образования карбидного слоя. Первоначально происходит гетерогенное зародышеобразование SiC , что приводит к возникновению непрерывного поликристаллического слоя SiC . Дальнейший рост карбидной фазы определяется диффузией реагентов (кремния и углерода) через SiC . Согласно Дж. Ли [23] растворение углерода в жидком кремнии происходит постоянно, приводя к образованию кластеров $Si - C$, которые избирательно адсорбируются на поверхности жидкость – твердое тело. После насыщения адсорбционного слоя кластерами $Si - C$, образуется двухмерный непрерывный слой за счет гетерогенного зародышеобразования и роста кристаллов. Образование первичного слоя происходит быстро, и дальнейший его рост осуществляется за счет диффузии углерода и кремния через слой SiC . Э. Фитцер приводит параболическое уравнение роста слоя SiC , зависящее от коэффициентов диффузии углерода и кремния.

Исследование процесса диффузии углерода и кремния в поликристаллическом $\beta-SiC$, были проведены М. Хоном [24,25]. Согласно его данным, коэффициент самодиффузии углерода в кристаллической решетке в 50 – 100 раз выше, чем у кремния, поэтому рост слоя SiC происходит преимущественно за счет **миграции углерода через карбид кремния** с дальнейшим протеканием реакции карбидообразования на поверхности $SiC - Si$. Такого же мнения придерживается и автор работы [9], гипотезу которого целесообразно рассмотреть подробнее. Модель роста карбидного слоя по его мнению заключается в том, что атом кремния способен

передать один электрон карбидному слою, в то же время атом углерода принимает один электрон, образуя ион C^- .

Далее происходит движение отрицательного иона углерода через слой SiC по вакансионному механизму. В соответствии с выведенным автором уравнением, толщина карбидного слоя пропорциональна $\tau^{1/4}$. Однако, расчетные результаты данной работы в 4 раза отличаются от экспериментальных данных.

Основным недостатком данного механизма является его неспособность объяснить следующие экспериментальные результаты: быстрый рост слоя SiC в первые секунды (минуты) взаимодействия углеродного материала с расплавом кремния; образование второго слоя SiC или отдельных крупных кристаллов карбида кремния (размером 1 – 20 мкм) непосредственно в Si . Например, в работе [10] было показано, что теоретический расчет толщины слоя SiC с использованием коэффициента межзеренной диффузии углерода дает заниженное значение по сравнению с экспериментальными результатами, полученными этими же авторами.

Механизм растворения-осаждения

Авторы работ [26,20] предполагают механизм роста карбидного слоя, при котором сначала происходит экзотермическая реакция ($\Delta H = - 247$ кДж/моль) растворения углерода в жидком кремнии, затем кристаллизация $\beta-SiC$ из пересыщенного раствора углерода в жидком кремнии, которая сопровождается также выделением тепла ($\Delta H = - 115$ кДж/моль). Протекание экзотермических реакций приводит к локальному разогреву в местах растворения углерода и осаждения карбида кремния, что вызывает дальнейшее увеличение растворимости углерода в кремнии. Температурный градиент в кремнии вызывает быструю локальную диффузию углерода в более холодные области расплава, где и происходит кристаллизация и осаждение карбида кремния. Авторы работы [15] делают вывод, что рост слоя $\beta-SiC$ на стеклоуглероде и поликристаллическом графите проходит по одинаковому механизму. На основании независимости толщины карбидного слоя от времени и появления частиц SiC вне зоны реакции авторы считают, что полученные экспериментальные результаты находятся в противоречии с предположением о диффузионном механизме роста слоя SiC . Таким образом, высказано предположение о том, что рост карбидного слоя осуществляется по механизму растворения – осаждения, причем растрескивание слоя SiC вносит дополнение в данный механизм.

Основным недостатком данного механизма является его неспособность объяснить зависимость кинетики роста карбидного слоя от структуры углеродного материала. Согласно данному механизму непосредственно перед кристаллизацией SiC происходит атомарное растворение углеродного материала, при этом кинетика роста карбидного слоя не должна зависеть от структуры материала, а будет в основном зависеть от его плотности (поток атомов углерода через единицу поверхности должен зависеть от плотности углеродного материала), что противоречит экспериментальным данным, представленным в таблице 1. Во-первых, максимальное различие в толщине карбидного слоя для искусственного графита и низкомодульного волокна достигает 50 раз при относительно близких значениях плотности, во-вторых, для четырех видов углеродных материалов имеет место значительное различие данного параметра.

Комбинированный механизм образования карбидного слоя

В работе [27] был предложен многостадийный (комбинированный) механизм карбидообразования на основе исследования взаимодействия с кремнием карбонизованного пористого биоуглерода. Для установления основных стадий процесса взаимодействия углеродного материала с расплавом кремния образцы силицировали как в парах кремния, так и методом жидкофазной пропитки. Кремний поступал на образец по углеродному войлоку и образцы остывали вместе с печью, то есть закалки образцов не проводили. Авторы работы при данной схеме эксперимента выявили следующие стадии процесса. Непосредственно перед началом жидкофазной пропитки пары кремния проникают вглубь углеродного материала, и происходит гетерогенное зародышеобразование наноразмерных зерен SiC на углеродной поверхности ($t < 1410$ °C). Необходимо отметить, что твердофазное взаимодействие кремния с углеродом начинается при температурах около 900 °C практически без участия паров кремния. Авторы не указывают, каким образом протекает процесс зародышеобразования. Далее, в начальной фазе ($t > 1410$ °C, $\tau=0$ с) происходит диффузия расплава Si через образовавшийся слой нанозерен SiC , дальнейшее осаждение новых нанозерен SiC на стенках пор углеродного материала. Дополнительно происходит растворение углерода и нанозерен SiC в расплаве кремния с последующим ростом зерен SiC более крупного размера непосредственно в расплаве Si . В промежуточной фазе ($t > 1410$ °C, $\tau>0$ с) происходит диффузия Si через образовавшийся слой SiC с образованием нанозерен SiC в углеродном материале и диффузия углерода через слои SiC и растворение углеродных и SiC кластеров с последующей перекристаллизацией на зернах SiC более крупного размера. Авторы не уточняют, что подразумевается под указанными кластерами, образование нанозерен карбида кремния при взаимодействии паров кремния с углеродом является предположением, не подтвержденным экспериментальным путем. В завершающей фазе ($t > 1410$ °C, $\tau \gg 0$ с) происходит растворение нанозерен SiC с последующей рекристаллизацией на зернах SiC более крупного размера. Схематически данный механизм представлен на рисунке 1.

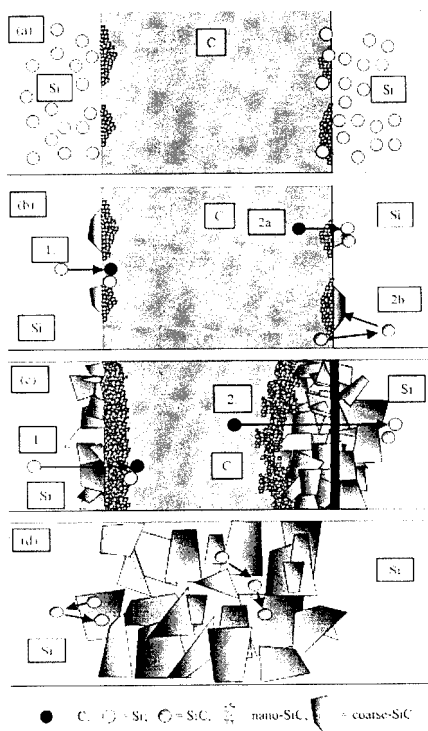


Рисунок 1. Схематическое изображение комбинированного механизма образования карбида кремния [4]

Экспериментальная часть

Предварительные эксперименты по кинетике роста слоя карбида кремния были выполнены на двух модельных материалах: стеклоуглероде СУ 1300 с температурой получения 1300 °С, имеющем изотропную макроструктуру и квазимонокристалле графита с анизотропной структурой. При температуре контактного плавления кремния и времени выдержки 30 минут толщина карбидного слоя на стеклоуглероде и квазимонокристалле составила соответственно 5 и 500 мкм. Расчет коэффициента диффузии углерода через карбид кремния по уравнению Эйнштейна-Смолуховского ($L = (2D\tau)^{1/2}$, L – толщина карбидного слоя, D – коэффициент диффузии углерода через карбид кремния, τ – время выдержки) показал, что коэффициенты диффузии углерода для стеклоуглерода и квазимонокристалла графита отличаются на 4 порядка ($D = 6,9 \cdot 10^{-11}$ см²/с для стеклоуглерода и $D = 6,9 \cdot 10^{-7}$ см²/с для квазимонокристалла). Эти значения являются эффективными, так как первоначально происходит интенсивное взаимодействие углерода с жидким кремнием – переход углерода в расплав, затем имеет место зародышеобразование и рост карбидного слоя. По всей видимости, значительный вклад в общий процесс карбидообразования вносит кинетика взаимодействия углерода с расплавом кремния, что и приводит к большой разнице в коэффициентах диффузии углерода. Вероятно, данный эффект обусловлен переходом в расплав не только углерода в атомарном состоянии, но также в виде микрогруппировок.

Основная цель работы состояла в определении основных стадий механизма образования карбида кремния при жидкофазном силицировании углеродных материалов с различной надкристаллитной структурой. Эксперименты, выполненные с использованием пористых углеродных материалов при температуре более 1800 °С в условиях резкой остановки процесса силицирования посредством поднятия образца из расплава кремния (данные, полученные Тарабановым А.С. с сотрудниками и не вошедшие в монографию «Силицированный графит») при времени выдержки в расплаве 5 и 1800 с (рисунок 1а и 1б) и проведенные авторами данной публикации при полном ограничении поступления кремния на образец аналогичного материала аналогичного класса (среднезернистый пористый графит) после 600 с (рисунок 2) наглядно показывают две стадии образования карбида кремния (образование мелких кристаллов и последующая рекристаллизация в жидкой фазе с образованием более крупных кристаллических образований). Крупные кристаллы, по-видимому, образуются из мелких кристаллов за счет их малого размера и дефектности структуры. Происходит растворение термодинамически неустойчивых зародышей карбидной фазы в расплаве кремния с последующей рекристаллизацией. Перекристаллизация карбида кремния через жидкую фазу является одним из путей образования карбида кремния [28], что было количественно показано при растворении SiC в кремнии методом вращающегося диска. В тоже время остаются непонятными вопросы, что представляют собой неограниченные дефектные образования и ограниченные кристаллы, какова их стехиометричность, как изменяется концентрация углерода в расплаве кремния и внутри твердого углеродного материала и т.д. Детальное понимание механизма образования карбида кремния при жидкофазном силицировании имеет большое практическое значение, поскольку свойства углеродкарбидокремниевых материалов как на основе порошковых так и на основе волокнистых

наполнителей в первую очередь в значительной степени зависят от макро- и микроструктурного состояния карбида кремния, а затем уже от других факторов, а именно, от свойств кремния в капиллярах и углерода после взаимодействия как с парами кремния, так и с жидким кремнием при высоких уровнях перегрева относительно температуры плавления кремния. Более полная детализация данного механизма позволит рационально выбирать или создавать углеродные материалы для силицирования и кроме того, режимы их получения и проведения силицирования.

В качестве объектов исследования были выбраны стеклоуглеродные материалы с температурами получения 1300 и 2000 °С (СУ 1300, СУ 2000); пироуглерод с температурой обработки 2100 °С (ПУ 2100), квазиоднокристалл графита. В качестве дополнительных объектов исследования были использованы терморасширенный графит («Графлекс») а также один из видов среднезернистого искусственный графита. Все материалы из основной группы объектов исследования практически не имеют открытой пористости и обладают различной степенью анизотропии и совершенства кристаллической структуры. Это позволяет оценить в основном вклад кристаллической структуры материала в процесс взаимодействия кремния с углеродом без влияния пористой структуры. Использование терморасширенного графита с высокой пористостью позволит максимально нивелировать влияние на механизм карбидообразования остаточного графита, который также частично содержит кремний после взаимодействия. Применение пористого среднезернистого графита даст возможность в реальных условиях силицирования (при температурах более 1800 °С) проверить основные стадии процесса карбидообразования при взаимодействии жидкого кремния с углеродом.

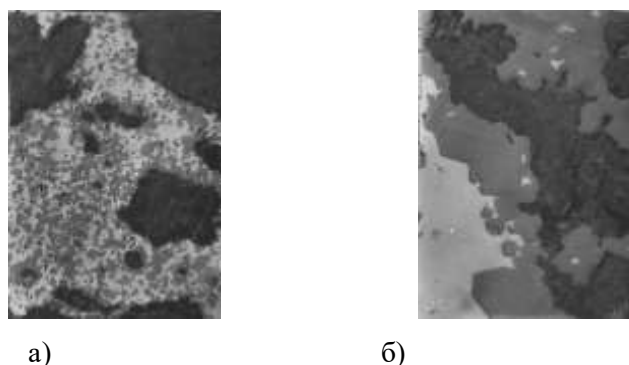


Рисунок 1. Образование кристаллов карбида кремния в капилляре в течение 5с (а), 1800 с (б), x600

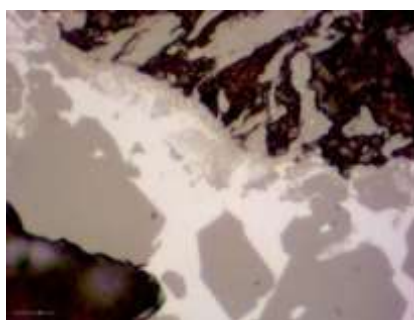


Рисунок 2. Образование крупных кристаллов из мелких в течение 600 с, x1000

В качестве объектов исследования были выбраны стеклоуглеродные материалы с температурами получения 1300 и 2000 °С (СУ 1300, СУ 2000); пироуглерод с температурой обработки 2100 °С (ПУ 2100), квазиоднокристалл графита. В качестве дополнительных объектов исследования были использованы терморасширенный графит («Графлекс») а также один из видов среднезернистого искусственный графита. Все материалы из основной группы объектов исследования практически не имеют открытой пористости и обладают различной степенью анизотропии и совершенства кристаллической структуры. Это позволяет оценить в основном вклад кристаллической структуры материала в процесс взаимодействия кремния с углеродом без влияния пористой структуры.. Использование терморасширенного графита с высокой пористостью позволит максимально нивелировать влияние на механизм карбидообразования остаточного графита, который также частично содержит кремний после взаимодействия. Применение пористого среднезернистого графита даст возможность в реальных условиях силицирования (при температурах более 1800 °С) уточнить основные стадии процесса карбидообразования при взаимодействии жидкого кремния с углеродом.

Для более детального исследования стадий образования карбида кремния при жидкофазном силицировании углеродных материалов были использованы две марки стеклоуглерода: СУ 1300 и СУ 2000. Открытая пористость обоих материалов равна 0, кажущаяся плотность также близка и составляет соответственно 1,53 г/см³ для СУ 1300 и 1,52 г/см³ для СУ 2000. Капиллярная пропитка кремнием из-за отсутствия открытых пор для данных материалов практически невозможна. Таким образом, оба материала максимально близки по характеристикам пористой структуры и плотности, но отличаются степенью совершенства кристаллической структуры. Межплоскостное расстояние СУ 1300 равно 0,3562 нм (степень графитации равна 0); результаты рентгеноструктурного анализа СУ 2000 свидетельствуют о наличии двух структурных составляющих в данном материале – менее упорядоченной ($d_1 = 0,3754$ нм) и более упорядоченной ($d_2 = 0,3488$ нм), степень графитации также равна 0. Высота о.к.р. для СУ 1300 составляет $2,0 \pm 1,0$ нм, для СУ 2000 - $3,4 \pm 1,0$ нм.

Изучение стадий механизма образования карбида кремния проводили на установке для исследования смачивания методом лежащей капли. Скорость нагрева капли с подложкой была равна 90 – 100 °С/мин, скорость охлаждения составила 320°С/мин (5,3°С/с). Малая инерционность нагревательной системы позволяла достаточно быстро охлаждать кремний и исследовать кинетику процесса роста карбидных слоев и образования центров кристаллизации. Процессы взаимодействия углеродных материалов с расплавом кремния исследовали при температурах, на несколько градусов превышающей контактное плавление – 1270 – 1290 °С для СУ 1300, 1280 – 1300 °С для СУ 2000. Проведение экспериментов при температурах вблизи линии солидуса позволило значительно уменьшить интенсивность процесса взаимодействия кремния с углеродом и более отчетливо наблюдать стадии быстропротекающего процесса образования карбида кремния. Установка предварительно была прокальбрована по температуре с использованием оптического пирометра. Различия в температуре, измеряемой одновременно вольфрам-рениевой термопарой и пирометром не превышало 10°С в диапазоне 1260 – 1460 °С. Значительное снижение температуры плавления кремния связано с процессом его науглероживания в момент нагрева подложки и металла. Образцы затем разрезали на отрезном станке (с алмазным кругом) для изготовления шлифов и проведения рентгеноструктурного анализа поверхности капли и зоны взаимодействия. Шлифы готовили на оборудовании фирмы «Struers», металлографический анализ проводили на исследовательском инвертированном микроскопе Axio Observer A 1m фирмы

«Zeiss». Энергодисперсионный анализ углерода после взаимодействия с кремнием, кремния и карбида кремния проведен на электронном микроскопе Phenom ProX.

Основные стадии образования карбида кремния можно установить из результатов металлографического, рентгеноструктурного и энергодисперсионного анализов. На рисунке 3 показана макроструктура зоны взаимодействия СУ 2000 с Si в виде участка, на котором имеется только 1-ый слой SiC (время выдержки равно 0 мин) почти без кристаллов 2-го слоя.

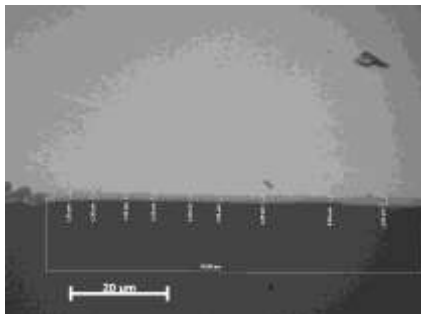


Рисунок 3. Образование 1-го поликристаллического слоя SiC на СУ 2000 (x1000, время выдержки 0 мин, центр капли)

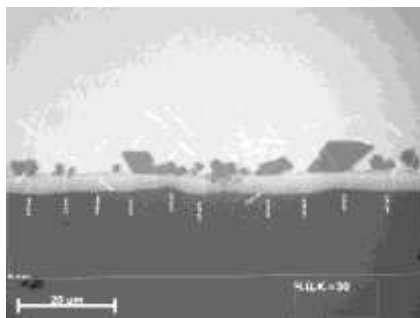


Рисунок 4. Образование 2-го слоя отдельных кристаллов SiC на СУ 2000 (x1000, время выдержки 1 мин, центр капли)

Практически за 1 минуту выдержки происходит быстрый рост 1-го слоя и на его поверхности образуются достаточно крупные ограниченные кристаллы (рис. 4). Интересно отметить, что 1-ый поликристаллический карбидный слой у края капли имеет меньшую ширину и число центров кристаллизации (отдельных кристаллов) на нем также значительно меньше (рис. 5). Это, вероятно, связано с тем, что карбидообразование происходит одновременно с процессом растекания капли, поэтому время реакции взаимодействия кремния с углеродом в центральной части больше, чем на периферии.

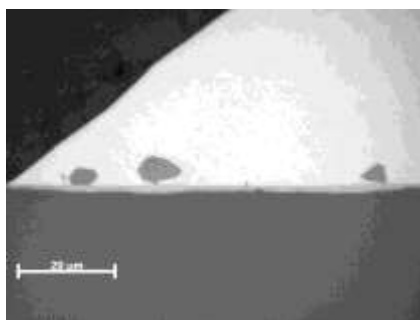


Рисунок 5. Образование 2-го слоя отдельных кристаллов SiC на СУ 2000 (x1000, время выдержки 1 мин, край капли)

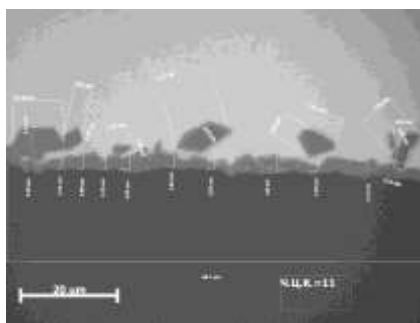


Рисунок 6. Частичное отделение кристаллов SiC от 1-го слоя на СУ 2000 (x1000, время выдержки 3 мин)

Важно подчеркнуть, что граница между 1-ым поликристаллический карбидным слоем и стеклоуглеродом в начальный момент времени (рисунок 3) достаточно ровная. Начало отделения единичных кристаллов 2-го карбидного слоя от 1-го слоя показано на рисунке 6. По всей видимости, данный процесс вызван растворением периферии отдельных ограниченных кристаллов и мест контакта с 1-ым слоем в кремнии. Этот процесс сильно активизирован на 4-ой минуте взаимодействия (рисунок 7). Кроме того, в данный период времени в 1-ом поликристаллическом карбидном слое возникают трещины, по которым кремний начинает поступать на границу со стеклоуглеродом и в отдельных местах снова начинается процесс образования поликристаллического SiC. Более детально этот процесс показан на рисунке 8. Кроме того, из рисунка видно, что происходит укрупнение мелких кристаллов поликристаллического слоя.

Отсутствие ровной границы между СУ2000 и первым поликристаллическим карбидным слоем (рис.4 – 8) свидетельствует о том, что образование зародышей карбида кремния за счет миграции атомов кремния в твердую подложку из паровой фазы (данная точка зрения приведена в работе [4]) маловероятно.

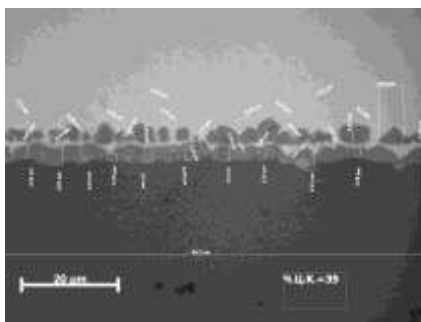


Рисунок 7. Массовое отделение единичных кристаллов 2-го слоя от 1-го слоя (x1000, время выдержки 4 мин, центр капли)



Рисунок 8. Разрушение и начало повторного образования поликристаллического 1-го слоя (x1000, время выдержки 10 мин, край капли)

Повторное отделение единичных кристаллов происходит при времени выдержки 25 минут (рисунок 9), при дальнейшей выдержке при данной температуре в течение 30 минут восстанавливается двухмерный слой, однако граница карбид кремния – стеклоуглерод становится сильно извилистой, что свидетельствует об интенсивном взаимодействии кремния со стеклоуглеродом (рисунок 10).

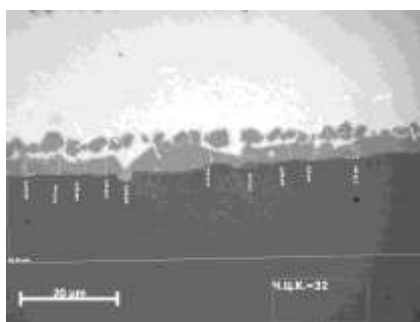


Рисунок 9. Повторное массовое отделение единичных кристаллов 2-го слоя от 1-го слоя (x1000, время выдержки 25 минут, центр капли)

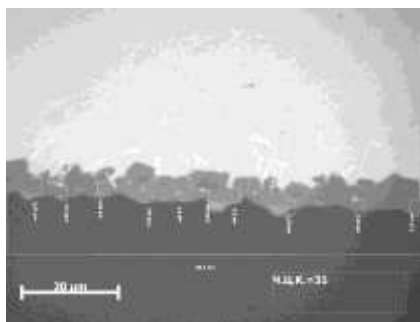


Рисунок 10. Состояние двухмерного карбидного слоя после выдержки в течение 30 минут (x1000, центр капли)

Результаты обработки данных металлографического анализа приведены ниже на рисунках 11,12,13,14,15. Наблюдается сложный характер изменения числа центров кристаллизации (Ч.Ц.К.) кристаллов карбида кремния 2-го слоя от времени для обоих видов стеклоуглерода (рисунок 11,12). Это связано с непрерывно протекающими процессами зарождения, роста и растворения кристаллов 2-го карбидного слоя, а также диффузии углерода через 1-ый поликристаллический карбидный слой.

Средний размер кристаллов 2-го карбидного слоя также изменяется немонотонно. В основном максимальные значения размеров кристаллов наблюдаются при уменьшении числа центров кристаллизации.

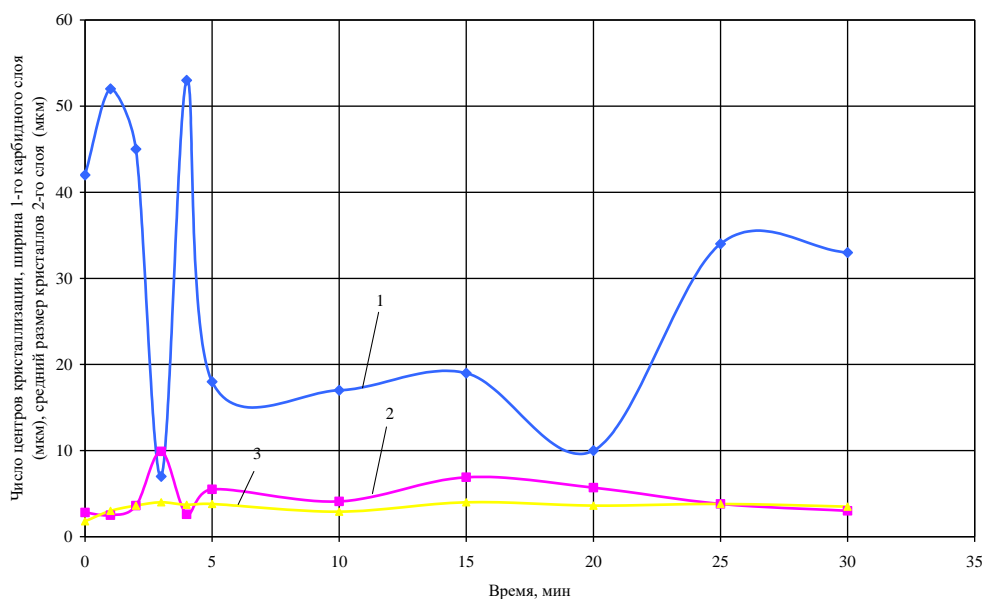


Рисунок 11.Изменение числа центров кристаллизации (Ч.Ц.К.), среднего размера кристаллов 2-го слоя, ширины 1-го карбидного слоя от времени при взаимодействии СУ 1300 с расплавом кремния: 1 – Ч.Ц.К., 2 – средний размер кристаллов 2-го слоя, 3 – ширина 1-го карбидного слоя.

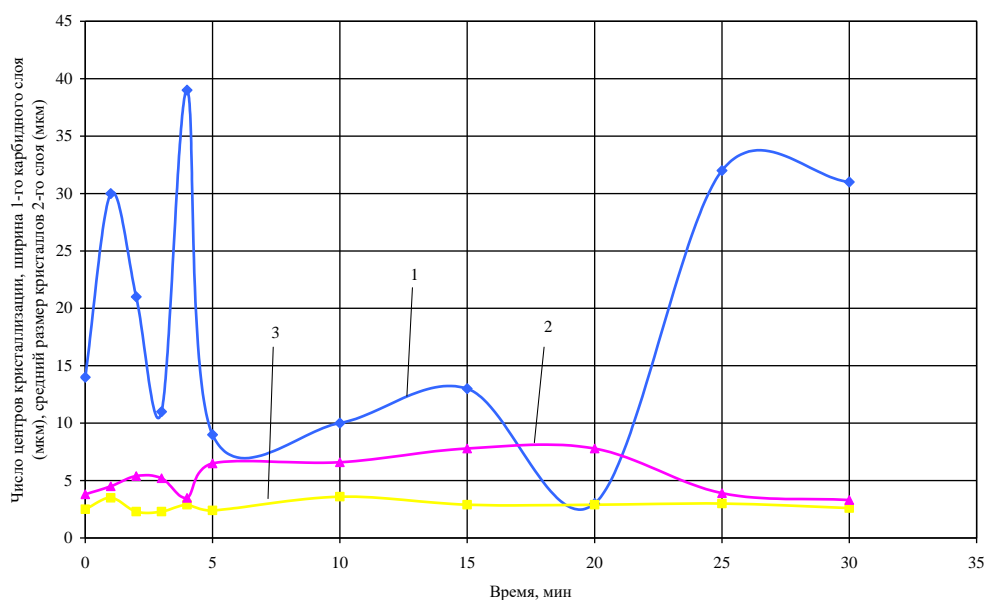


Рисунок 12 – Изменение числа центров кристаллизации (Ч.Ц.К.), среднего размера кристаллов 2-го слоя, ширины 1-го карбидного слоя от времени при взаимодействии СУ 2000 расплавом кремния: 1 – Ч.Ц.К., 2 – средний размер кристаллов 2-го слоя, 3 – ширина 1-го карбидного слоя.

В случае предположения о постоянстве диффузионного потока атомов углерода через 1-ый поликристаллический слой при уменьшении Ч.Ц.К. будет увеличиваться скорость роста кристаллов, так как их рост будет в основном лимитироваться доставкой атомов углерода к граням растущих кристаллов. Ширина 1-го карбидного слоя от времени также не является постоянной, что свидетельствует о том, что данный процесс нельзя отождествлять только с механизмом растворения-осаждения; дополнительно происходит процесс растворения карбидной фазы в кремнии, то есть в определенные промежутки времени протекают процессы рекристаллизации карбида кремния как в 1-ом, так и во 2-ом слое. Детальное сравнение изменения всех параметров, приведенных на рисунках 11 и 12, для двух материалов показано на рисунках 13,14,15.

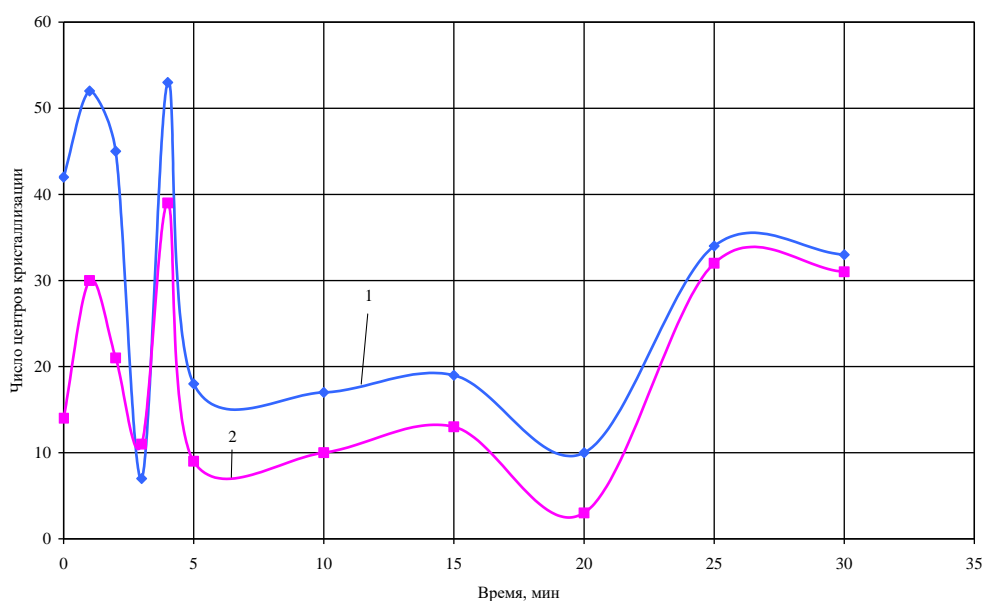


Рисунок 13. Изменение Ч.Ц.К. для двух видов стеклоглерода 2-го карбидного слоя от времени: 1 – СУ 1300; 2 – СУ 2000

Важно подчеркнуть практически идентичный вид сложных зависимостей изменения числа центров кристаллизации 2-го карбидного слоя от времени для двух различных материалов, что указывает на не случайный характер полученных экспериментальных данных, а также свидетельствует о значительном вкладе в исследуемый механизм диффузионных процессов – диффузии атомов углерода через 1-ый поликристаллический карбидный слой и, возможно, диффузии атомов углерода через кремний. Хорошее совпадение максимумов наблюдается для зависимостей изменения среднего размера кристаллов 2-го слоя от времени для обоих типов стеклоглеродных материалов (рисунок 14). При сравнении характера изменения ширины 1-го карбидного слоя от времени видно (рисунок 15), что зависимости идентичны по виду, но максимумы при этом смещены, на данном рисунке в отличие от рисунков 11 и 12 четко видно, что ширина этого слоя значительно изменяется от времени. Данное поведение обусловлено различием в скорости образования 1-го карбидного слоя в начальный момент. СУ 2000 интенсивнее взаимодействует с кремнием сначала (от 0 до 1 мин), затем ширина данного слоя становится большей для СУ 1300 в определенные промежутки времени. Из данной работы также следует, что

интенсивность взаимодействия углеродных материалов с кремнием не может оцениваться по общей величине двухмерного карбидного слоя, поскольку в разные моменты времени лимитирующей стадией являются различные процессы. Изменение числа центров кристаллизации отдельных кристаллов 2-го карбидного слоя, их размера и высоты 1-го карбидного слоя вызвано непрерывным изменением концентрации углерода в период взаимодействия кремния с углеродом.

На основании полученных результатов можно заключить, что основными стадиями процесса образования карбида кремния являются: взаимодействие углерода с кремнием путем растворения в кремнии атомарного углерода и перехода в расплав микрогруппировок углерода, гомогенное и гетерогенное зародышеобразование на микрогруппировках мелких кристаллов карбида кремния – поликристаллического 1-го слоя карбида кремния; зарождение на границе раздела 1-го поликристаллического слоя карбида кремния и кремния зародышей 2-го слоя отдельных кристаллов карбида кремния, их рост за счет диффузии атомов углерода через 1-й поликристаллический слой и диффузии атомов углерода через кремний, находящийся в зазорах между мелкими кристаллами; процессы рекристаллизации как 1-го так и 2-го карбидного слоев.

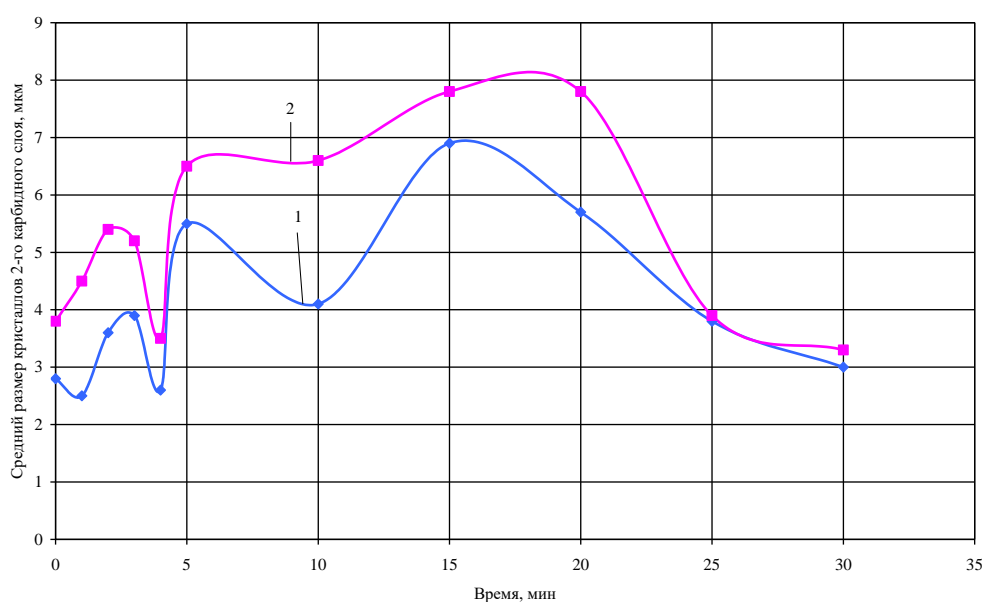


Рисунок 14. Изменение среднего размера кристаллов 2-го карбидного слоя от времени для двух видов стеклогуглерода: 1 – СУ 1300; 2 – СУ 2000

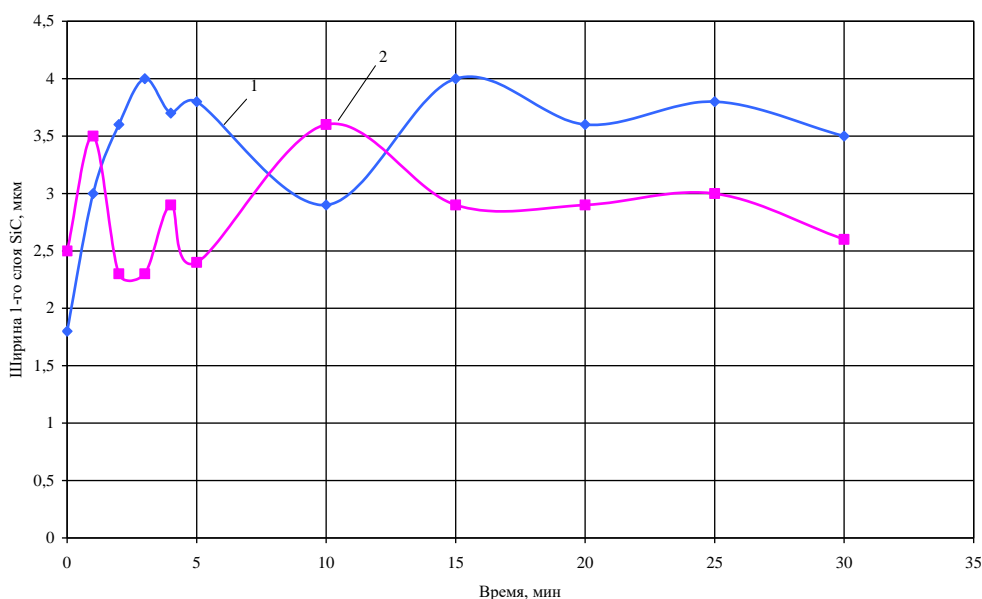


Рисунок 15. Изменение ширины 1-го карбидного слоя от времени для двух видов стеклоуглерода: 1 – СУ 1300; 2 – СУ 2000

Образование зародышей карбида кремния может происходить, во – первых, за счет гомогенной нуклеации из пересыщенного раствора углерода в кремнии, во – вторых, путем гетерогенной нуклеации на микрогруппировках углерода в расплаве кремния, в третьих, посредством поверхностной диффузии атомов кремния как по графеновым слоям, так и по дефектным участкам межкристаллитных границ. В работах [29, 30] при использовании специальных методик, сочетающих сканирующую электронную микроскопию и спектроскопические методы с атомным разрешением, удалось обнаружить отдельные атомы кремния в листе графена [25] и визуализировать возвратно- поступательные движения атомов кремния, сгруппированные в дефектных местах графена [26].

Процесс диспергирования углерода в расплаве кремния за счет эффекта адсорбционного понижения прочности наглядно проиллюстрирован рисунками 16(а) и 16 (б).

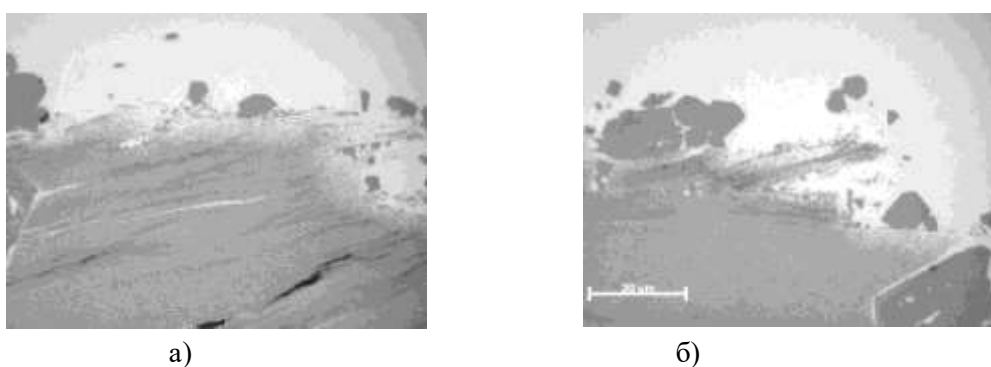


Рисунок 16. Диспергирование углерода в кремний из пироуглерода ПУ 2100

Возможность сближения зародышей карбида кремния за счет лапласовского давления подтверждается на примере взаимодействия кремния с терморасширенным графитом (рис. 17). Причем рост дефектных поликристаллов происходит посредством слияния отдельных зародышей

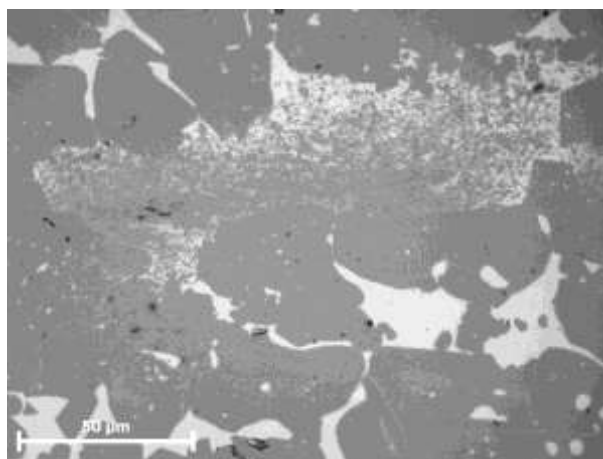


Рисунок 17. Сближение мелких кристаллов SiC с образованием дефектных поликристаллов при силицировании терморасширенного графита

Ниже приведены экспериментальные данные по содержанию углерода в переходной зоне твердый углерод – 1-ый карбидный слой – кремний в СУ 1300 (рис. 18). Перед границей раздела расплав кремния – углерод происходит опережающая диффузия атомов кремния в твердой фазе

углерода за фронтом кристаллизации первого карбидного слоя. За нулевую точку по оси абсцисс принято начало 1-го слоя SiC . Концентрация кремния на расстоянии 1 мкм от границы достигает величины 37 масс.%, что может быть вызвано интенсивным проникновением кремния в структуру стеклоуглерода, образованием металл-углеродных комплексов, в которых еще не сформированы плоскости, которые могут давать дифракционные отражения, а также эффектом капиллярной конденсации кремния в микропорах. Необходимо отметить, что концентрация углерода в 1-ом карбидном слое (время выдержки 0 мин) линейно уменьшается от 41,3 до 29,2 масс. На границе с кремнием карбид кремния имеет состав, близкий к стехиометрическому (70,8 масс.% кремния и 29,2 масс.% углерода). Стехиометрический состав карбида кремния соответствует следующему соотношению: 70 масс.% кремния и 30 масс.% углерода. Концентрация углерода в кремнии на границе раздела 1-го карбидного слоя и кремния намного превышает равновесную, что свидетельствует об интенсивном взаимодействии $SU\ 1300$ с кремнием.

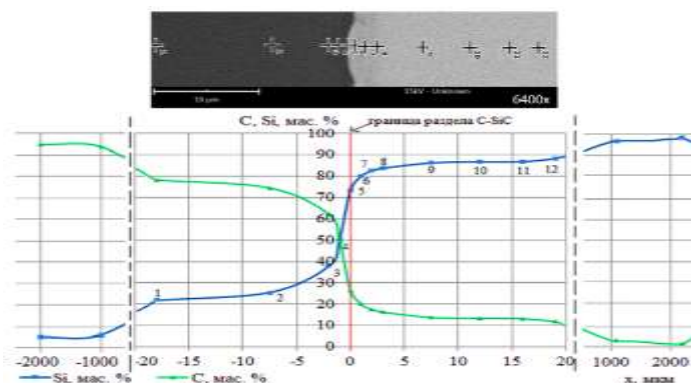


Рисунок 18. – Содержание углерода в переходной зоне твердый углерод – 1-ый карбидный слой – кремний в $SU\ 1300$ (0 мин)

Значительный интерес представляет величины концентраций углерода и кремния в кристалле и вблизи его поверхности. На рисунке 19 показана схема определения концентраций кремния и углерода внутри и снаружи кристалла 2-го карбидного слоя для $SU\ 1300$.

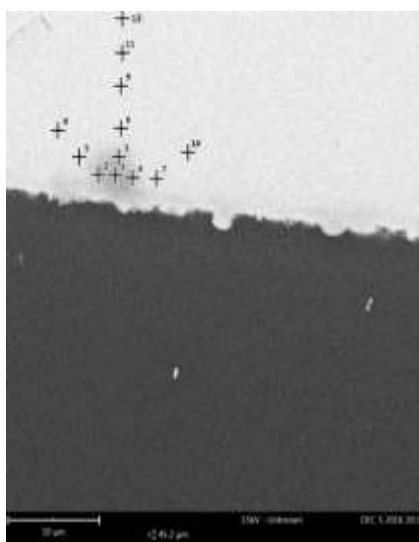


Рисунок 19. Схема определения концентраций кремния и углерода внутри и снаружи кристалла 2-го карбидного слоя

В таблице 2 приведены численные значения концентраций. Кристалл примерно на 8 масс.% обогащен кремнием по сравнению со стехиометрическим соотношением, в то время как кремний вокруг него содержит от 13 до почти 17 масс.% углерода, что намного превышает равновесную концентрацию.

Таблица 2 - Содержание углерода и кремния в кристалле SiC и на его периферии

№ точки	Si, масс.%	Погрешность измерения, %	C, масс.%	Погрешность измерения, %
1	78,3	1,0	21,7	3,6
2	78,2	1,0	21,8	3,5
3	78,7	1,0	21,3	3,5
4	78,0	1,0	22,0	3,4
5	84,2	0,9	15,8	3,9
6	83,9	0,9	16,1	3,8
7	83,1	0,9	16,9	3,8
8	83,6	0,9	16,4	3,8
9	85,1	0,9	14,9	4,0
10	83,8	0,9	16,2	3,9
11	86,9	0,8	13,1	4,3
12	85,3	0,9	14,7	4,1

При исследовании распределения концентраций в поликристаллическом карбидном слое ПУ 2100 (рис.20) обнаружен осциллирующий характер изменения концентрации углерода, что вероятно обусловлено проникновением кремния в структуру пироуглерода по межкристаллитным границам, дальнейшим диспергированием в расплав макрогруппировок пироуглерода за счет механизма адсорбционного понижения прочности, последующим растворением группировок с базисной и призматических плоскостей, нуклеацией карбида кремния.

Возможность поверхностной диффузии атомов кремния по участкам углеродной структуры подтверждается экспериментальными данными по силицированию пироуглерода с температурой обработки 2100 °С (ПУ 2100), который практически не имеет открытой пористости. Макроструктура силицированного ПУ 2100 (рис. 21) полностью идентична исходной структуре. На фотографии видны конуса роста, что практически невозможно было бы наблюдать при атомарном растворении данного материала в кремнии.

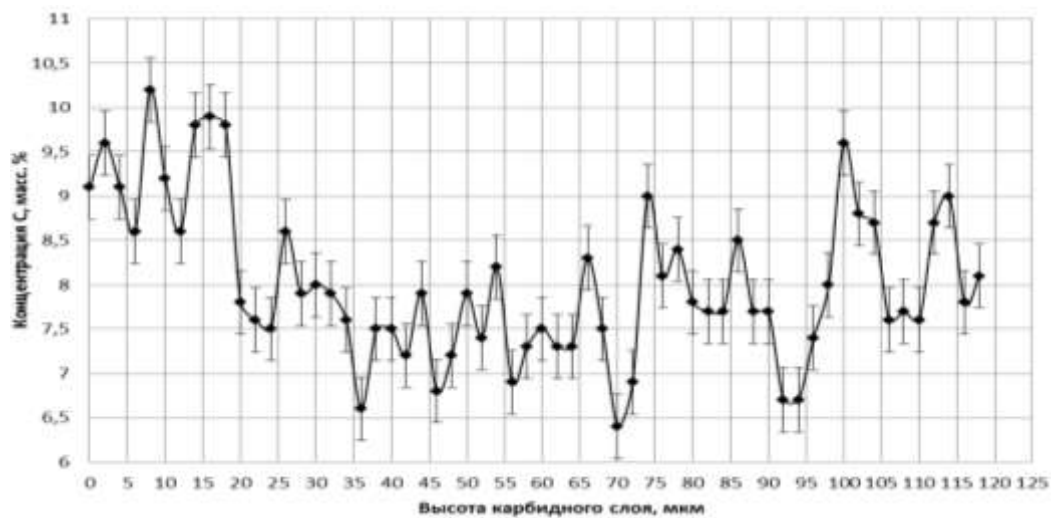
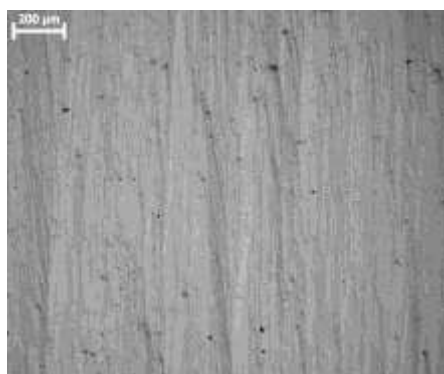
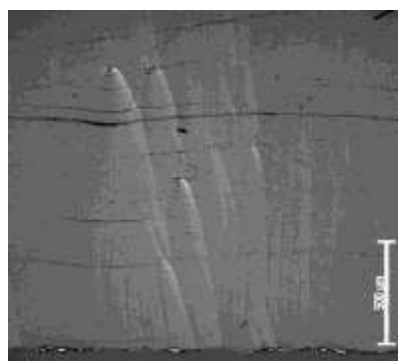


Рисунок 20 – Содержание углерода в поликристаллическом слое карбида кремния для ПГ 2100 (4 мин)



а)



б)

Рисунок 21. Макроструктура исходного (а) и силицированного (б) ПУ 2100 (увеличение 50)

Результаты исследования макроструктуры карбидного слоя на квазимонокристалле графита (рис. 22) показали, что карбидный слой имеет явно выраженную слоистую структуру. Это, вероятно, обусловлено переходом в расплав крупных структурных фрагментов углерода при взаимодействии квазимонокристалла с жидким кремнием.

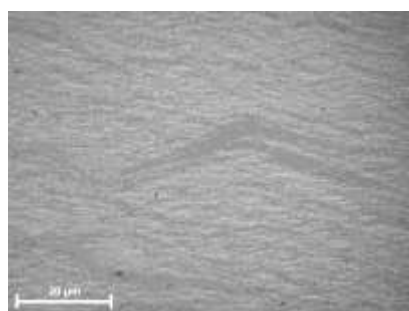


Рисунок 22. Макроструктура карбидного слоя на квазимонокристалле графита (увеличение 1000)

В таблице 3 показаны результаты силицирования ПГ 2100 и квазимонокристалла графита. Рентгенофазовый анализ проводили на порошковом дифрактометре Bruker D8 Advance. Фазовый состав определяли по программе EVA.

Таблица 3 – Результаты силицирования ПГ 2100 и квазимонокристалла графита

Фаза	Образец	
	Квазимонокристалл	ПГ 2100
SiC-6H	15,9	9,5
Si	8,1	18,0
SiC-3C	60,6	72,5
C	15,4	0

Важно отметить, что при силицировании ПГ 2100 происходит полное взаимодействие углерода с кремнием. В данном материале по сравнению с квазимонокристаллом наблюдается намного больший выход на поверхность смачивания призматических плоскостей о.к.р., и данный экспериментальный факт дополнительно подтверждает вывод о более интенсивном взаимодействии призматических граней углеродных материалов по сравнению с базисными плоскостями. Кроме того, установлено, что на политипный состав карбидной фазы влияет структура углеродного материала, что практически невозможно при наличии только атомарного растворения углерода в расплаве кремния.

Значительный интерес представляло исследование кинетики роста карбидного слоя в капилляре пористого среднезернистого графита. На рисунках 23 и 24 приведены результаты данных исследований. Необходимо отметить, что зависимости по кинетике роста карбидного слоя на пластинах из мелкозернистого графита МПГ-6 [2], ранее полученные методом погружения в тигель с расплавом кремния Костиковым В.И. и Тарабановым А.С., имели вид парабол. Из чего был сделан вывод о том, что рост карбидного слоя определяется в основном диффузией углерода через карбид кремния. Вид представленных зависимостей свидетельствует о более сложном механизме карбидообразования. Обобщенный подход к аналитическому описанию процесса науглероживания расплавов, контактирующих с поверхностью графитов без учета двухстадийности процесса (растворение углерода в расплаве и последующая диффузия углерода через карбидный слой), показывает, что с известным приближением кинетические зависимости

науглероживания расплавов могут быть описаны уравнением, в котором концентрация углерода в расплаве прямо пропорциональна логарифму времени.

Если предположить, что толщина карбидного слоя пропорциональна концентрации углерода, то начальный участок кинетических кривых может быть описан полулогарифмической зависимостью. Результаты спрямления кривых представлены на рисунке 24. При взаимодействии углерода с кремнием в капилляре в период времени не превышающий 1 мин, протекают в основном процессы перехода углерода в кремний, что также косвенно подтверждается образованием и ростом первого поликристаллического слоя (рисунок 4). Основные стадии этого процесса были показаны ранее. Ввиду того, что основные эксперименты проводили для искусственного замедления процесса при резко сниженных температурах (1270 – 1300 °С) было проведено силицирование пористого среднезернистого графита при температуре более 1800°С. Затем раздробленные образцы термообработывали при температуре 850 °С для удаления углерода и остаток в тигле подвергали одновременному действию концентрированных кислот HF, HNO₃, H₂SO₄ для удаления кремния и SiO₂. Из рисунков 25 и 26 следует, что крупные, хорошо ограненные кристаллы (максимальный размер около 30 мкм) образуются из мелких, размером 1 мкм и менее (рисунок 25). На рисунке 26 отчетливо видно, что в общей массе кристаллов присутствуют крупные, средние (не более 6 мкм) и мелкие кристаллы, размер которых существенно меньше 1 мкм. Данный факт свидетельствует о том, что даже процесс рекристаллизации карбида кремния проходит нескольких стадий (по крайней мере, две). Самые мелкие кристаллы округлой формы, вероятно, являются зародышами кристаллов карбида кремния, число которых непрерывно меняется из-за образования новых зародышей, растворения неустойчивых центров кристаллизации и дальнейшего роста зародышей критического размера.

Таким образом, экспериментально установлено, что механизм образования карбида кремния при жидкофазном силицировании является более сложным по сравнению с диффузионным механизмом и механизмом растворения – осаждения, хотя отдельные черты обоих механизмов присутствуют в представленном механизме.

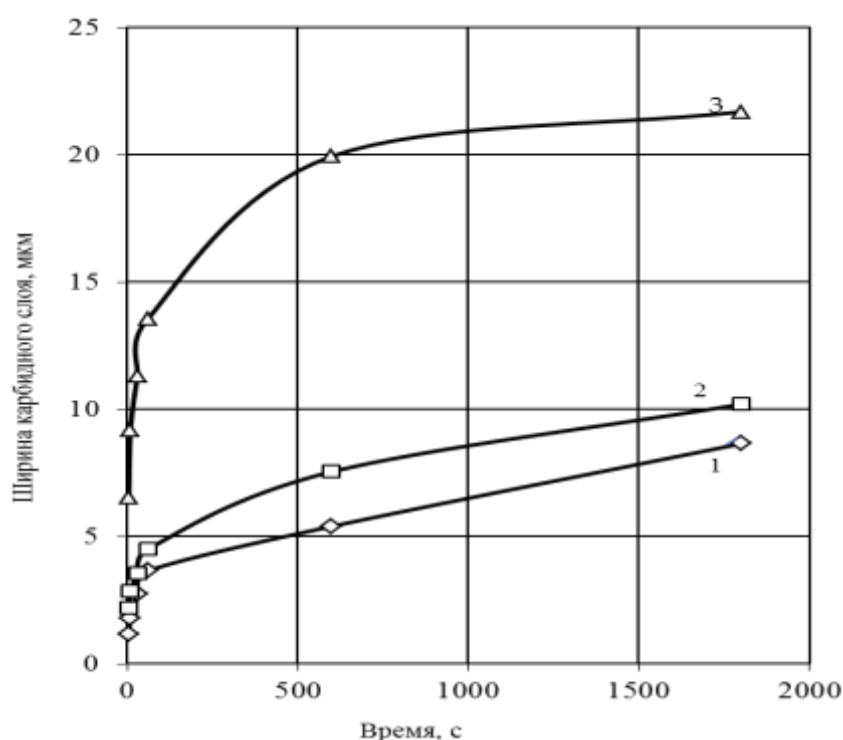


Рисунок 23 – Зависимость ширины карбидного слоя от времени при различных температурах: 1 – 1700°C; 2 – 1800 °C; 3 – 2100 °C

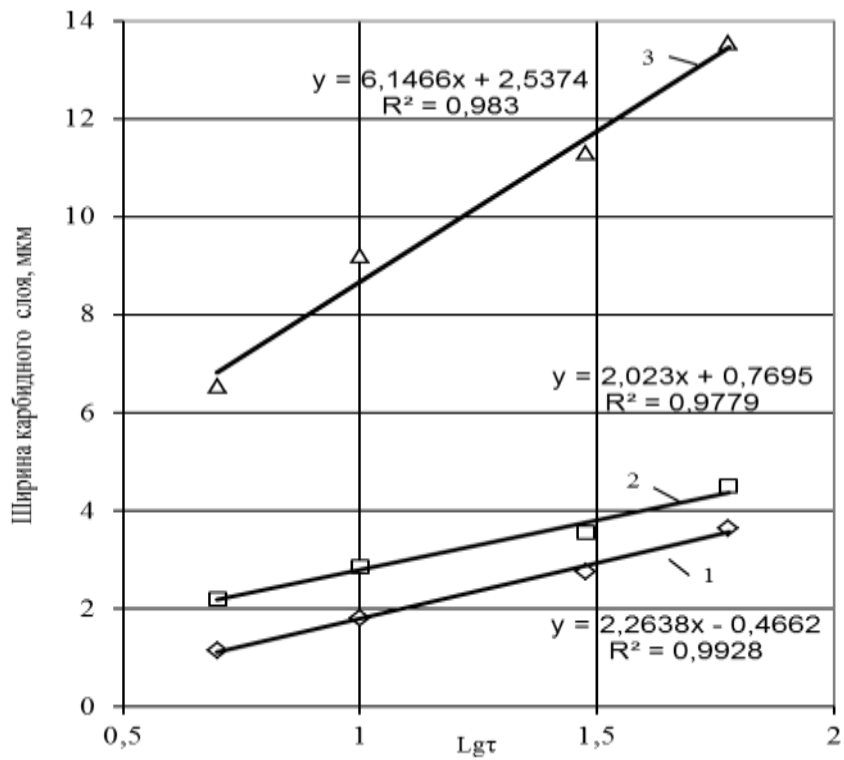


Рисунок 24 – Зависимость ширины карбидного слоя от логарифма времени при различных температурах: 1 – 1700°C; 2 – 1800 °C; 3 – 2100 °C

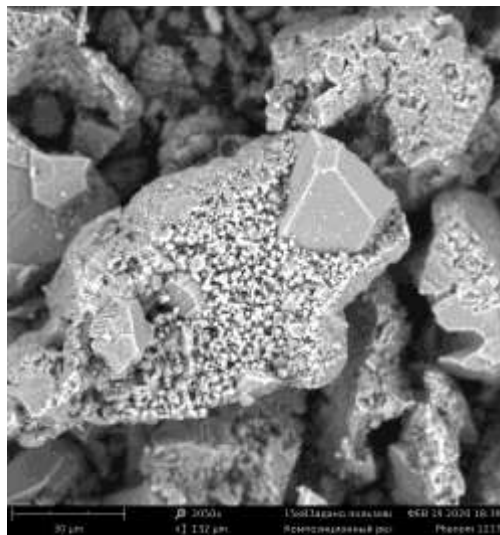
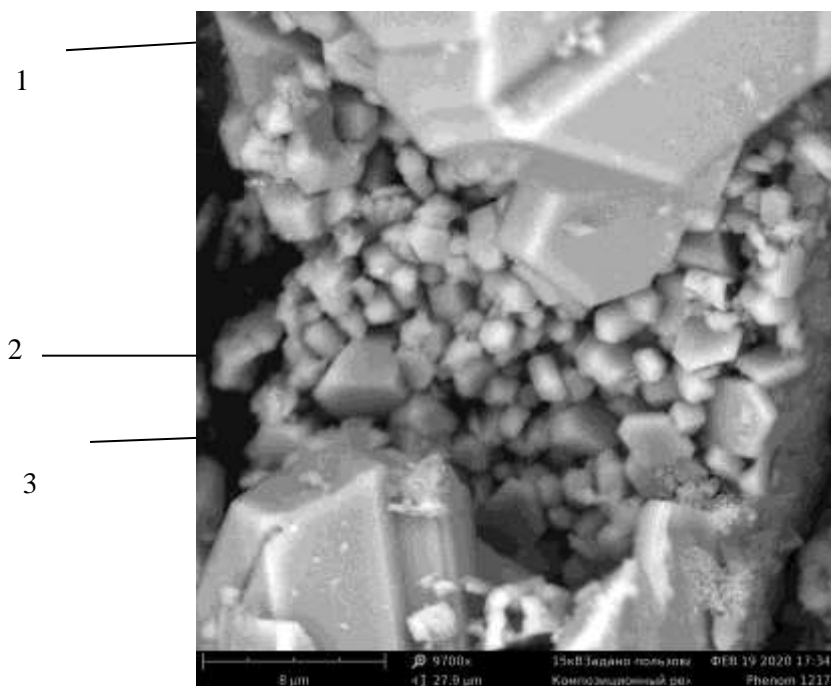


Рисунок 25. Образование крупных ограненных кристаллов карбида кремния из более мелких в процессе рекристаллизации (x 2050)



1 – крупные, хорошо огранные кристаллы; 2 – средние огранные кристаллы; 3 – мелкие, округлые кристаллы (x 9700)

Рисунок 26. Стадии образования карбида кремния при жидкофазном силицировании: зародышеобразование, рост кристаллов, рекристаллизация:

Выводы:

1. Внутри капли кремния, вне 1-го и 2-го поликристаллических слоев карбида кремния (в кремнии и стеклоуглероде) при помощи оптической, электронной микроскопии и РСА не обнаружено кристаллов карбида кремния.

2. Установлено, что перед границей раздела расплав кремния – углерод происходит опережающая диффузия атомов кремния в твердой фазе углерода за фронтом кристаллизации первого карбидного слоя. Концентрация кремния на расстоянии 1 мкм от границы достигает величины порядка 37 масс.%, что может быть вызвано интенсивным проникновением кремния в структуру стеклоуглерода, образованием металл-углеродных комплексов, в которых еще не сформированы плоскости, которые могут давать дифракционные отражения, а также эффектом капиллярной конденсации кремния в микропорах.

3. Высказано предположение, что процесс нуклеации карбида кремния может осуществляться в жидкой фазе кремния из микрогруппировок углерода и из атомарного углерода.

4. Показано, что основными стадиями процесса карбидообразования при жидкофазном силицировании являются: взаимодействие углерода с кремнием путем растворения в кремнии атомарного углерода и перехода в расплав микрогруппировок углерода; гомогенное и

гетерогенное зародышеобразование на микрогруппировках мелких кристаллов карбида кремния – поликристаллического 1-го слоя карбида кремния; сближение отдельных зародышей за счет сил лапласовского давления; зарождение на границе раздела 1-го поликристаллического слоя карбида кремния и кремния зародышей отдельных кристаллов карбида кремния 2-го слоя, их рост за счет диффузии атомов углерода через 1-й поликристаллический слой и диффузии атомов углерода через кремний, находящийся в зазорах между мелкими кристаллами; процессы рекристаллизации 1-го и 2-го карбидного слоев, как в твердой так и в жидкой фазе.

5. Установлено, что на политипный состав карбидной фазы влияет структура углеродного материала, что практически невозможно при наличии только атомарного растворения углерода в расплаве кремния.

6. Обнаружен осциллирующий характер изменения концентрации углерода в поликристаллическом карбидном слое ПУ 2100, что вероятно обусловлено проникновением кремния в структуру пироуглерода по межкристаллитным границам, дальнейшим диспергированием в расплав макрогруппировок пироуглерода за счет механизма адсорбционного понижения прочности, последующим растворением группировок с базисной и призматических плоскостей, нуклеацией карбида кремния.

7. Экспериментально установлено, что зависимость ширины слоя карбида кремния от времени в капилляре пористого графита не является параболической; параболическая зависимость была установлена ранее методом погружения в тигель с расплавом кремния пластин из мелкозернистого графита МПГ-6.

Авторы выражают глубокую благодарность Тарабанову Александру Степановичу и Костикову Валерию Ивановичу, внесшим большой научный и практический вклад в становление и развитие направления углеродкарбидокремниевых материалов в СССР и России.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Елисеев Ю.С., Крымов В.В., Колесников С.А., Васильев Ю.Н. Неметаллические композиционные материалы в элементах конструкций и производстве авиационных газотурбинных двигателей. – М.: Издательство МГТУ им. Н.Э. Баумана. – 2007. – С. 197 – 202.
2. Тарабанов А.С., Костиков В.И. Силицированный графит. – М.: Металлургия. – 1977. – С.158 – 159.
3. Scace R.J., Slack G.A. Solubility of carbon in silicon and germanium // J. Chem. Phys. – 1959. – Vol. 30. – №6. – P. 1551 – 1555.
4. Ness J.N., Page T.F. Microstructural evolution in reaction – bonded silicon carbide // J. Mater. Sci. – 1986. - №21. – P. 1377 – 1397.
5. Jesse F. White, Luyao Ma, K.Forward, D.Sichen. Reactions between silicon and graphite substrates at high temperature: in situ observation // Metallurgical and materials transactions B. 2013.
6. Israel R., Voytoysh P., Protsenko B., Drevet D., Camel N., Euastathopoulos N. Capillary interaction between molten silicon and porous graphite // J. Mater. Sci. 2010. № 45. P. 2210–2217.

7. Сборщик Ф.М. Конспект лекций по дисциплине «Теоретические основы металлургического производства». – Донецк: ГБУЗ «ДонНТУ». – 2008. – 189 с.
8. Chiang Y.-M., R.P. Messner, C.D. Tervilliger. Reaction-formed silicon carbide // Mater.Sci.Eng.A. – 1991. – №144. – P.63 – 74.
9. Mukasyan A., J.D.E. White. Electrically induced liquid infiltration for the synthesis of carbon/carbon-silicon carbide composite // Cer.Int. 2009. № 28. P. 3291 – 3299.
10. Voytovych R., Israel R., Calderon N., Hodaj F., Eustathopoulos N. Reactivity between liquid Si or Si alloys and graphite // J. Eur. Ceram. Soc. 2012. № 32. P.3825 – 3835.
11. Zhou H., Singh R.N. Kinetics model for growth of silicon carbide by the reaction of liquid silicon with carbon // J. Am. Ceram. Soc. – 1995. – №78. – №9. – P. 2456 – 2462.
12. Mlungwane K., Sigalas I., Hermann M., et al. The wetting behaviour and reaction kinetics in diamond – silicon carbide systems // Cer. Int. – 2009. – №35. – P.2435 – 2441.
13. Hillig W. Making ceramic composites by melting infiltration // Am. Ceram. Soc. Bul. 1994. Vol. 73. №4. P.56 – 62.
14. Margiotta J.C., Zhang D., Nagle D. C. Microstructural evolution during silicon carbide (SiC) formation by liquid silicon infiltration using optical microscopy // Int., J., Refr., Metals & Hard Mater. – 2010. – №28. – P.191 – 197.
15. Farve A., Fusellier H., Suptil J. An original way to investigate the siliconizing of carbon materials // Ceram. Int. 2003. №29. P.235 – 243.
16. Сапронов П.Л., Мех В.А., Румянцев В.И. Исследование процессов взаимодействия волокнистых и углеродных материалов с расплавом кремния // Физика и химия стекла. – 2011. – №5. – С. 770 – 778.
17. Safi S., Rad R.Y. In situ synthesis of nano size silicon carbide and fabrication of C – SiC composites during the siliconization process of mesocarbon microbeads preforms // Cer. Int. – 2012. – №38. – P.5081 – 5087.
18. Fitzer E., Gadov R. Fiber-reinforced silicon carbide // Am. Ceram. Soc. Bull. – 1986. – Vol. 65. – №2. – P. 326 – 335.
19. Minnear W.P. Interfacial energies in the Si/SiC system and the Si+SiC reaction // Commun. Am. Ceram. Soc. – 1982. – P. 1377 – 1397.
20. Ness J.N., Page T.F. Microstructural evolution in reaction-bonded silicon carbide // J. Mater. Sci. – 1986. – №21. – P. 1377 – 1397.
21. Pumpuch R., Bialoskorski J., Walasek E. Mechanism of reactions in the Si_l + C_f system and the self-propagating high-temperature synthesis carbide // Ceram. Int. – 1987. – №13. – P. 63 – 68.
22. Singh M., Behrendt D.R. Reactive melt infiltration of silicon-molybdenum alloys into microporous carbon preforms // Mater. Sci. Eng. – 1995. – № A194. – P. 193 – 200.
23. Li J.G., Haunser H. Reactive wetting in the liquid-silicon/solid carbon system // J. Am. Ceram. Soc. – Vol. 79. – №4. – P. 873 – 880.
24. Hon M.H., Davis R.F. Self-diffusion of ³⁰Si in polycrystalline β-SiC / J. Mater. Sci. – 1980. – №15. – P.2073 – 2080.

25. Hon M.H., Davis R.F. Self-diffusion of ^{14}C in polycrystalline $\beta\text{-SiC}$ // J. Mater. Sci. – 1979. – №14. – P.2411 – 2421.
26. Scace R.J., Slack G.A. Solubility of carbon in silicon and germanium// J. Chem. Phys. 1959. Vol. 30. №6. P. 1551 – 1555.
27. Zollfrank C., Sieber H. Microstructure evolution and reaction mechanism of biomorphous SiCSiC Ceramics // Journal of the American Ceramic Society. – Vol.88, No. 1. – P. 51 – 58.
28. Гнесин Г.Г. Карбидокремниевые материалы. – М.: Металлургия. – 1977. – 215 с.
29. Pennycook S. Phys. Rev.Lett. – 2012. – P.109.
30. <http://www.chemport.ru/datenews.php>

ТЕПЛОФИЗИЧЕСКИЕ И МЕХАНИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА УГЛЕРОД-УГЛЕРОДНОГО КОМПОЗИЦИОННОГО МАТЕРИАЛА ПОСЛЕ ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНОЙ ТЕРМООБРАБОТКИ

**Зайцев Г.Г., Воронцов В.А., Самойлов В.М., Данилов Е.А.,
Конюшенков А.А., Северов А.А.**

Акционерное общество «Научно-исследовательский институт конструкционных
материалов на основе графита «НИИГрафит», г. Москва
vvoroncov@niigrafit.org

Аннотация

В статье показаны зависимости физико-механических и теплофизических свойств углерод-углеродного композиционного материала с армированием 3D, изготовленного по стержневой технологии, от температуры термообработки материала. Материал, полученный при температуре около 2150^oC, дополнительно термообработывался при 2400, 2600 и 2800^oC.

На образцах материала, термообработанных при различной температуре, измеряли кажущуюся плотность, динамический модуль упругости, пределы прочности при изгибе и сдвиге на границе «волокно-матрица», коэффициент теплопроводности (при комнатной температуре), удельное электросопротивление.

Было установлено, что при увеличении температуры термообработки материала плотность изменяется незначительно, динамический модуль упругости и коэффициент теплопроводности растут, а удельное электросопротивление падает, что обусловлено ростом степени графитации как армирующего волокна, так и матрицы. В то же время, при повышении температуры термообработки наблюдали падение прочности при изгибе и сдвиговой прочности на границе «волокно-матрица».

Исследование характера разрушения образцов методом сканирующей электронной микроскопии показал, что повышение температуры обработки приводит к расслоению материала по границе раздела «матрица-волокно».

Введение

Одним из распространенных типов пространственно-армированных УУКМ (3D-УУКМ) являются материалы с пековой матрицей, полученные по стержневой технологии [3-4].

В качестве армирующего элемента при производстве подобных УУКМ используют углеродные стержни, представляющие собой прямолинейные жгуты из углеродных волокон, пропитанных небольшим количеством связующего, собранные в трехмерный каркас из ортогонально ориентированных стержней УВ (Рис. 1).



Рисунок 1-Схема армирования 3D УУКМ.

Исходный каркас подвергается многократной пропитке пеком с термообработкой при 2150⁰С до достижения заданной плотности. Финишную термообработку материала производят при температуре 1450⁰ С. При увеличении температуры термообработки материала происходит дальнейшая графитация как волокна, так и кокса, вследствие чего в них происходят структурные преобразования, влияющие на свойства композита

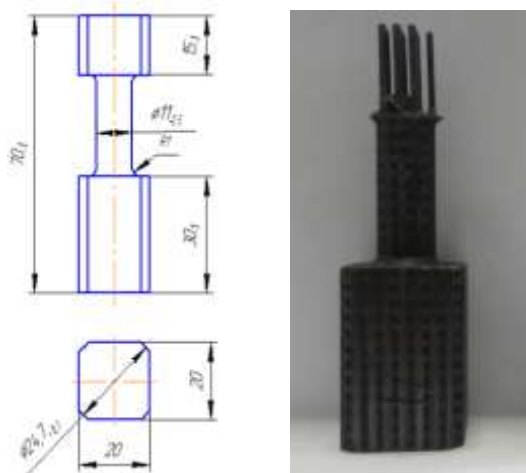
Цель настоящей работы, представляющей научный и практический интерес, - исследование свойств материала при различных температурах термообработки (ТО) материала в диапазоне температур 2200-2800⁰С, так и их взаимосвязь макро и микроструктурой УВ и пекового кокса

.Методика проведения исследований

Из образцов, вырезанных из заготовок углерод-углеродного композиционного материала (с ортогональной схемой армирования) были сформированы 4 потенциально равноценные группы, в том числе контрольная, для дальнейшей термообработки при температурах 2400, 2600 и 2800⁰С. В качестве критерия при формировании групп были приняты плотность (γ) и удельное электросопротивление (ρ). Максимальный разброс по плотности в каждой группе не превышал 0,7%, по ρ - 1,2%, а между группами - 1% и 3% соответственно.

В каждую из групп входили образцы для определения сдвиговой прочности на границе «волокно - матрица», динамического модуля упругости и удельного электросопротивления, коэффициента теплопроводности (λ) и предела прочности при изгибе ($\sigma_{и}$).

Определение сдвиговой прочности проводили согласно методике, разработанной в АО «НИИГрафит», которая предусматривает образцы специальной формы (Рис.2) и соответствующие захваты.



а) б)
Рисунок 2 - Образец для определения сдвиговой прочности на границе «волокно-матрица»

а – до испытаний, б – после испытаний

Динамический модуль упругости определяли резонансным методом на образцах поперечным сечением 20x20 мм и длиной 150 мм по методике, разработанной в АО «НИИГрафит», аналогичной стандарту ASTM E 1875-13 “Standard Test Method for Dynamic Young’s Modulus, Shear Modulus, and Poisson’s Ratio by Sonic Resonance”.

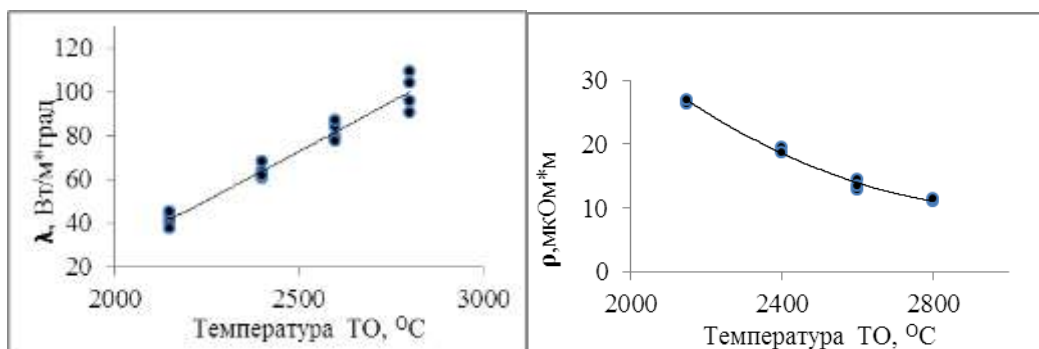
Удельное электросопротивление материала определяли на образцах размером 20x20x150 мм двух зондовым методом по ГОСТ 23776-79 «Изделия углеродные. Методы измерения удельного электрического сопротивления».

Плотность материала определяли по ГОСТ 17818.8-90 «Графит. Метод определения плотности».

Результаты испытаний и их анализ

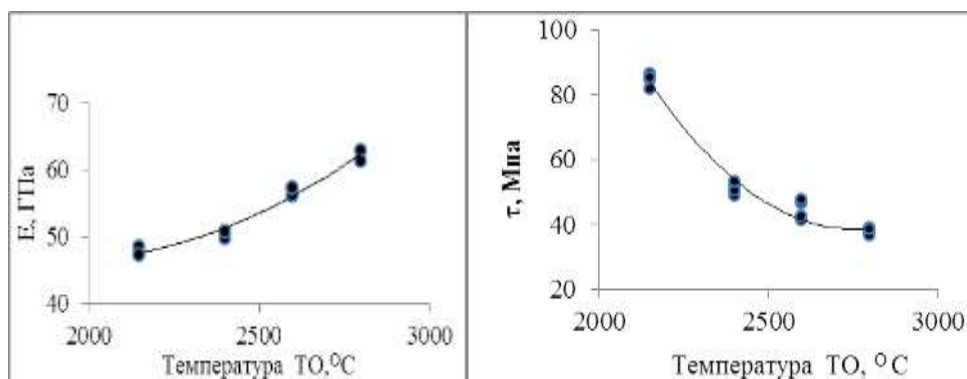
Результаты испытаний приведены на рисунке 3.

»



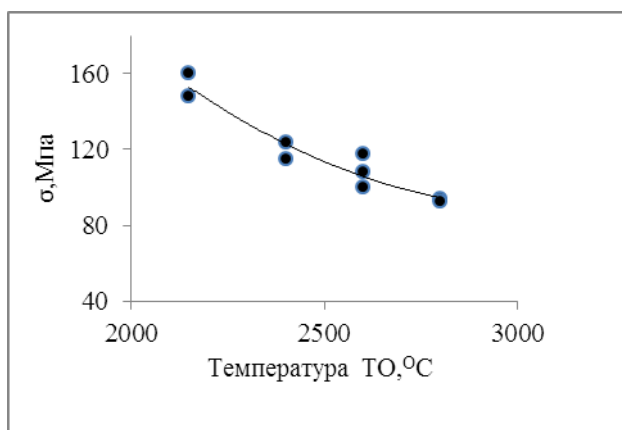
а)

б)



в)

г)



д)

Рисунок 3 - Зависимость свойств УУКМ 3D от температуры ТО

а- коэффициент теплопроводности, б - удельное электросопротивление, в- динамический модуль упругости, г-прочность при сдвиге на границе «УВ – матрица», д - предел прочности при изгибе

Как видно из рисунка 3а, коэффициент теплопроводности образцов 3D-УУКМ в результате термообработки растет от 40 до 100 Вт/м·К. Однако в данном случае вопрос о том, какой именно компонент материала определяет этот рост, более сложен. Так же, как и модуль упругости, коэффициент теплопроводности УУКМ при комнатной температуре сильно зависит от степени совершенства кристаллической структуры матрицы и волокна [1,2], в особенности от размера кристаллитов [8-10], а также от степени ориентации углеродных слоёв относительно теплового потока [9-10].

Известно, что для высокопрочных УВ на основе ПАН с ТТО порядка 1300°С коэффициент теплопроводности составляет около 12 [11]. Теплопроводность трехмерного каркаса из УВ, в отсутствие теплопроводящей матрицы не превышает 5 Вт/м·К. [12]. Однако для УВ с ТТО порядка 2000°С, согласно данным работы [8], значения коэффициента теплопроводности составляют уже 80-100 Вт/м·К и с увеличением температуры термообработки растут до 100-120 Вт/м·К. Примерно те же значения коэффициента теплопроводности, по-видимому, имеет и матрица - для тонкозернистых искусственных графитов коэффициент теплопроводности растет с температурой термообработки и при 2800°С также достигает значений 120-150 Вт/м·К. [6,9].

Вероятно, в нашем случае рост коэффициента теплопроводности образцов 3D УУКМ определяется изменением структуры матрицы, УВ и свойств границы «волокно-матрица» в результате графитации.

По мнению авторов монографии [1, стр.199], коэффициент теплопроводности 3D УУКМ определяется как матрицей, так и армирующим УВ, и его значения по оси Z можно оценить как аддитивную величину по правилу смесей. Данное утверждение подтверждается и расчетами авторов работы [8], согласно которым ни толщина слоев матрицы, ни её пористость не оказывают серьезного влияния на величину коэффициента теплопроводности УУКМ.

В нашем случае значения коэффициента теплопроводности для исходного материала, составляющие порядка 40 Вт/м·К, кажутся меньше ожидаемых значений, однако следует учесть, что для 3D-УУКМ коэффициенты теплопроводности в направлении X и Y, согласно расчетным данным [10], примерно в два раза выше.

Падение удельного электросопротивления с ростом температуры термообработки (ТТО) образцов 3D УУКМ от 26.6 до 11.2 мкОм·м (рис 3б), очевидно, также связано с графитацией как наполнителя, так и углерода матрицы. При ТТО 2800°С наблюдается наименьшее значение удельного электросопротивления, которое имеет ту же величину, что и для поликристаллических графитов с той же температурой графитации [6,10].

На рисунке 3в показан рост модуля упругости исследуемого материала от 48 до 65 ГПа. Измеренная величина модуля упругости в несколько раз ниже, чем модуль упругости УВ, аналогичного используемого в 3ДУУКМ на основе полиакрилонитрила (ПАН) и прошедшего термообработку в аналогичных условиях (от 2000 до 3000°С).

Динамический модуль упругости УВ увеличивается от 220 до 450 ГПа за счет увеличения размеров кристаллитов и снижения средних углов их разориентации относительно оси УВ [2,5]. Растет и степень совершенства кристаллической структуры и степень ориентации углеродных слоев матрицы УУКМ относительно оси стержней, в особенности вблизи поверхности армирующего УВ [1].

В нашем случае измеряемая величина модуля упругости образцов 3ДУУКМ, по-видимому, примерно соответствует оценке величины модуля упругости, сделанной с учетом того факта, что объемная доля волокна в исследуемых образцах не превышает 0,4.

Модуль упругости материала матрицы, согласно данным, полученных для изотропных искусственных графитов, может составлять 5-12 МПа [6].

В результате измерений, проведенных с помощью микроиндентора, модуль упругости материала матрицы составляет порядка 10 ГПа [7]. С ростом ТТО модуль упругости углерода матрицы, по-видимому, может расти, оставаясь в пределах указанных величин, и серьезно повлиять на измеренную величину модуля упругости 3D УУКМ не может. Таким образом, наблюдаемое увеличение модуля упругости исследуемого материала в нашем случае определяется в основном ростом модуля упругости УВ армирующих стержней.

Наиболее интересными представляются данные о снижении прочностных свойств 3D УУКМ с ростом ТТО. Исходные значения предела прочности при изгибе типичны для 3DUУКМ с пековой матрицей [1]. Из рисунка 3д видно, что прочность при изгибе снижается от 153 до 93 МПа, что составляет около 40% от начальной величины. Такое снижение можно объяснить хорошо известной тенденцией к снижению прочности армирующих УВ на основе ПАН в диапазоне ТТО 1500-2800°С.

По-видимому, снижение прочности следует ожидать и для углерода матрицы. Сам характер разрушения образцов при изгибе, полученных при различных ТТО, согласно визуальной оценке, не отличается.

Измерения сдвиговой прочности на границе «волокно-матрица» также показывают падение значений от 89 до 37 МПа с повышением ТТО, что составляет 58% от исходной величины. Однако характер разрушения при этом меняется: наблюдается «вытягивание» армирующих стержней из матрицы (Рисунок 2а и 2б), что в свою очередь указывает на уменьшение адгезионного взаимодействия на границе «волокно-матрица». Аналогичные данные получены авторами работ [11,12].

Исследования, методом СЭМ показали, что для УУКМ при температуре их получения (2150°С) структура матрицы на границе «волокно-матрица» графитоподобная и не содержит протяженных областей растрескивания. Большая часть филаментов окружена матрицей не плотно, а с зазором 30-80 нм (Рис. 4а), что соответствует описанному в литературе типу макроструктуры высокопрочных 3D УУКМ. После ТТО 2400°С на границе волокно-матрица возникают протяженные области растрескивания длиной 700-1000 нм (Рис. 4б), охватывающие большую часть окружности стержня.

При более высоких ТТО граничный слой приобретает разрыхленный характер с большим количеством трещин длиной до нескольких микрон (2600°С, Рис. 4в), причем при температуре 2800°С эти трещины распространяются глубоко в объем матрицы (Рис. 4г).

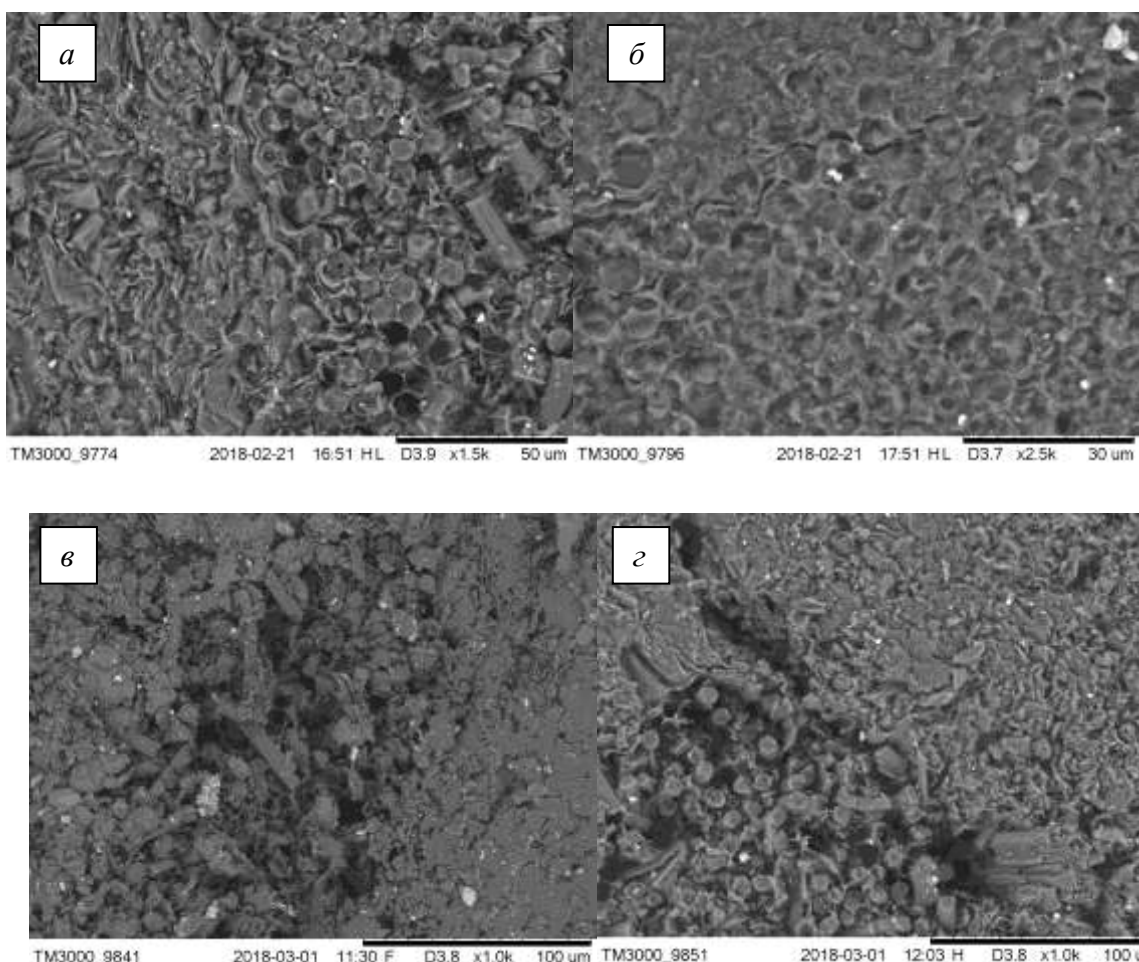


Рисунок 4 - Изменение макроструктуры 3ДУУКМ при различных температурах термообработки
a - 2150°C, *б*- 2400°C, *в* - 2600°C, *г*- 2800°C

Причиной подобного расслоения, подтвержденного методом СЭМ, является, на наш взгляд, различные значения коэффициентов термического расширения матрицы и наполнителя. Для УВ на основе ПАН, например, КТР в направлении перпендикулярном оси волокна с ростом ТТО увеличивается до $10 \cdot 10^{-6} \text{K}^{-1}$, в то время как вдоль оси волокна значения КТР стремятся к нулевым значениям [13]. В то же время для матрицы, по крайней мере для её изотропной части, значения КТР могут составлять те же значения, что и для поликристаллических графитов, т.е. $5 \cdot 10^{-6} \text{K}^{-1}$.

Заключение

Для образцов 3D УУКМ в результате повышения ТТО наблюдается увеличение значений модуля упругости, связанное, главным образом, с ростом модуля упругости армирующего углеродного волокна.

Также наблюдается рост коэффициента теплопроводности и падение удельного электросопротивления, что связано с графитацией как армирующего УВ, так и пековой матрицы.

Падение прочности при изгибе образцов 3ДУУКМ при повышении ТТО может быть связано с падением прочности армирующего волокна. Однако показано, что уменьшение сдвиговой прочности на границе «волокно-матрица» при повышении ТТО происходит в результате уменьшения адгезии между матрицей и наполнителем, а именно из-за отслоения прилегающих

слоёв матрицы от поверхности УВ и сопровождается появлением микротрещин, отсутствующих в исходном материале

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. E. Fitzer, Lalit M. Manocha FCarbon Reinforcements and Carbon/Carbon Composites, Springer-Verlag Berlin Heidelberg, 1998, eBook ISBN978-3-642-58745-0; DOI 10.1007/978-3-642-58745-0, Softcover ISBN 978-3-642-63707-0, P.344
2. Peter Morgan. Carbon Fibers and Their Composites. Taylor & Francis, 2005, 1153 P. (May 20, 2005 by CRC Press Reference - 1200 Pages - 993 B/W Illustrations ISBN 9780824709839 CAT# DK2300
3. С.А. Колесников, М. Ю. Бамборин, В. А. Воронцов, А. К. Проценко, Е. Г. Чеблакова Формирование уровня теплопроводности углерод-углеродного композиционного материала. Новые огнеупоры 2017 №2, стр.30-38.
- 4 А.К.Чурусов, Г.Г.Зайцев, А.А. Конюшенков. «Приближенный расчет прочности объемно армированных углеродных материалов с 3D и 4D-L структурами». Перспективные материалы, 2017, №7 стр.1-7
- 5 Newcomb, B.A., Processing, structure, and properties of carbon fibers, Composites: Part A (2016), doi: <http://dx.doi.org/10.1016/j.compositesa.2016.10.018>
- 6 Свойства конструкционных материалов на основе углерода. Справочник под редакцией к.т.н.В.П.Соседова . Москва, «Металлургия», 1975, стр. 41
- 7 WEI Liming, ZHANG Yue, XU Chenghai, QI Fei, MENG Songhe. Mechanical properties of 3D carbon/carbon composites by nanoindentation technique. J. Cent. South Univ. (2012) 19: 36–40 DOI: 10.1007/s11771-012-0969-6
- 8 C. Praderea, J.C. Batsale, J.M. Goyhe ´ne`che, R. Pailler, S. Dilhaire Thermal properties of carbon fibers at very high temperature. Carbon 47 (2009) 737–74.
- 9 Castle J.G. Heat conduction in carbon materials. Proceedings of the First and Second Conferences on Carbon, Buffalo, 1953, 1955, Pergamon Press, New York, 1956, p. 13-19.
- 10 A. I. LUTCOV, V. I. VOLGA and B. K. DYMOV. THERMAL CONDUCTIVITY, ELECTRIC RESISTIVITY AND SPECIFIC HEAT OF DENSE GRAPHITES Carbon, 1970, v.8, №6, pp.753-760/
- 11 Kimiyoshi Naito, Jenn-Ming Yang, Yibin Xu, Yutaka Kagawa. Enhancing the thermal conductivity of polyacrylonitrile- and pitch-based carbon fibers by grafting carbon nanotubes on them. CARBON 48 (2010) 1849 – 1857.
- 12 CHEN Jie, LONG Ying, XIONG Xiang, XIAO Peng . Microstructure and thermal conductivity of carbon/carbon composites made with different kinds of carbon fibers J. Cent. South Univ. (2012) 19 DOI: 1780–1784 DOI: 10.1007/s11771-012-1207-y.

ИЗУЧЕНИЕ ИЗМЕНЕНИЯ СВОЙСТВ УГЛЕРОД-УГЛЕРОДНОГО И УГЛЕРОД-КАРБИДОКРЕМНИЕВОГО КОМПОЗИЦИОННЫХ МАТЕРИАЛОВ ПОСЛЕ ИСПЫТАНИЙ В ВЫСОКОЭНТАЛЬПИЙНОМ ГАЗОВОМ ПОТОКЕ

Меламед А.Л., Корчинский Н.А., Ким Л.В., Воронцов В.А.

Акционерное общество «Научно-исследовательский институт конструкционных материалов на основе графита «НИИГрафит», г. Москва

vvoroncov@niigrafit.org

Аннотация

В данной работе рассмотрены изменения физико-механических и теплофизических свойств углерод-углеродного и углерод-карбидокремниевого композиционных материалов после воздействия высокоэнтальпийного газового потока на плазмотроне в Институте проблем механики им. А. Ю. Ишлинского (ИПМех) РАН и на испытательном стенде ФГУП «ЦИАМ им. П. И. Баранова».

Современные композиционные материалы успешно заменяют традиционные металлические сплавы в элементах конструкций авиационной и ракетно-космической техники, особенно работающие в нестационарном окислительном газовом потоке при высоких температурах. В подобных условиях наиболее эффективно применение композиционных материалов, матрица и армирующие элементы которых являются углеродными (УУКМ). При рабочих температурах до 1500°C возможно использование углеродно-наполненных материалов с карбидокремниевой матрицей и (или) защитным покрытием из УККМ.

В настоящее время скорости летательных аппаратов для использования на низких околоземных высотах во много раз превосходят скорость звука. При этом возрастают давления и температура торможения. При проектировании элементов конструкций высокоскоростной техники приходится сталкиваться со специфическими теплофизическими проблемами.

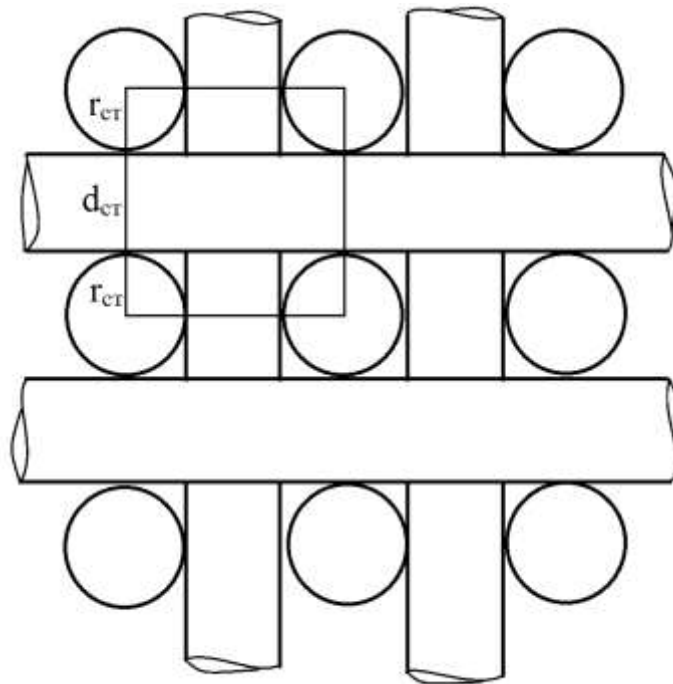
Целью данной работы является исследование изменений физико-механических и теплофизических свойств УУКМ 3Д и 4Д-Л структуры армирования и УККМ 4Д-Л в результате окисления в высокоэнтальпийном газовом потоке.

Структура 3Д позволяет получать более плотный каркас из углеродных стержней, чем структура 4Д-Л (рисунки 1, 2), а, следовательно, и больший коэффициент наполнения по волокну готового композита.

Матрица УУКМ формируется путём проведения 3 – 4 циклов пропитки каркасов (заготовок) среднетемпературным каменноугольным пеком – карбонизации и 4 - 6 циклов вакуумной заливки высокотемпературным каменноугольным пеком – пропитки-карбонизации под давлением (ПКД) – высокотемпературной обработки в электровакуумной печи с выдержкой при температуре около 2200 °С в течение 1 часа.

Открытая пористость – объёмная доля так называемых «проходных» пор при 3Д структуре ниже, поэтому на начальных циклах заготовки материала со структурой 4Д-Л интенсивнее набирают плотность, чем заготовки со структурой 3Д.

Также благодаря остаточной открытой пористости матрица УУКМ 4Д-Л более полно силицируется как при жидкофазном (пропитка расплавом) так и при парофазном (конденсация кремния из его паров) силицировании /2/.



$$K_{ст} = V_{ст}/V_{яч},$$

где $K_{ст}$ – максимальный объёмный коэффициент армирования по стержням композита со структурой 3Д;

$V_{ст}$ – объём, занимаемый стержнями внутри элементарной ячейки;

$V_{яч}$ – объём элементарной ячейки, представляющей собой куб со стороной равной двум диаметрам стержня.

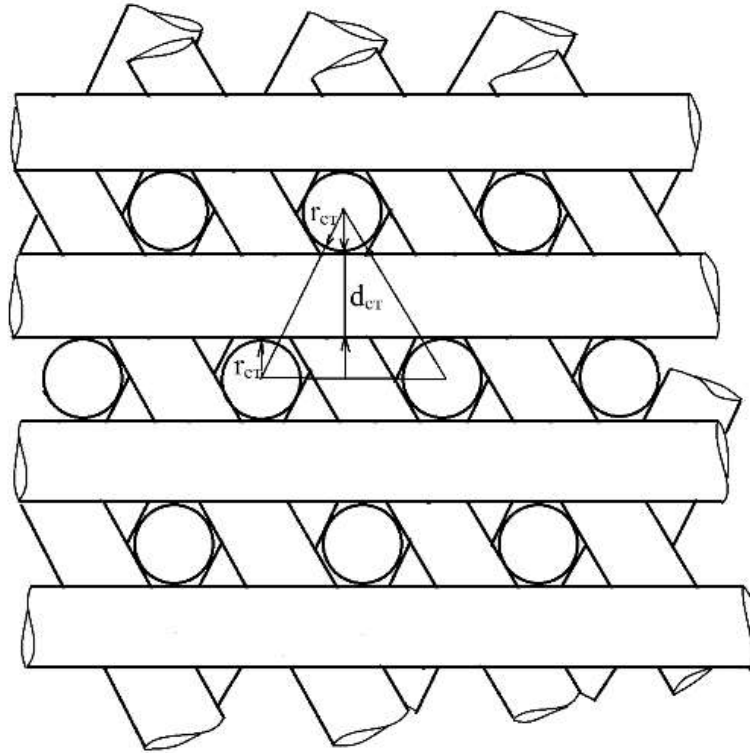
$$V_{ст} = (3\pi d_{ст}^3)/2,$$

где $d_{ст}$ – диаметр стержня.

$$V_{яч} = 8d_{ст}^3$$

$$K_{ст} = 3\pi/16 \approx 0,59$$

Рисунок 1 – Расчёт максимального объёмного коэффициента армирования по стержням композиционного материала со структурой 3Д.



$$K_{ст} = V_{ст} / V_{яч},$$

где $K_{ст}$ – максимальный объёмный коэффициент армирования по стержням композита со структурой 4Д-Л;

$V_{ст}$ – объём, занимаемый стержнями внутри элементарной ячейки;

$V_{яч}$ – объём элементарной ячейки, представляющей собой призму с основанием в виде равностороннего треугольника и высотой равной трём диаметрам стержня.

$$V_{ст} = 3V_x + V_z = 3\pi d_{ст}^3 / (2\sqrt{3}) + 3\pi d_{ст}^3 / 8,$$

где V_x – объём элементарной ячейки, занятый стержнем горизонтального направления X (Y или R);

V_z – объём элементарной ячейки, занятый стержнем вертикального направления Z;

$d_{ст}$ – диаметр стержня.

$$V_{яч} = 12d_{ст}^3 / \sqrt{3}$$

$$K_{ст} = (3\pi d_{ст}^3 / (2\sqrt{3}) + 3\pi d_{ст}^3 / 8) \sqrt{3} / (12d_{ст}^3) = \pi/8 + \pi\sqrt{3}/32 \approx 0,56$$

Рисунок 2 – Расчёт максимального объёмного коэффициента армирования по стержням композиционного материала со структурой 4Д-Л.

Для исследования изменения свойств после испытаний при температурах до 1500°C на плазмотроне из Института проблем механики РАН поступили образцы материалов на основе каркасов из углеродного жгутамарки ВМН-4:

УККМ 4Д-Л (масса до испытания: $m_0 = 226,76$ г);

УУКМ 4Д-Л ($m_0 = 209,84$ г).

Испытания продолжительностью 600 с проводились в высокоэнтальпийном потоке воздуха примерного состава: 78% N₂ + 21% O₂ + 1% CO₂ и инертных газов (мас. %) при давлении 0,1 атм. и мощности плазмотрона ВГУ-3 до 30 кВт /1/. Температура поверхности образцов достигала 1450 °С (рисунок 3).

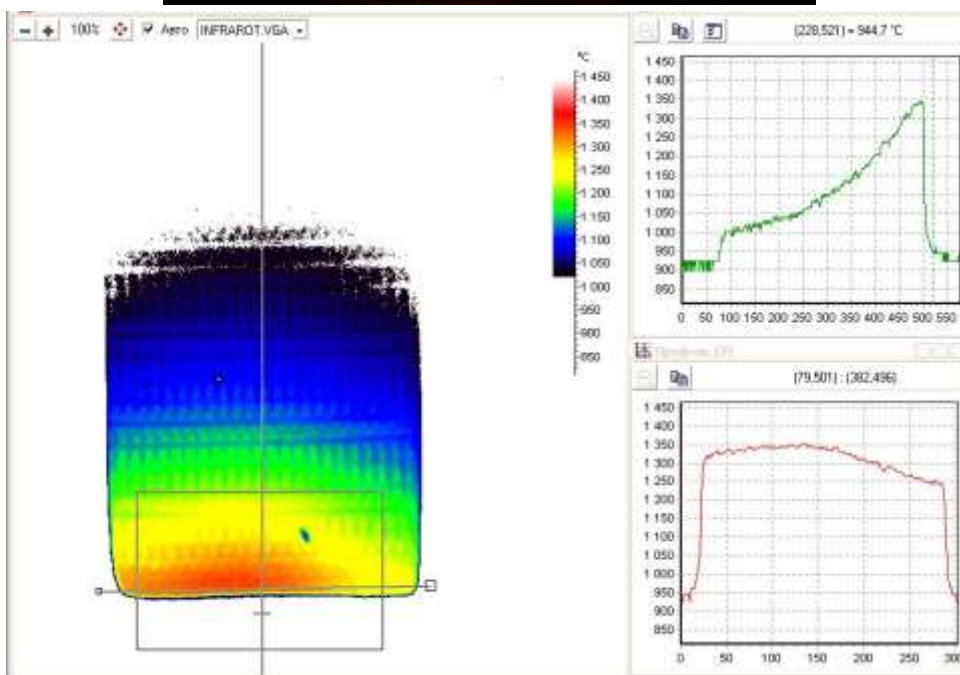


Рисунок 3 – Испытание образца УККМ-4Д-Л на ВГУ-3 в «ИПМех» РАН

После испытаний на плазмотроне были вырезаны цилиндрические образцы диаметром 15 мм и высотой 20 мм, для дальнейшего определения физико-механических и теплофизических показателей свойств по методикам АО «НИИГрафит», а именно:

- кажущейся плотности гидростатическим методом;
- среднего коэффициента теплопроводности при 20 °С;
- предела прочности при сжатии.

Полученные результаты приведены в таблицах 1, 2.

Таблица 1 – Изменение массы и плотности образцов после испытаний на плазмотроне

Материал образца	m_0 , г	m_1 , г	Δm , г	ρ_0 , г/см ³	ρ_1 , г/см ³	$\Delta \rho$, г/см ³
УККМ-4Д-Л	226,8	224,4	2,3(1,0%)	2,03	2,02	0,01(0,5%)
УУКМ-4Д-Л	209,8	193,3	16,6(7,9%)	1,92	1,88	0,04(2,1%)

$m_0, m_1, \Delta m$ – исходная и конечная масса образца, убыль массы в результате окисления;
 $\rho_0, \rho_1, \Delta \rho$ – исходная и конечная плотность образца, потери плотности в результате окисления

Таблица 2 – Изменение теплопроводности и прочности образцов после испытаний на плазмотроне

Материал образца	λ_0 , Вт/(м·К)	λ_1 , Вт/(м·К)	$\Delta \lambda$, Вт/(м·К)	σ_0 , МПа	σ_1 , МПа	$\Delta \sigma$, МПа
УККМ-4Д-Л	45,0	49,7	-4,7 (-10,4%)	165,0	162,4	2,5(1,5%)
УУКМ-4Д-Л	47,2	60,0	-12,8 (-27,2%)	122,1	115,3	6,8(5,5%)

$\lambda_0, \lambda_1, \Delta \lambda$ – коэффициент теплопроводности исходного материала и после испытаний на ВГУ-3, изменение коэффициента теплопроводности в результате окисления, знак « - » указывает на увеличение теплопроводности;
 $\sigma_0, \sigma_1, \Delta \sigma$ – предела прочности при сжатии, исходного материала и после испытаний на ВГУ-3 падение предела прочности в результате окисления

До проведения испытаний углеродная основа неоднократно подвергалась высокотемпературной обработке в электровакуумной печи выдержкой при температуре около 2200°С в течение 1 часа. Окисленное волокно имеет теплопроводность в 10 – 20 раз ниже, чем графитированное, поэтому увеличение теплопроводности после испытаний не может быть вызвано физико-химическими изменениями в УУКМ.

Частичное окисление карбидной матрицы УККМ с образованием диоксида кремния также не может привести к росту теплопроводности, так как коэффициент теплопроводности SiO_2 примерно в 4 раза ниже, чем SiC .

Таким образом, рост среднего коэффициента теплопроводности на 10-27% не смотря на уменьшение плотности материала, может быть объяснён только увеличением числа фононов. Из-за удаления части углеродных атомов в процессе окисления, возникают деформации квазикристаллической решётки матрицы УУКМ и УККМ, что приводит к электрической поляризации, квадрату которой прямо пропорционально число фононов [3], а в углеродных материалах фононная составляющая теплопроводности явно превалирует над электронной.

Для изучения влияния высокоэнтальпийного газового потока, имеющего температуру 2400°C на характеристики углерод-углеродного композиционного материала, была разработана конструкция, представляющая собой полый цилиндр квадратного сечения, собранный из 32 пластин, соединённых между собой посредством клея на основе фенольной смолы. Цилиндр был закрыт теплоизолирующим чехлом из стеклопластика на силиконовой основе (рисунок 4).

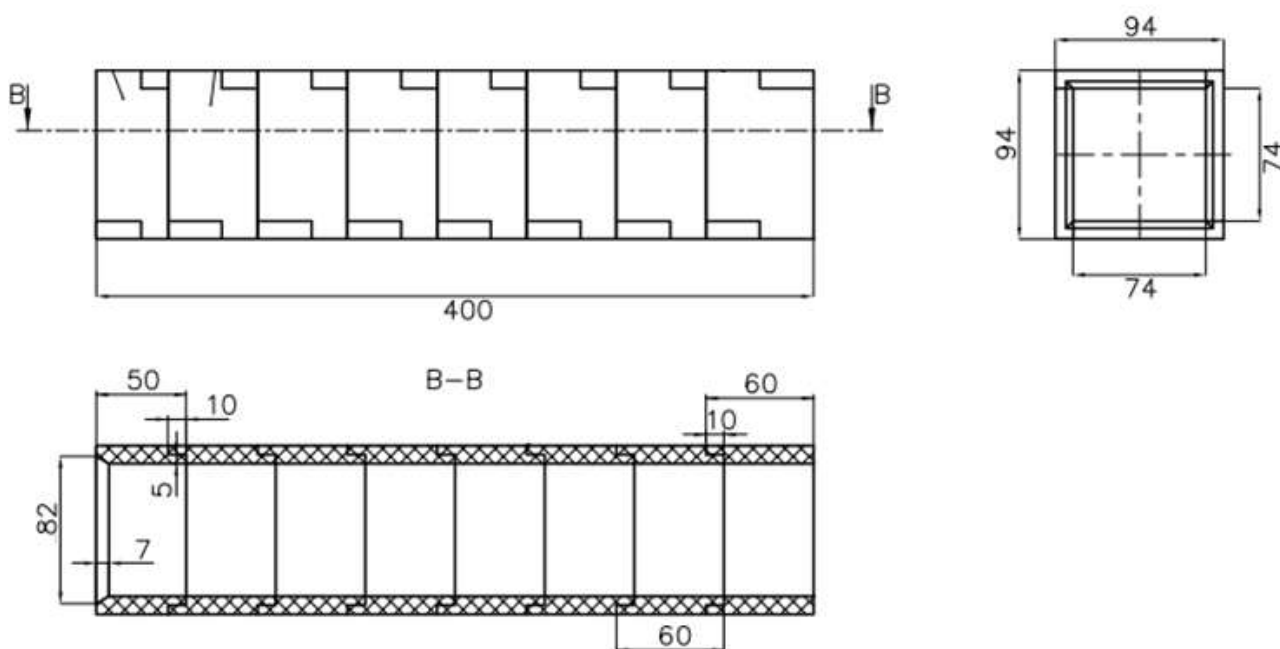


Рисунок 4 – Цилиндр из 32 пластин (8 ячеек) для испытаний на стенде (нумерация пластин от выходного отверстия по часовой стрелке).

Огневые стендовые испытания (ОСИ) проводились на комплексе стендов Ц-16 научно-испытательного центра ФГУП«ЦИАМ им. П. И. Баранова» по следующему режиму: давление – 0,4 МПа, температура – 2200 °С, длительность – 100 с (рисунок 5).

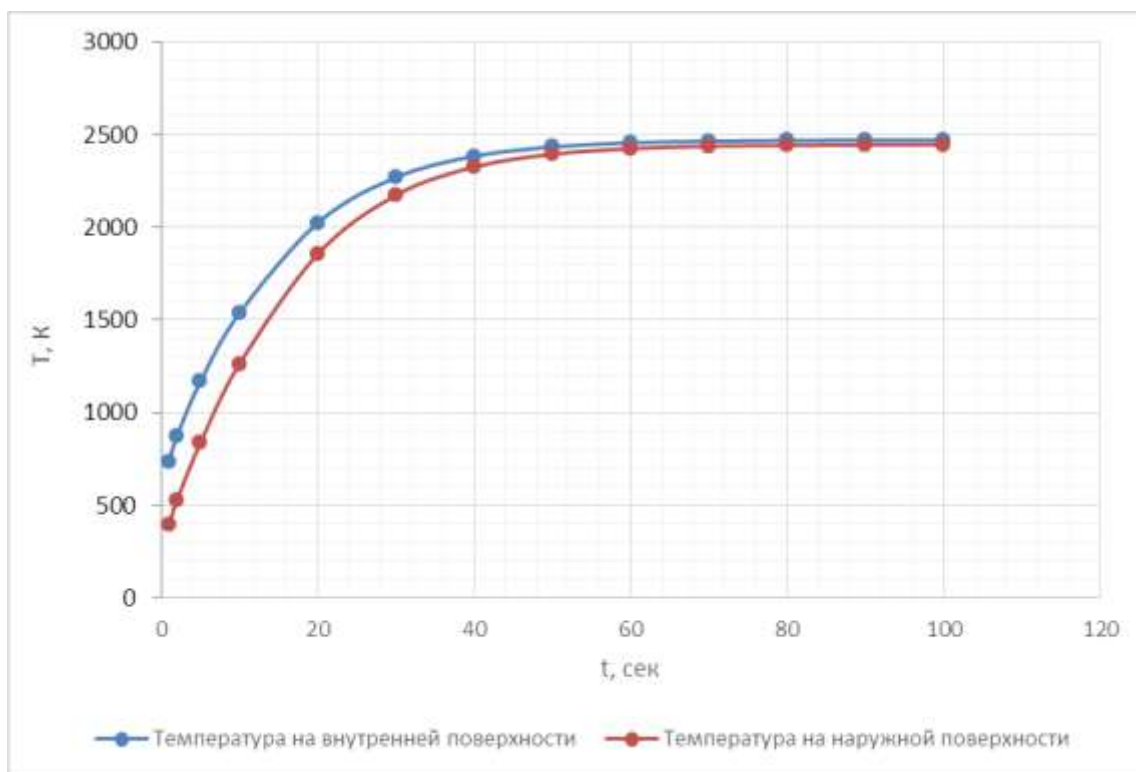


Рисунок 5 – Изменение температуры пластин пятой ячейки в процессе испытания.

Максимальный линейный унос в средней рабочей зоне цилиндра составил 2,2 мм. После испытаний цилиндр разобрали на составные пластины и определили их плотность гидростатическим методом. Максимальные потери плотности (рисунок 6) наблюдаются также в центральной зоне (ячейки № 4 - № 7), минимальные – вблизи входного отверстия (ячейка № 8).

Средний ряд пластин (ячейка № 4) имеет минимальный показатель плотности – $\rho_1=1,88 \text{ г/см}^3$, средний же показатель плотности по всем пластинам – $\rho_{1,ср}=1,90 \text{ г/см}^3$. Потери плотности, возникают из-за уноса материала, происходящего при окислении не только равномерно с поверхности образца, но и из-за преимущественного выгорания отдельных структурных составляющих. Так в процессе испытания наибольшему выгоранию подвержены филаменты (элементарные нити) углеродных жгутов, выходящие торцами на рабочую поверхность, в связи с тем, что их начальная плотность ниже средней по материалу. Например, для углеродной конструктивной нити УКН/5000 (ГОСТ 28008-88) плотность филамента – $1,80 \text{ г/см}^3$, а плотность менее подверженной уносу матрицы УУКМ – более $1,95 \text{ г/см}^3$.

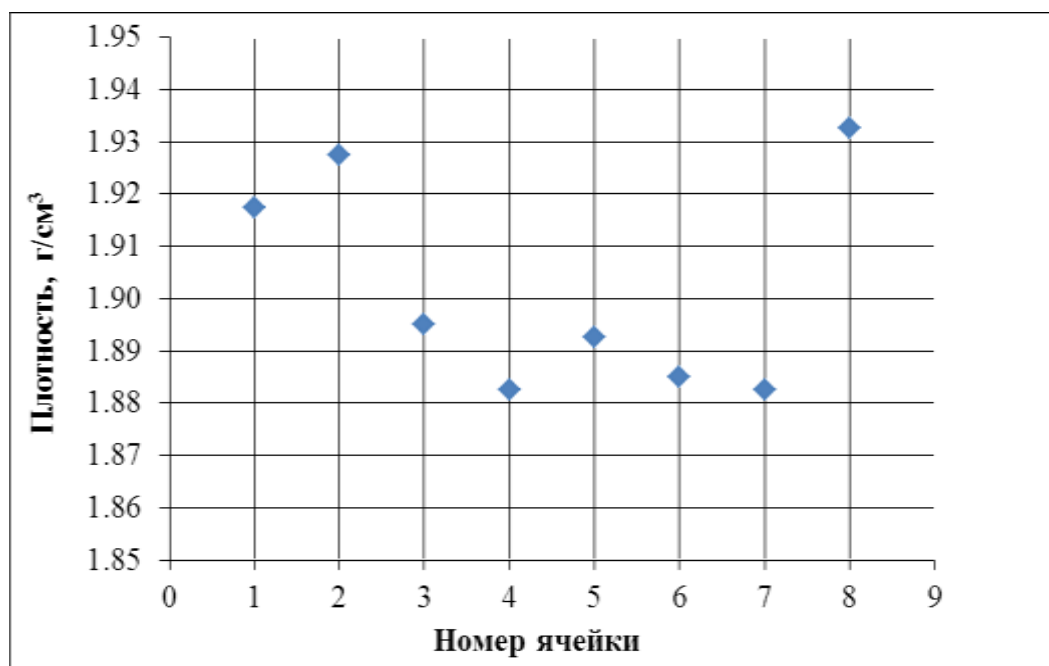


Рисунок 6 – Распределение средней плотности пластин по длине цилиндра после огневых стендовых испытаний (ОСИ), ячейка № 1 –выходное отверстие, ячейка № 8 – входное отверстие.

После проведения гидростатики из каждой пластины вырезали образцы для определения предела прочности при сжатии (кроме пластин с меньшей шириной из ячейки № 8), предела прочности при растяжении и коэффициента теплопроводности.

Сопоставление значений пределов прочности и коэффициента теплопроводности проводили с показателями свойств материала той же заготовки, из которой вырезали пластины.

Средняя прочность при сжатии по пластинам ячейки № 5 снизилась со 133,0 МПа до 111,5 МПа. Разница значений предела прочности при сжатии – $\Delta\sigma_c = 21,5$ МПа, что составляет 16 % от $\sigma_{0,c}$ (рисунок 7).

Более низкий начальный уровень предела прочности при сжатии по сравнению с прочностью материала заготовок обусловлен необходимостью испытания образцов нестандартных размеров, изготовленных из тонких пластин. Напряжённо-деформированное состояние плоских образцов с малым отношением площади поперечного сечения к длине усиливается возможной потерей устойчивости и дополнительным крутящим моментом.

Аналогичным образом снизился предел прочности при растяжении (рисунок 8), например для ячейки № 5 со 151,0 МПа до 139,7 МПа, разница составила – $\Delta\sigma_p = 11,3$ МПа, что приблизительно равно 8 % от $\sigma_{0,p}$.

В отличие от испытаний на сжатие для растяжения были использованы стандартные образцы.

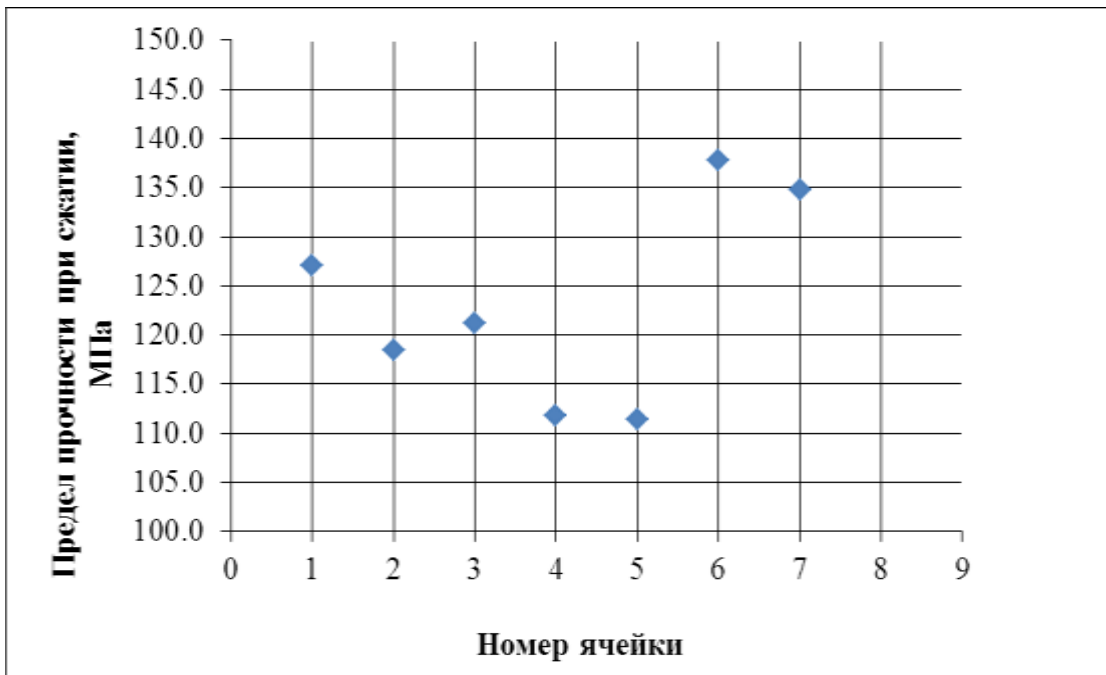


Рисунок 7–Средний предел прочности при сжатии послеОСИ.

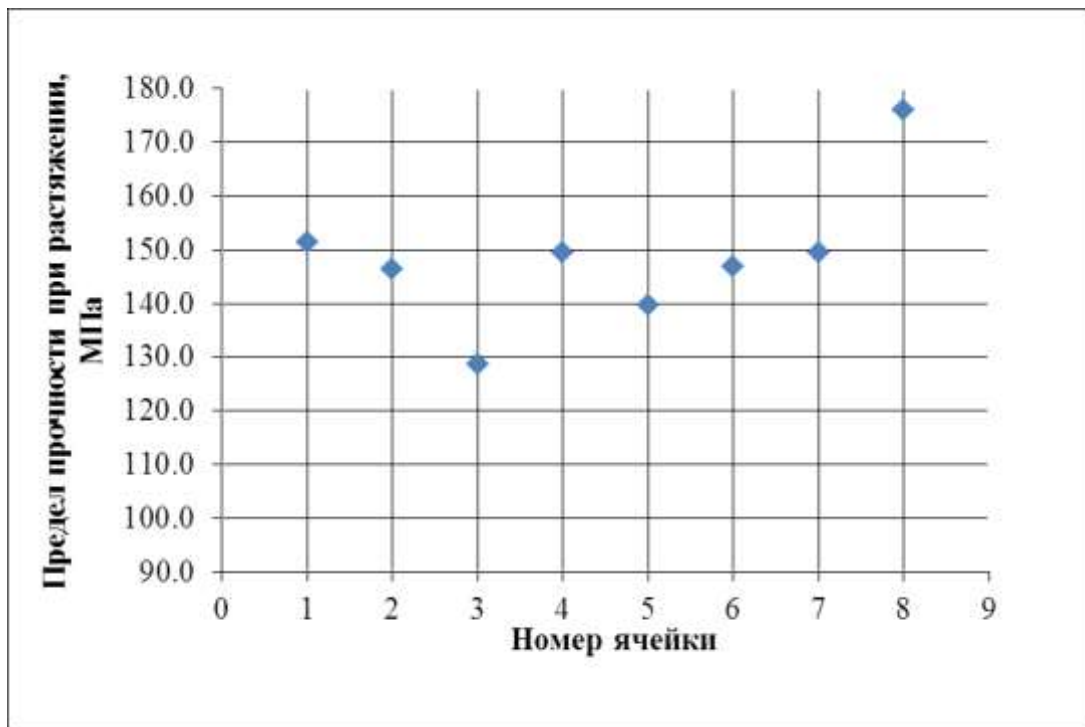


Рисунок 8–Средний предел прочности при растяжении послеОСИ.

Снижение прочности в результате окисления при испытаниях на стенде пропорционально падению плотности. Совершенно другая картина наблюдается для коэффициента теплопроводности (рисунок 9). Всплеск теплопроводности в центральной части сборки объясняется, скорее всего, ростом числа фононов также как и в образцах, испытанных на плазмотроне.

Различие между коэффициентами теплопроводности в направлениях Z и X , характерно для материалов, получаемых с применением направленного (не изостатического) прессования. В данном случае матрица УУКМ формировалась с применением ПКД на прессе с приложением усилия по оси заготовки, соответствующей направлению армирования Z . Различие между λ_{Z} и λ_{X} сохраняется только во входной ячейке, а далее нивелируется, как уже говорилось выше, благодаря преимущественному выгоранию армирующих жгутов, выходящих торцами на огневую поверхность.

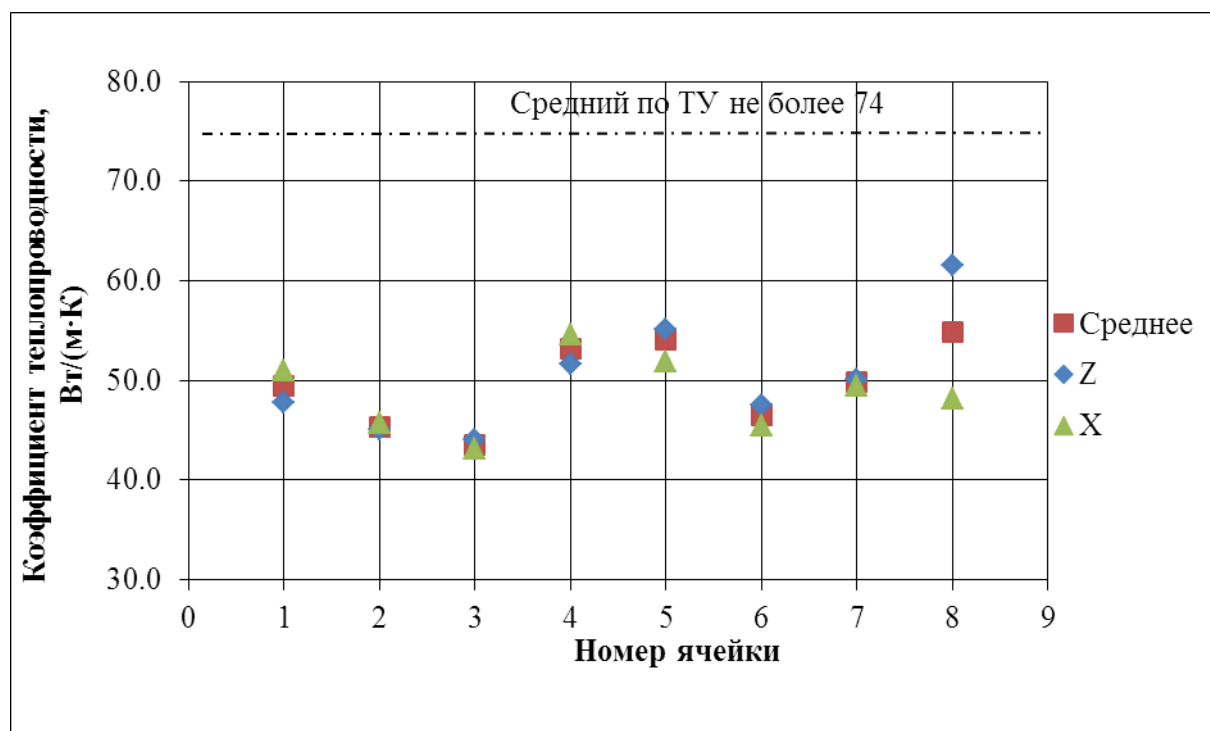


Рисунок 9 – Коэффициент теплопроводности после ОСИ, определённый в направлениях армирования: перпендикулярно – Z и параллельно – X газовому потоку.

При оценке температурной зависимости теплопроводности основную роль играют фононы с энергией выше дебаевской (θ), число которых линейно растёт с температурой $\propto T$, с. 15/. При $T \gg \theta$ время пробега обратно пропорционально температуре, это относится и к длине пробега, таким образом результирующая теплопроводность должна сохранять свой линейный рост, вызванный ростом числа высокоэнергетичных фононов.

Для выяснения характера температурной зависимости коэффициента теплопроводности УУКМ была проведена серия экспериментов, в том числе с окислением образцов на воздухе при термообработке в муфельной печи.

Известные методики определения коэффициента теплопроводности твёрдых образцов при высоких температурах [4] не дают удовлетворительных результатов для полупроводниковых и композиционных материалов. Сущность нового, разработанного в АО «НИИГрафит» метода заключается в косвенном нагреве цилиндрического канала, при теплопередаче излучением с графитового цилиндрического нагревателя (сердечника); измерении объёмного тепловыделения центральной части сердечника и температур в точках образца, расположенных на внешней поверхности и на глубине в стенке канала. При этом измерения осуществляются в условиях

установившегося теплового режима на различных стадиях ступенчатого нагрева образца от комнатной температуры через ряд промежуточных, интересующих исследователя температур вплоть до 2500 °С.

Образец выполняется в виде полого цилиндра (рисунки 10, 11) или набирается из колец толщиной около 20 мм. Нагрев осуществляется путём пропускания электрического тока через графитовый сердечник. Защита от окисления производится потоком аргона. Термостабильная зона длиной около 20 мм расположена между двумя верхними и двумя нижними монтажными отверстиями, где измеряется падение напряжения на сердечнике с помощью вольфрам – ренийевого потенциометра. Благодаря высокой излучательной способности сердечника и малому расстоянию между ним и внутренней поверхностью образца (менее 0,5 мм), количество тепла, поглощаемого на внутренней поверхности, практически равно объёмному тепловыделению в сердечнике на изотермическом участке длиной L , определяемого по падению напряжения U и силе тока I .

Расчётная формула для определения коэффициента теплопроводности получена на основе решения стационарного, одномерного уравнения теплопроводности в цилиндрической системе координат при известном тепловом потоке на внутренней поверхности образца:

$$\lambda = IU \ln(R_o / (R_o - h)) / (2\pi L (T_h - T_o)),$$

где I , U – сила тока и падение напряжения на нагревателе;

R_o – внешний радиус цилиндрического образца;

h – глубина отверстия в стенке образца;

L – длина изотермического участка;

T_h , T_o – температура на глубине h и на внешней поверхности.

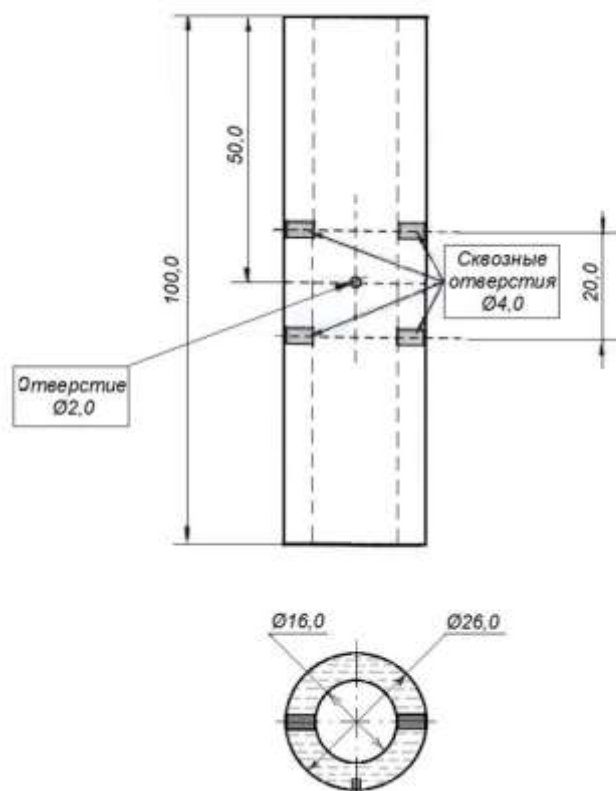


Рисунок 10 – Образец для определения коэффициента теплопроводности при температурах до 2500 °С.



Рисунок 11 – Образец УУКМ, перед определением коэффициента теплопроводности, термообработанный на воздухе с выдержкой при 900°C в течение 3 часов.

Наиболее выражен рост коэффициента теплопроводности образцов, прошедших окисление в щадящем режиме в защитной атмосфере CO₂, обеспечиваемой коксовой засыпкой(таблица 3). Влияние потерь плотности в этом случае минимально.

Таблица 3 – Результаты определения коэффициента теплопроводности образцов УУКМ и УККМ при высоких температурах.

Режим предварительной термообработки	Средняя плотность образцов, г/см ³	Коэффициент теплопроводности, Вт/(м·К)		
		1000 °С	1200 °С	1500 °С
УУКМ				
Без ТО	1,90	24,8	27,9	32,5
3 часа при 900 °С на воздухе	1,80	25,3	33,5	45,7
1 час при 900 °С на воздухе	1,87	26,3	34,9	47,7
1 час при 900 °С в коксовой засыпке	1,88	33,8	42,0	54,2
УККМ				
Без ТО	1,90	18,5	21,6	26,4
3 часа при 900 °С на воздухе	1,78	9,8	10,1	10,5

Выводы

1 Наблюдаемая потеря прочности УУКМ и УККМ после ОСИ незначительна и пропорциональна потере плотности. Углеродные материалы сохраняют работоспособность в течение всего времени испытания, в том числе благодаря характерному для них увеличению прочностных показателей с ростом температуры – в среднем в 2,5 раза в интервале 20 – 2200°C.

2 Экспериментально подтверждён рост среднего коэффициента теплопроводности при окислении образцов, вызванный увеличением числа фононов, который, хотя и компенсируется в некоторой степени падением плотности материала, должен учитываться при проведении термодинамических расчётов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1 А. Ф. Колесников, А. Н. Гордеев, В. И. Сахаров. Течение и теплообмен в сверхзвуковых струях воздушной плазмы: эксперимент на вч-плазмотроне и численное моделирование// Физико-химическая кинетика в газовой динамике. 2008. Т. 7.

2С. А. Колесников, И. А. Бубненко, Ю. И. Кошелев, А. Л. Меламед, А. К. Проценко, Н. А. Корчинский. Разработка и исследование армированных углеродных материалов с керамической защитой от окисления в воздушных потоках. Изв. вузов. Химия и хим. технология. 2018. Т. 61. Вып. 11.

3 В. Н. Глазков. Лекция 5. Кинетические и электрические явления в твёрдых телах и металлах: заметки к лекциям по общей физике. М. Изд-во МФТИ. Кафедра общей физики. 2017.

4А. Г. Коротких. Теплопроводность материалов: учебное пособие. Томский политехнический университет. - Томск: Изд-во ТПУ, 2011, с. 23-26.

**ОПРЕДЕЛЕНИЕ КОНФИГУРАЦИИ ТЕМПЕРАТУРНЫХ ПОЛЕЙ И ЭФФЕКТИВНОЙ
ТЕМПЕРАТУРЫ ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНОЙ ОБРАБОТКИ УГЛЕРОДНЫХ
МАТЕРИАЛОВ МЕТОДОМ РАМАНОВСКОЙ СПЕКТРОСКОПИИ
ПО ОБРАЗЦАМ – СВИДЕТЕЛЯМ**

**Самойлов В.М., Находнова А.В., Осмова М.А., Вербец Д.Б., Бубненко И.А.,
Степарёва Н.Н., Гареев А.Р., Фатеева М. А., Овсянников Н.Е.**

Акционерное общество «Научно-исследовательский институт конструкционных материалов
на основе графита «НИИГрафит», г. Москва

vsamoylov@niigrafit.org

Аннотация.

В статье дано обоснование и приведены примеры использования рамановской спектроскопии образцов – свидетелей на основе углеродного волокна (УВ) для оценки конфигурации температурных полей и определения эффективной температуры термической обработки (ТТО) в высокотемпературных (1000-3000⁰С) печах, применительно к технологии получения таких материалов как искусственные графиты, углерод-углеродные композиционные материалы (УУКМ) и углеродные волокна (УВ).

Приведены полученные экспериментально корреляционные зависимости параметров рамановской спектроскопии углеродных материалов от ТТО, предложено использовать соотношение интегральных интенсивностей спектральных полос D и G - параметр I_D/I_G для получения наиболее точных и воспроизводимых результатов. Экспериментально обоснован выбор УВ на основе полиакрилонитрила (ПАН) в качестве образцов – свидетелей. Показано также, что для исследованных образцов УВ на основе ПАН, прошедших термообработку в интервале температур 1000-3000⁰С, параметр I_D/I_G хорошо коррелирует с параметрами рентгеноструктурного анализа.

Приводится ряд примеров применения метода рамановской спектроскопии образцов - свидетелей для определения «эффективной» ТТО углеродных материалов в технологических процессах получения углерод-углеродных композиционных материалов, искусственных графитов и УВ на основе ПАН, а также для определения температурных полей как лабораторного, так и промышленного оборудования для высокотемпературной обработки углеродных материалов в интервале температур 1000-3000⁰С, в частности на печах Таммана, электровакуумных печах сопротивления и печах Ачесона.

Введение

Конструкционные углеродные материалы чрезвычайно востребованы в современном авиа- и ракетостроении, космической технике, ветроэнергетике, а также в автомобилестроении и производстве спортивного инвентаря премиум- класса [1-5]. Среди таких материалов - углеродные волокна [6,7], углерод- углеродные композиционные материалы и полимерные композиционные материалы на основе УВ или дисперсного графита [7-8], искусственные и естественные графиты различных марок и т.д. [9-11]. При производстве углеродных наполнителей для таких материалов и самих вышеперечисленных материалов используется высокотемпературная обработка в интервале температур от 1000 до 3000⁰С, в неокислительной атмосфере, в вакууме или инертной среде [6-11].

В этом диапазоне температур формируется графитовая кристаллическая решётка углеродных материалов, определяющая их физико-механические и теплофизические свойства [6-15]. Целью процесса высокотемпературной обработки является получение обрабатываемого материала с определённой кристаллической структурой, что и обеспечивает необходимый комплекс эксплуатационных характеристик УВ [6-7], УУКМ [7,8, 12-14], искусственных графитов [9,10,15] и других подобных материалов.

Известно, что измерения температур при проведении процессов высокотемпературной обработки должны быть проведены как с использованием термоэлектрических датчиков (термопар), дилатометров, так и с применением спектральной (оптической, ИК, и т.д.) пирометрии [16-20]. Однако, применительно к процессам высокотемпературной обработки углеродных материалов в диапазоне 1000-3000°C возникает ряд дополнительных трудностей:

- взаимодействие углерода с материалом термопар, в особенности с платиной (с образованием твёрдых растворов) [18,21] и вольфрамом (с образованием карбидов) [21-24];
- изменение степени черноты и теплофизических свойств материала из-за изменения его кристаллической структуры в процессе высокотемпературной обработки [9-10,16-18];
- необходимость осуществлять контроль температур при движущемся обрабатываемом материале. Например, при получении высокопрочных и высокомодульных УВ, скорость протяжки жгута УВ через нагреватель может достигать нескольких десятков метров в час [6,7];
- необходимость контроля температур в условиях выделения летучих продуктов от 2 до 15 % от массы обрабатываемого материала, затрудняющих применение пирометрии [9-10, 22-24];
- необходимость контроля высоких температур – до 3000°C в значительных по объёму пространствах, в том числе и в таких местах, где технически невозможно провести замеры оптическими методами или с помощью термопар. Так, высокотемпературные вакуумные печи могут иметь рабочее пространство от 1 до 5 м³ [11]. Печи для графитации конструкционного графита и графитовых электродов (Ачесона и Кастнера) могут иметь объёмы от десятков до сотен кубических метров. [22-24].

В результате, в настоящий момент надёжных и доступных методов контроля температуры обработки непосредственно на заготовке углеродного материала или температурных полей в рабочих объёмах высокотемпературных печей, использующихся в производстве углеродных материалов, не существует. В связи с этим, при проведении высокотемпературных процессов при получении углеродных материалов используются преимущественно косвенные методы определения ТТО, когда термопарой или оптическим пирометром измеряют температуру только в определённом месте печи [6,7,24-25], или даже расчётные методы определения ТТО по потребляемой мощности, например, при графитации заготовок конструкционного графита или графитовых электродов. [26-29].

При необходимости более точных и надёжных измерений прибегают к использованию образцов - свидетелей, которые размещаются в рабочем пространстве печи и проходят термообработку вместе с обрабатываемым материалом. После извлечения из печи на образцах - свидетелях проводятся измерения какого-либо свойства, а затем, по предварительно установленной зависимости данного свойства от температуры термообработки, можно определить «эффективную» ТТО в том месте печи, где находился образец- свидетель [30- 32].

Целью данной работы было оценка возможности определения эффективной температуры обработки углеродных материалов в высокотемпературных печах по параметрам рамановской спектроскопии образцов –свидетелей.

МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

В качестве образцов для исследования были использованы полуфабрикаты серийно выпускаемых углеродных материалов с ТТО менее 1000°C : кокс пековый ($800\text{--}900^{\circ}\text{C}$), обожженная заготовка графита МПГ ($800\text{--}900^{\circ}\text{C}$ ТУ), стеклоуглерод ($800\text{--}900^{\circ}\text{C}$), и окисленное ПАН-волокно производства «ЗУКМ» после карбонизации в инертной среде при 800°C . Также использовали серийно выпускаемые УВ производства Umatex: УКН-5000, УКН-5000 (ТТО 2170°C), УКН-3К, ВМН-4 №12/1, ВМН-4 (ТТО 3000°C), УМТ 40-3К-ЕР, УМТ 45-12К-ЕР, УМТ 49-12К-ЕР, УМТ 400-12К-ЕР, УМТ 430-12К-ЕР, УМТ 530-12К-ЕР, УМТ 42 (ТТО 1660°C), УМТ 42(ТТО 1960°C), УМТ 42, ТТО 2220°C ; УВ производства фирмы «Тогау»: Т- 300, Т- 700, Т- 1000; а также углеродные ткани марок УТ-900 2/2 саржа Ткань 2/2 и саржа 200 г/м^2 фирмы «Порше».

Термообработку (графитацию) исходного УВ проводили на экспериментальной линии ЛПУ-1, разработанной в АО «НИИГрафит» [33]. Протяжка осуществлялась посредством подающих и принимающих механизмов: подающего шпуляричника, приёмно-намоточного устройства, транспортирующих семивальцев. Скорость протяжки регулировалась частотным преобразователем, усилие вытяжки измерялось тензодатчиком. Вытяжка и нагрузка на термообрабатываемый углеродный жгут осуществлялась посредством изменения скоростей подающих и принимающих механизмов, фиксируемая тензодатчиком [33].

Высокотемпературную термообработку проводили в модернизированной печи Таммана [33,34], смонтированной в охлаждаемом стальном корпусе, в атмосфере инертного газа (аргона). Использовали два вида нагревателя: один для термообработки при температурах до 3000°C комбинированного типа [34], и трубчатый графитовый нагреватель консольного типа специальной конструкции из среднезернистого графита ГМЗ, имеющий общую длину 600 мм, обеспечивающий устойчивую работу при температурах до 2600°C , который при этом обеспечивает высокотемпературную зону нагрева порядка 200 мм, в пределах которой значения ТТО различались не более чем на 50°C относительно значений максимальной температуры в центре нагревателя, измеренной пирометром.

Измерения температуры осуществлялось оптическим пирометром ЭОП-66 (при температурах от 800 до 3000°C и вольфрам-рениевыми термопарами (при температурах до 2500°C).

Первая серия образцов УВ на основе ПАН была получена в стационарных условиях, на образцах жгутов волокна УМТ- 45, помещённых в графитовый тигель, размещённый в зоне максимальной температуры внутри нагревателя. Вторая серия образцов была получена путём непрерывной протяжки УВ с температурой обработки 800°C через нагреватель модернизированной лабораторной печи Таммана со скоростью 16 м/час.

Рамановские спектры УВ с различными температурами обработки снимали с поверхности филаментов УВ. Регистрацию вели в широком спектральном диапазоне $700\text{--}3000\text{ см}^{-1}$ с помощью конфокального рамановского микроспектрометра Renishaw inVia Reflex, снабжённого оптическим микроскопом и охлаждаемым ССD детектором. Размеры пятна лазера при увеличении $\times 100$ составляют 0,5 мкм. Мощность лазерного излучения 1 мВт. Возбуждающее излучение твердотельного Nd:YAG-лазера с диодной накачкой имело длину волны 532 нм.

В спектре первого порядка ($1000\text{--}2000\text{ см}^{-1}$) углеродные материалы, в том числе УВ, как правило, показывают две характерные полосы [35-39].

Одна из них — это разрешенная комбинационным рассеянием полоса 1580 см^{-1} , соответствующая идеальной графитовой колебательной моде с симметрией E_{2g} , часто называемая G-модой [35-39]. Полоса G определяется колебаниями атомов углерода в плоскости графеновых слоёв и ассоциируется с атомами углерода в состоянии sp^2 -гибридизации. Другая активная полоса комбинационного рассеяния 1360 см^{-1} индуцируется неупорядоченными атомами углерода, соответствует колебаниям решетки с симметрией A_{1g} , называется D-модой [34-38]. Полоса D ассоциируется с атомами углерода в состоянии sp^2 и sp^3 гибридизации, локализующихся в области дефектов и периферии графеновых слоёв [35-39]. Полоса D отсутствует в монокристаллическом графите, и увеличение её интенсивности принято считать результатом увеличения количества неупорядоченного или периферийного углерода [35-39]. Согласно результатам многочисленных работ, при размерах кристаллитов менее 2 нм соотношение интегральных интенсивностей этих полос, параметр I_D / I_G , зависит от концентрации дефектов и подчиняется уравнению Феррари [38,40-42], а при размерах кристаллитов более 2 нм параметр I_D / I_G , определяется средними расстояниями между дефектами, и для углеродных материалов на стадии графитации позволяет характеризовать средние размеры кристаллита L_a из соотношения Туинстры-Кёнига [35,36, 39-42]:

$$\frac{I_D}{I_G} = \frac{C(\lambda)}{L_a}, \quad (1)$$

где $C(\lambda)$ - постоянная, зависящая от длины волны и энергии лазерного излучения, C ($\lambda = 532 \text{ нм}$) примерно равна 4,4 нм [35,36,39].

Более сложной является интерпретация вторичной полосы 2D, появляющейся при достаточно высокой степени совершенства кристаллической структуры исследуемого материала и состоящая, как правило, из нескольких компонентов [36,39]. Однако для целей данного исследования полоса 2D на составляющие не разлагалась и рассматривалась как интегральная линия.

Рентгенофазовый и рентгеноструктурный анализ высокомодульных УВ проводили на рентгеновской установке ДИФРЕЙ – 401 с острофокусной рентгеновской трубкой с кобальтовым (Co) анодом, с изогнутым координатно-чувствительным детектором и с одновременной регистрацией дифракционной картины в большом интервале углов. Для дифракционных исследований используется K_{α} -серия рентгеновского излучения, для фильтрации K_{β} -серии непосредственно перед окном детектора устанавливается селективно поглощающий β – фильтр (Fe). Абсолютная погрешность при измерении угловых положений дифракционных максимумов не превышает $\pm 0,03$ град.

Межслоевое расстояние d_{002} рассчитывали по положению центра тяжести линии (002) из уравнения Вульфа – Брэгга [9,10]:

$$d_{002} = \frac{n\lambda_p}{2 \sin \vartheta}, \quad (2)$$

где $n = 1$ – порядок отражения;

λ_p – длина волны рентгеновского излучения;

ϑ – угол отражения, определяемый из геометрии съемки.

Высоту кристаллитов L_c рассчитывали по полуширине дифракционных максимумов, используя модифицированную формулу Селякова–Шеррера [9,10]:

$$L = \frac{A\lambda_p}{\beta \cos \vartheta}, \quad (3)$$

где β – полуширина дифракционного пика (002);

$A = 0,89$ – постоянная, зависящая от формы частиц.

Анализ дифракционных линий проводили с помощью программы Diffract АО "Научные приборы" Санкт-Петербург.

Для уменьшения влияния ориентации филаментов на интенсивность дифракционного максимума (002), жгуты УВ предварительно измельчались на агатовой шаровой мельнице «Fritsch» в течение 15 минут. Время измельчения выбиралось таким образом, чтобы уменьшить вариацию интенсивности дифракционного максимума (002) при укладке порошкообразного образца.

Физико-механические свойства УВ определяли как средние по 25 измерениям значениям прочности и модуля упругости, полученных УВ по стандартным методикам АО «НИИГрафит», в соответствии с ГОСТ 6943.5-79, ГОСТ280008-88.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Термин «эффективная» температура термообработки используется, когда надо описать температурное воздействие в сочетании с действием дополнительных факторов, которые оказывают влияние на сам результат воздействия температуры.

Поскольку именно кристаллическая структура углеродных материалов трансформируется при высокотемпературной обработке (что и является главной причиной изменения свойств обрабатываемого материала), измеряемый параметр должен быть напрямую связан с кристаллической структурой углеродного материала. Можно было бы непосредственно измерять параметры кристаллической решётки обрабатываемого материала, например межслоевое расстояние d_{002} , диаметр L_a и высоту кристаллитов L_c , и по ним определять достигнутую эффективную температуру обработки. Это возможно, например, для процесса высокотемпературной обработки углеродных материалов, как это показано в работах [6,7,9,10,30-32]. Однако это весьма сложная, трудоёмкая и длительная процедура.

Рамановская спектроскопия обладает высокой чувствительностью к особенностям кристаллической структуры и имеет серьёзные преимущества из-за отсутствия сложной пробоподготовки, высокой экспрессности анализа и возможности автоматизированной обработки спектральных данных.

В наших предшествующих работах [43, 44] были приведены рамановские спектры боковой поверхности филаментов УВ, полученных при различных ТТО. Было показано, что и сам вид спектров, и динамика изменений параметров рамановской спектроскопии с ростом ТТО подобны наблюдаемым для других классов углеродных материалов [34, 36, 40,41,44-46].

С целью выбора образцов - свидетелей были измерены параметры I_D/I_G

на образцах УВ, стеклоуглерода, кокса и графита МПГ-7, прошедших высокотемпературную обработку при ТТО порядка 1500, 2000 и 2500⁰С. Результаты приведены в таблице 1.

Таблица 1- Средние значения параметров I_D / I_G и коэффициенты их вариации для образцов углеродного волокна, стеклоуглерода, пекового кокса и искусственного графита МПГ-7 при различных температурах обработки.

Материал	ТТО, ° С	I_D / I_G ср. отн.ед.	$K_{\text{вар}}$, %
Волокно УМТ-45	1480	1,271	3,4
Волокно УМТ-45	2010	0,664	10,5
Волокно УМТ-45	2530	0,306	15,5
Стеклоуглерод	1480	1,206	7,5
Стеклоуглерод	1987	0,797	20,1
Стеклоуглерод	2610	0,138	26,5
Кокс пековый	1480	1,141	16,7
Кокс пековый	2010	0,421	52,1
Кокс пековый	2530	0,192	182,1
Графит МПГ-7	1480	1,086	23,9
Графит МПГ-7	1987	0,684	38,7
Графит МПГ-7	2610	0,133	214,2

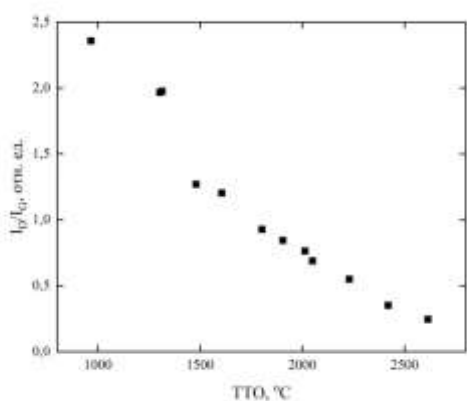
Из представленных в таблице 1 данных видно, что чувствительность параметра I_D / I_G к ТТО примерно одинакова. Однако существует значительная вариация спектральных параметров, измеренных на одном образце. Из общих соображений это понятно, так как трудно представить абсолютную идентичность кристаллической структуры даже в пределах одного микрообразца, так как все исследуемые объекты являются поликристаллическими материалами. Очевидно, что минимальную вариацию по значениям измеряемого параметра I_D / I_G при всех температурах обработки имеют образцы УВ на основе ПАН.

По нашему мнению, это связано с тем, что исходный ПАН является полимером стабильного состава с жёстко фиксированными условиями получения [6,7], что и позволяет получать УВ с наименьшей вариацией параметра I_D / I_G , из исследованных нами материалов. Отметим, что несмотря на использовании нами термина микроструктура, речь идёт о однородности кристаллической структуры углеродных материалов на субмикронном уровне. Более высокие вариации наблюдаются для стеклоуглерода, получаемого из фенолформальдегидной смолы, также достаточно стабильного состава [10,47,48]. Для получения

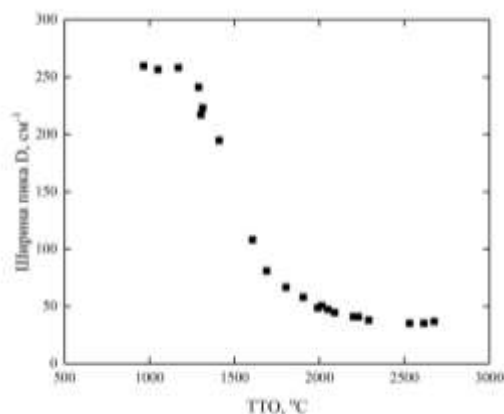
пекового кокса использовали высокотемпературный каменноугольный пек с весьма широким молекулярно-массовым распределением [48, 49], при этом температура коксования варьируется в широких пределах - от 500 до 700 °С [10,23,48,50]. Хорошо известно, что коксы содержат обычно несколько структурных составляющих разных типов [10,48-51], что и приводит к получению микронеоднородного материала и, соответственно, к высоким вариациям параметров рамановской спектроскопии. Что касается графита МПГ-7, то его получение связано с применением кокса-наполнителя и высокотемпературного пека-связующего, смесь которых подвергается глубокой механохимической обработке [10, 49 -52]. После прессования и высокотемпературной обработки, конечный материал также имеет не менее 2-х микроструктурных составляющих [47,49-52], и также является микронеоднородным, причём даже в большей степени, чем исходный кокс-наполнитель, как это видно из табл.1.

На рисунке 1 приведены зависимости некоторых параметров рамановской спектроскопии от температуры обработки для образцов УВ. Зависимости показывают, что с ростом ТТО наблюдается снижение соотношения интегральных интенсивностей пика G по отношению к пику D- параметр I_D/I_G , и уменьшение полуширины пиков D и G, измеренных на полувысоте $\Gamma(\omega_D)$ и $\Gamma(\omega_G)$ (см.рис.1 б).

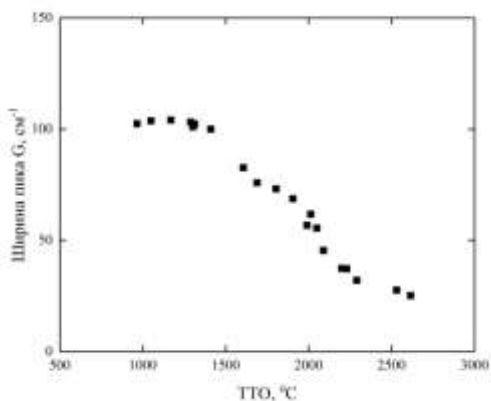
Очевидно, что с ростом ТТО УВ уменьшается соотношение интегральных интенсивностей пика G по отношению к пику D- параметр I_D/I_G (см.рис.1а), уменьшаются полуширины пиков D и G, измеренная на полувысоте –параметры $\Gamma(\omega_D)$ и $\Gamma(\omega_G)$ (см.рис.1 б,в). Согласно результатам работ [35,38], уменьшение параметров I_D/I_G и $\Gamma(\omega_G)$ обусловлено ростом размеров кристаллитов L_a , происходящих при высокотемпературной обработке УВ.



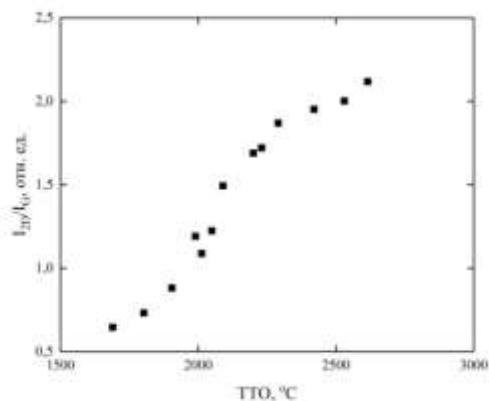
a



б



б

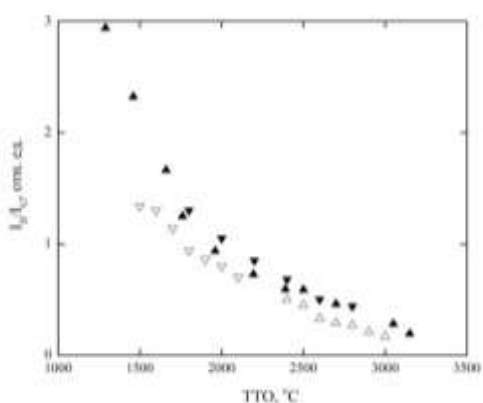


з

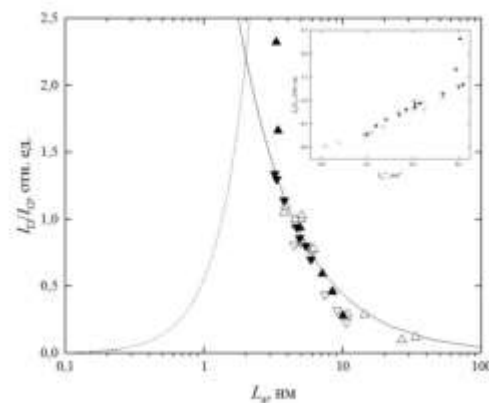
Рисунок 1. Взаимосвязь параметров рамановской спектроскопии с температурой обработки УВ на основе ПАН: **а** – параметр I_D/I_G ; **б** – ширина спектральной полосы D; **в** – ширина спектральной полосы G; **з** – параметр I_{2D}/I_G .

При повышении ТТО до 2000 °С и выше, на образцах УВ появляется вторичный пик 2D. Зависимость соотношения интегральных интенсивностей линий 2D и G от ТТО УВ также приведена на рисунке 1 **з** и показывает рост параметра I_{2D}/I_G с ростом ТТО образцов УВ.

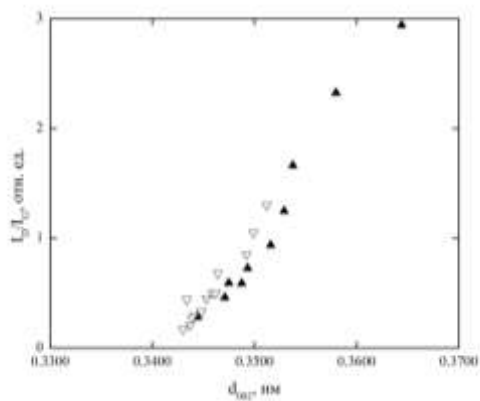
Следует отметить, что с ростом ТТО меняются и другие параметры рамановских спектров УВ, в частности положение линий D и G, и 2D и др., а также их ширина. Однако, для целей данного исследования нами был выбран параметр I_D/I_G , как наиболее точно измеряемый и воспроизводимый. Корреляционные зависимости между параметрами I_D/I_G и параметрами рентгеноструктурного анализа для УВ с различными ТТО представлены на рисунке 2.



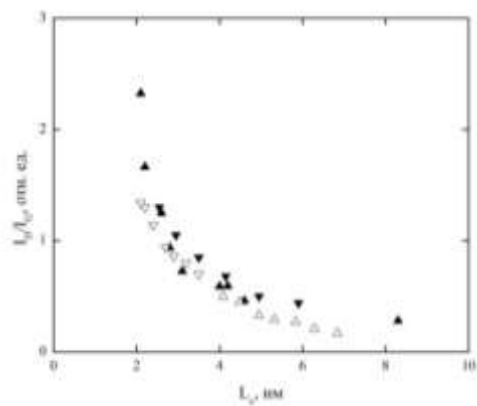
а



б



а



б

Рисунок 2. Взаимосвязь параметра I_D/I_G с температурой обработки УВ и параметрами кристаллической структуры для УВ на основе ПАН: **а** - зависимость I_D/I_G от температуры обработки УВ в интервале от 1290 до 3150 °С. ▲ - экспериментальные данные; △ - по данным [53]; ▽ - по данным [54]; ▼ - по данным [55]. **б** - результаты сопоставления значений L_a , измеренных методом рентгеноструктурного анализа, с параметром I_D/I_G . Сплошная линия - соотношение Туинстры-Кёнига $I_D/I_G \sim L_a^{-1}$; Пунктирная линия - $I_D/I_G \sim L_a^2$; ▲ - экспериментальные данные; △ - по данным [35]; ▽ - по данным [56]; ▼ - по данным [54]. На вставке - зависимость параметра I_D/I_G от значений L_a^{-1} полученных методом рентгеноструктурного анализа. ▲ - экспериментальные данные; △ - по данным [35]; ▽ - по данным [56], ▼ - по данным [54]. **в** - взаимосвязь параметра I_D/I_G с межслоевым расстоянием d_{002} . ▲ - экспериментальные данные; △ - по данным [53]; ▽ - по данным [55]. **г** - взаимосвязь параметра I_D/I_G с высотой кристаллитов L_c . ▲ - экспериментальные данные; △ - по данным [53]; ▽ - по данным [54]; ▼ - по данным [55].

В ходе дальнейших исследований предлагаемый подход использовался для решения ряда практически важных прикладных задач, связанных с высокотемпературной обработкой различных углеродных материалов.

В технологии углеродных материалов часто возникает задача определения температурного профиля нагревателя, например, при необходимости проведения нескольких серий высокотемпературных термообработок с максимальной воспроизводимостью результатов. В нашем случае, эксперименты проводили на модернизированной лабораторной печи Таммана (см. рисунок 3 а), с целью получения нескольких образцов экспериментального углеродного материала с ТТО в интервале от 2500 до 2900 °С, в атмосфере аргона, с максимально возможной точностью замера конечной ТТО. Длительность нагрева составляла около 3-х час., выдержка при конечной температуре - от 30 мин (при 2800 °С и выше) до 1 часа (при температурах ниже 2800 °С).

Нагреватель имел форму трубы, разрезанную вдоль оси, при этом один конец нагревателя охлаждался через систему водяного охлаждения токоподводов (см. рисунок 3 б). При таких высоких температурах материал нагревателя подвергается эрозии, может меняться его электросопротивление и даже нарушаться конфигурация. Первоначально замеренное

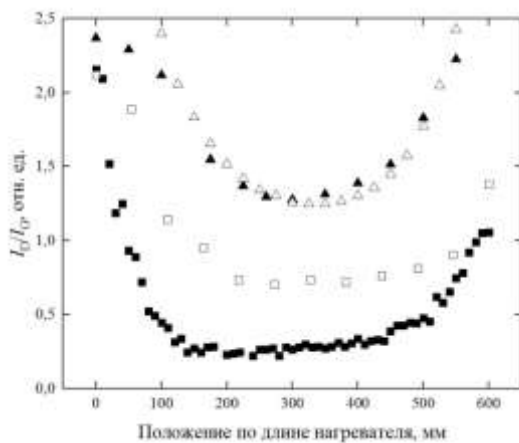
температурное поле в пределах нагревателя может измениться при последующих термообработках, даже если контролировать пирометром температуру в фиксированной точке нагревателя. Замер температурного поля нагревателя может быть проведён методом оптической пирометрии: для этого необходимо провести замеры температуры по изделию из графита, выполненное в виде цилиндра диаметром 20 и длиной 30 мм, с «глухим» отверстием диаметром 3,5 мм по центру, представляющего собой эквивалент «абсолютно чёрного тела», перемещая его по всей длине нагревателя для уменьшения погрешностей измерения.



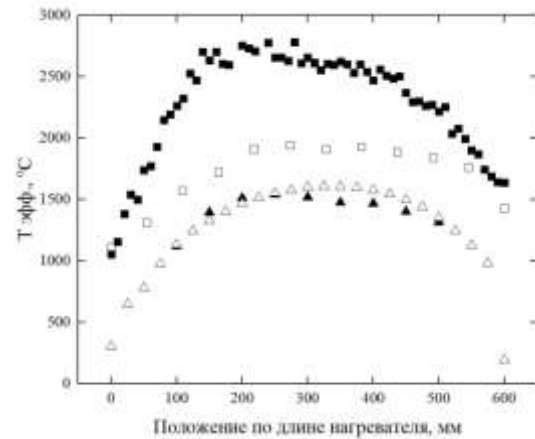
а



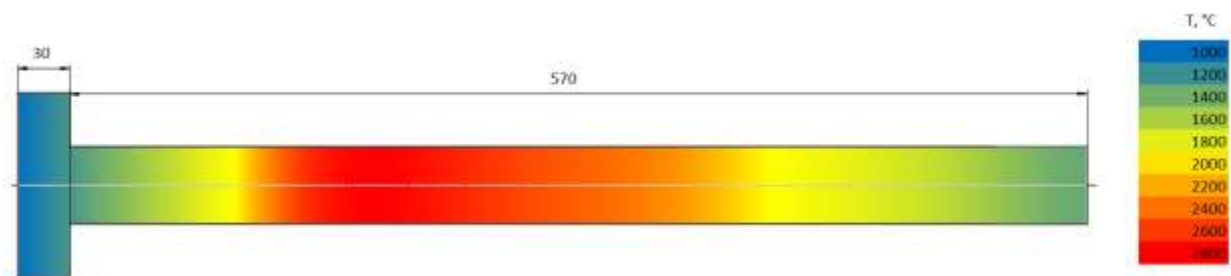
б



в



г



д

Рисунок 3. Определение температурного поля внутри цилиндрического графитового нагревателя модернизированной печи Таммана: *а* - общий вид печи; *б* - графитовый нагреватель;

в, г – значения параметра I_D/I_G , измеренные на жгуте УВ и результаты определения температуры по длине нагревателя методом пирометрии (Δ - 1660 °С) и методом рамановской спектроскопии (\blacktriangle - 1650 °С, \blacksquare – 2800 °С, \square – 2050 °С);

д - реконструкция температурного поля по длине нагревателя при температуре 2800 °С в центре нагревателя.

Для постоянного контроля температурного поля такой печи нами были изготовлены специальные образцы, представляющие собой жгуты УВ на основе ПАН, с длиной, соответствующей длине нагревателя. Такой жгут фиксировали внутри нагревателя, и проводили процесс, измеряя пирометром ЭОП-66 температуру в центре нагревателя. После окончания процесса жгут образца-свидетеля целиком извлекали из печи, и по всей его длине измеряли значения параметра I_D/I_G . Полученные зависимости приведены на рисунке 3*в*. Затем, с использованием калибровочной зависимости, полученной ранее и приведённой на рисунке 1*а*, вычисляли значения «эффективной» ТТО по всей длине рабочего пространства нагревателя. Результаты определения «эффективной» ТТО по всей длине рабочего пространства нагревателя методом рамановской спектроскопии и оптической пирометрии приведены на рисунке 3*г*. Очевидно хорошее совпадение результатов определения распределения ТТО по длине нагревателя. Однако, при использовании рамановской спектроскопии для определения температурного поля, достаточно подкладывать жгут образца-свидетеля при термообработке, и не требуется никаких манипуляций по перемещению образцов «абсолютно чёрного тела» в рабочей зоне печи.

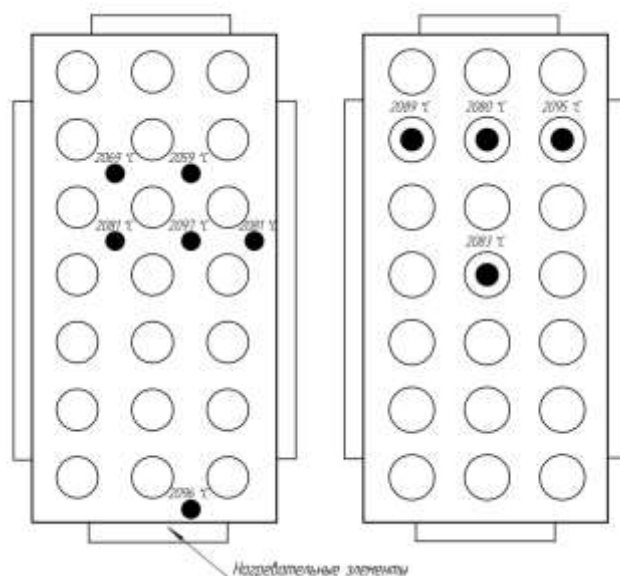
На рисунке 3*д* приведены результаты реконструкции температурного поля внутри нагревателя при рабочей температуре 2800 °С. Для реконструкции температурного поля печи в среде Solidworks Simulation были приняты следующие допущения:

1. Среда изотропная;
2. Коэффициент теплопроводности постоянен;
3. Распределение температур между точками, полученными экспериментальным путём вычислялось с помощью линейной интерполяции;
4. Изображенное температурное поле не выходит за пределы точек полученных экспериментальным путём.

Следующий эксперимент проводили с целью определения равномерности температурного поля вакуумной печи сопротивления ЭВП-1500, разработанной в АО «НИИГрафит». Размеры рабочего пространства печи 900 × 900 × 1200 мм (см. рисунок 4*а*). Печь загружалась заготовками УУКМ, имеющих форму цилиндров диаметром от 300 до 800 мм и высотой от 50 до 600 мм (см. рисунок 4*б*). Заготовки устанавливали во всём рабочем пространстве, внутри шести прямоугольных нагревателей из УУКМ, установленных по периметру рабочей камеры.



а



б

Рисунок 4. Определение эффективной температуры обработки заготовок УУКМ в электровакуумной печи ЭВП 1500: *а* - общий вид загруженной печи; *б* – схема загрузки и «эффективная» температура обработки в различных точках печи (лево – нижний ряд, право – верхний ряд).

Температура процесса, согласно требованиям технологического процесса, должна составлять $2170 \pm 35^\circ\text{C}$ с изотермической выдержкой при данной температуре в течение 1 часа. Контроль процесса ведётся по стационарному пирометру, направленному на боковую поверхность центральной заготовки первого ряда загрузки (см. рисунок 4*б, в*). Однако при полной загрузке печи возможна ситуация, когда часть заготовок, расположенная вблизи нагревателя экранирует излучение и заготовки, расположенные в центре рабочего пространства могут оказаться «недогретыми», однако существующими контрольными средствами – пирометрами, этого зафиксировано не будет.

С помощью образцов-свидетелей определяли «эффективную» ТТО заготовок УУКМ, расположенных в различных местах печи. Индикаторные образцы - свидетели представляли собой жгуты углеродного волокна на основе ПАН (УМТ 45-12К-ЕР производства Umatex) длиной 2 см. Чтобы избежать загрязнения или повреждения образцов – свидетелей, их помещали в графитовый тигель. Графитовые тигли с образцами-свидетелями, не менее 3 тиглей, помещали в печь совместно с обрабатываемыми заготовками УУКМ, согласно схеме загрузки (см. рисунок 4 *б*).

После прохождения контролируемого процесса термообработки, тигли с образцами-свидетелями выгружали из печи и передавали на исследование методом рамановской спектроскопии. Для расчетов «эффективной ТТО заготовок УУКМ, загруженных в печь совместно с образцами-свидетелями, использовали калибровочную зависимость, приведённую на рисунке 1*а*.

Из представленных данных видно, что экранирование заготовок не вносит значимых изменений в температурное поле печи и соответственно не влияет на эффективную ТТО

заготовок, расположенных в различных местах, что связано, по-видимому с применением часовой выдержки при конечной температуре обработки.

Однако в технологии углеродных материалов, в частности искусственных тонкозернистых графитов, электрощётчных материалов, а также порошкообразных естественных и искусственных графитов, высокотемпературная обработка при графитации проводится прямым пропусканием тока в печах Ачесона или Кастнера [57]. В данном случае конфигурация температурного поля во многом определяется способом укладки заготовок, их размерами, расстоянием между ними, электропроводностью пересыпки и т.д. Как уже отмечалось, температуру внутри зерна точно измерить практически невозможно.

Разрабатываемый нами подход применяли для контроля температурного поля зерна печи Ачесона при графитации заготовок электрощётчных блоков в АО НИИЭИ. Процесс проводили в порошковой пересыпке (сажа), путем прямого пропускания переменного тока. При правильном ведении процесса максимальная температура реализуется в центре зерна печи, где и располагаются заготовки обрабатываемого материала. При неправильном ведении процесса, например из-за плохо сложенного зерна, или из-за использования пересыпки с пониженным сопротивлением, ток может пойти через пересыпку, в результате чего максимальная температура будет достигнута не в зерне, а на его периферии или резко возрастет на отдельных участках зерна.

Индикаторные образцы в тиглях, как и в предыдущем эксперименте, размещали в центре зерна и по периферии загрузки в количестве 15 штук. Требуемая температура составляла 2800 - 3000°C. После прохождения контролируемого процесса графитации, тигли с образцами-свидетелями выгружали из печи и передавали на исследование методом рамановской спектроскопии. Для расчетов «эффективной ТТО» в различных точках печи Ачесона, также использовали калибровочную зависимость, приведённую на рисунке 1 а.

На рисунке 5 приведена схема печи графитации, результаты замеров «эффективной» ТТО в различных точках печи и приведены результаты реконструкции распределения температурных полей в продольных сечениях печи Ачесона.

Эксперимент показал, что максимальные температуры обработки, достигаются в нижней части зерна. Это связано с более низким электрическим сопротивлением в нижней части зерна из-за давления массы зерна на пересыпку и как следствие более низким контактным сопротивлением.

Полученные результаты позволили уточнить градиент температур по объёму зерна, что является ценной информацией для корректировки технологического процесса с целью получения качественных электрощётчных блоков.

Однако имеются случаи, когда процесс графитации происходит в непрерывном режиме. Так, в современных технологических процессах получения высокопрочных и высокомодульных УВ, высокотемпературную обработку осуществляют путём протягивания значительного числа нитей или даже полотён через графитовый нагреватель. Время пребывания УВ в рабочей зоне нагревателя может составлять несколько десятков секунд [58], прямые измерения ТТО при этом невозможны.

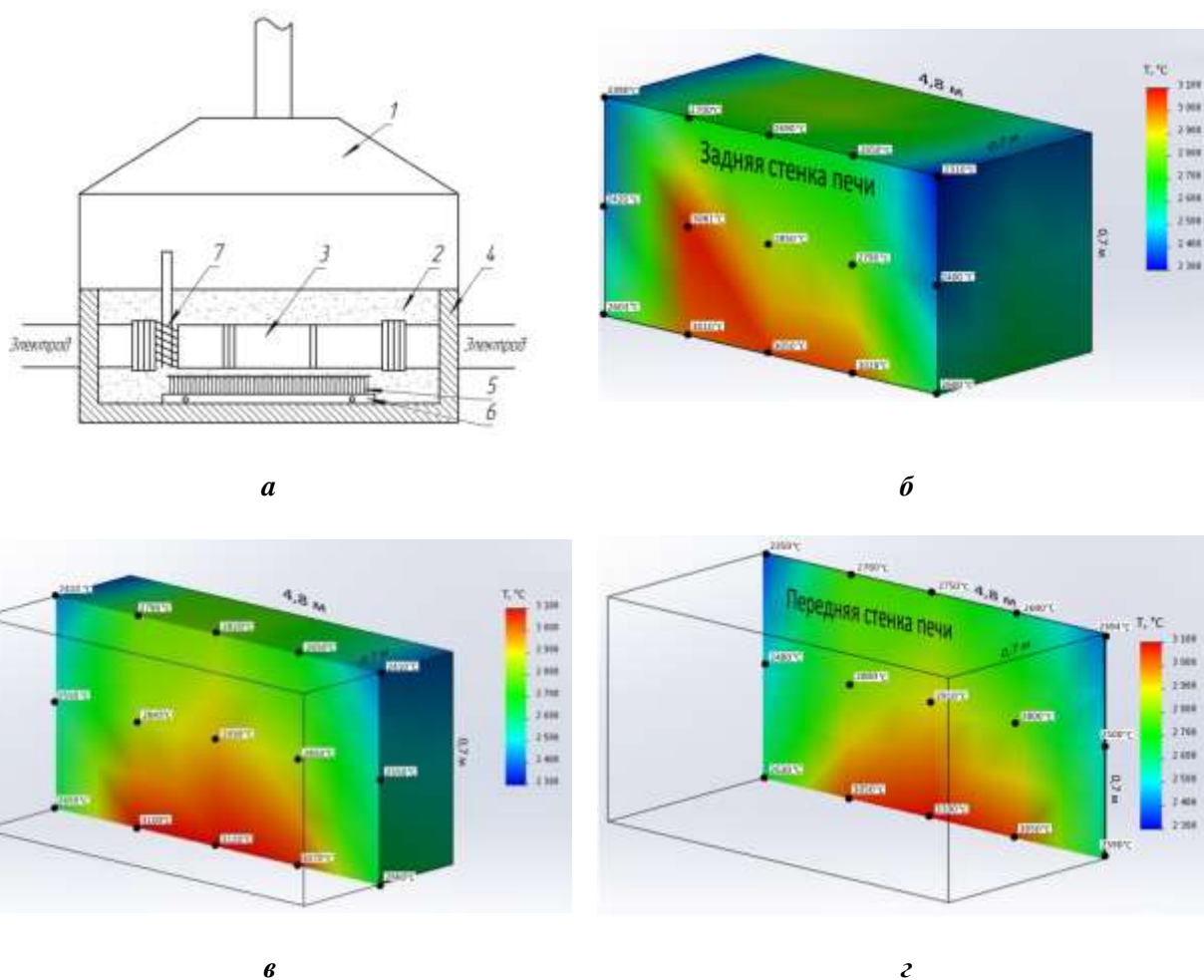


Рисунок 5. Определение эффективной температуры обработки заготовок при графитации в печи Ачесона: *a* - схема печи графитации; *b-d* – результаты реконструкции распределения температурных полей в продольных сечениях печи Ачесона.

Как отмечалось выше, при использовании серийно выпускаемых УВ на основе ПАН в качестве армирующего компонента особо ответственных изделий из УУКМ, актуальным является точная информация о температуре конечной обработки используемого УВ. В данном случае мы не имели возможности пользоваться калибровочной зависимостью, приведённой на рисунке 1 *a*, так как при высокотемпературной обработке серийных УВ, при протяжке через нагреватель используют высокие скорости, и времена пребывания волокна при высоких температурах намного меньше, чем 1 час. В качестве образцов-свидетелей использовали УВ с пониженной, относительно серийной продукции, ТТО - 1000°C. Далее на лабораторной линии моделировали процесс ТТО углеродного волокна путём протяжки жгута со скоростью 16 м/час при различных температурах нагревателя. На полученных калибровочных образцах измеряли параметр I_D/I_G . На основании полученных данных была построена зависимость параметра I_D/I_G от температуры обработки для углеродных волокон на основе ПАН, приведённая на рисунке 6, и использованная для определения «эффективной» ТТО УВ на основе ПАН по параметру I_D/I_G .

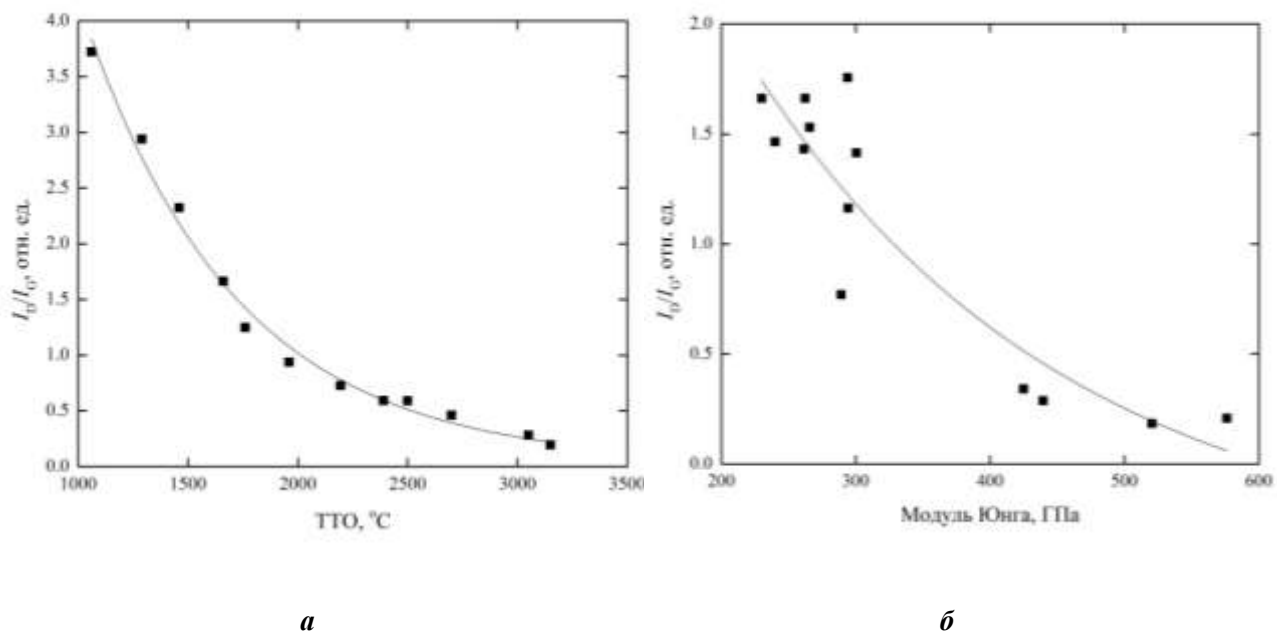


Рисунок 6. Калибровочная зависимость параметра I_D/I_G для УВ на основе ПАН от: **a** - температуры обработки; **b** - модуля Юнга.

По параметру I_D/I_G серийных углеродных волокон, с использованием уравнения (1) определяли «эффективную» температуру обработки. Результаты определения «эффективной» температуры получения серийных углеродных волокон и тканей основе ПАН приведены в таблице 2. Очевидно, что полученные результаты соответствуют известным литературным данным [58].

Таблица 3 Результаты определения «эффективной» ТТО методом рамановской спектроскопии и ТТО для серийно выпускаемых углеродных тканей и УВ и на основе ПАН.

№ п/п	Наименование образца	I_D/I_G	$T_{эфф.}, ^\circ C$	ТТО, $^\circ C$
1.	Ткань 2/2 саржа 200 г/м ² Порше	3,272	1193	-
2.	Ткань УТ-900 2/2 саржа	1,739	1593	-
3.	УКН-5000	2,052	1519	1500
4.	УКН-5000 ВТО	0,736	2225	2170
5.	УКН-3К ВТО	0,893	2052	2100

6.	ВМН-4 №12/1	0,632	2364	2200 -2400
7.	УМТ 40-3К-ЕР	2,579	1401	-
8.	УМТ 45-12К-ЕР (1)	2,055	1518	-
9.	УМТ 45-12К-ЕР(2)	2,156	1497	-
10.	УМТ 49-12К-ЕР	2,320	1461	-
11.	УМТ 400-12К-ЕР	0,513	2550	-
12.	УМТ 430-12К-ЕР	0,444	2673	-
13.	УМТ 530-12К-ЕР	0,326	2908	-
14.	Т 300	2,574	1401	1500
15.	Т 700	2,173	1493	1500
16.	Т 1000	2,098	1509	1500

Очевидно, что полученные результаты соответствуют известным литературным данным и доступным сведениям о температурах получения различных марок УВ. Дополнительно, на рисунке 6 представлены зависимости модуля упругости УВ от ТТО для УВ производства «Umateх» от «эффективной» ТТО, определённой методом рамановской спектроскопии. На том же рисунке представлена и зависимость модуля упругости УВ от параметра I_D/I_G , (см. рис. 6 б), что подтверждает чувствительность выбранного параметра не только по отношению к кристаллической структуре материала, но и по отношению к его важнейшим физико-механическим характеристикам.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ.

Представленные результаты исследований подтверждают возможности рамановской спектроскопии для оценки степени совершенства кристаллической структуры углеродных материалов. С учётом целого ряда представленных зависимостей, подтверждающих существование взаимосвязи между параметрами рамановской спектроскопии, рентгеноструктурного анализа и температурой обработки УВ на основе ПАН, предлагаемый метод оценки эффективной температуры обработки по параметрам рамановской спектроскопии образцов-свидетелей представляется в достаточной мере обоснованным.

Современные методы пирометрии позволяют точно измерять температуру объектов, для которых оптические свойства и спектры излучения изучены [16,18]. Однако, спектр излучения реальных объектов, в особенности при газовыделениях, отличается, как правило, от спектра излучения абсолютно черного тела, что и требует коррекции получаемых данных и существенно снижает точность определения температур обработки. По мере развития технологий высокотемпературных композиционных материалов обширный класс объектов со сложными и малоизученными оптическими свойствами быстро увеличивается. Часто это делает невозможным систематические исследования излучательных свойств множества таких объектов, как

многокомпонентные смеси, гетерогенные композиционные материалы, тонкопленочные и многослойные структуры и т.д. [16,18].

В связи с этим применение несложного и сравнительно низкочастотного метода, основанного на корреляционной взаимосвязи измеряемых параметров рамановской спектроскопии с кристаллической структурой образца – свидетеля или обрабатываемого материала, зависящей, в свою очередь, от ТТО, имеет перспективы, в особенности при сложной и разнородной загрузке печей, при значительных габаритах обрабатываемых изделий, а также при больших объемах рабочего пространства печей графитации.

Авторы выражают благодарность д.т.н., профессору Колесникову С.А. и к.т.н. Проценко А.К. за постановку данной задачи, Л.М. Бучневу за помощь и полезные обсуждения результатов работы.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Elias P. Koumoulos, Aikaterini-Flora Trompeta, Raquel-Miriam Santos, Marta Martins Cláudio Monterio dos Santos, Vanessa Iglesias, Robert Böhm, Guan Gong, Agustin Ciminelli, Ignaas Verpoest, Paul Kiekens and Costas A. Charitidis //Research and Development in Carbon Fibers and Advanced High-Performance Composites Supply Chain in Europe: A Roadmap for Challenges and the Industrial Uptake. J. Compos. Sci. 2019, 3, 86; ; pp. 1 -28. doi:10.3390/jcs3030086 www.mdpi.com/journal/jcs
2. Mark Holmes// Global carbon fibre market remains on upward trend. REINFORCED plastics. november/december 2014 pp.38-45
3. Michael Kühnel, Thomas Kraus. The global CFRP market 2016. <https://www.carbon-composites.eu/media/2307/cfrp-market-report-ec-2016-kuehnel-freigabe.pdf>
4. Frédéric Reux The Global Composites Market <http://www.jeccomposites.com/e-store/overview-global-composites-market-2018-2023-digital-edition>
5. Argus White paper: Getting graphite prices right. <https://www.argusmedia.com/>
6. В.Я. Варшавский, «Углеродные волокна», Москва 2005 г., с. 500,
7. Morgan P. Carbon fibers and their composites. London/Taylor and Francis. 2005. 1166 p.
8. Fitzer E., Lalit M., Manocha M. Carbon Reinforcements and Carbon/Carbon Composites. - Berlin Heidelberg: Springer-Verlag, 1998. 344 pp.
9. Соседов В.П. (ред.), Свойства конструкционных материалов на основе углерода. – М.: Металлургия, 1975. 336 с.
10. В.С.Островский, Ю.С.Виргильев, В.И.Костиков, Н.Н.Шипков Искусственный графит – М. Металлургия, 1986. – 272с.
11. Неметаллические композиционные материалы в элементах конструкций и производстве авиационных газотурбинных двигателей./Ю.С.Елисеев,В.В.Крымов,С.А. Колесников, Ю.Н. Васильев. - М.: Изд-во МГТУим.Н.Э.Баумана, 2007. - 368 с.: ил. ISBN 978-5-7038-3054-3

12. Chen J., Long Y., Xiong X., Xiao P. Microstructure and thermal conductivity of carbon/carbon composites made with different kinds of carbon fibers, *J. Cent. South Univ.*, 2012, vol. 19, № 7, 1780–1784.
13. Колесников С.А., Бамборин М.Ю., Воронцов В.А., Проценко А.К., Чеблакова Е.Г.//Формирование уровня теплопроводности углерод-углеродного композиционного материала, *Новые огнеупоры*, 2017, № 2, С. 30-38.
14. Г.Г. Зайцев, В.А. Воронцов, В.М. Самойлов, Е.А. Данилов, А.А. Конюшенков, А.А. Северов// Влияние термообработки на теплофизические и механические свойства углерод-углеродного композиционного материала с ортогональным пространственным армированием.
15. Lutcov A.I., Volga V.I., Dymov B.K. Thermal conductivity, electric resistivity and specific heat of dense graphites, *Carbon*, 1970, vol. 8, № 6, 753-760.
16. Справочник. Под ред. О.А. Геращенко Температурные измерения. Киев: Наук. думка, 1989. С. 447.
17. Справочник. Под ред. И.С. Григорьева, Е.З. Мейлихова Физические величины. М. Энергоатомиздат, 1991. С. 766
18. Магунов А.Н. Спектральная пирометрия. М.: Физматлит. 2012. 248 с.
Magunov A.N. Spektral'naya pirometriya [Spectral pyrometry]. Moscow, Fizmatlit Publ., 2012. 248 p.
19. Излучательные свойства твердых материалов: справочник / под общ. ред. А.Е. Шейндлина. М.: Энергия. 1974. 472 с.
Sheindlin A.E., ed. Izluchatel'nye svoistva tverdykh materialov: spravochnik [Radiative properties of solid materials: Handbook]. Moscow, Energiya Publ., 1974. 472 p.
20. Туманов Ю.Н. Плазменные, высокочастотные, микроволновые и лазерные технологии в химико-металлургических процессах. М.: Физматлит-2010-968 С. Ил.
https://www.rfbr.ru/rffi/ru/books/o_26484#261
21. Соседов В.П., Чалых Е.Ф. Графитация углеродистых материалов. -М.: Metallurgiya, 1987. 187 с.
22. Кузнецов Д.М., Фокин В.П. Процесс графитации углеродных материалов. Современные методы исследования: Монография. Новочеркасск: ЮРГТУ, 2001.- 132 с.
23. Фиалков А.С. Процессы и аппараты производства порошковых углеграфитовых материалов. - Москва: Аспект Пресс, 2008. - 686 с.
24. Патент RU 2 472 119 С1. G01K 7/00. Способ определения температуры зерна печи графитации. Опубликовано: 10.01.2013 Бюл. № 1
25. Патент RU 2 608 572 С2 G01K 7/02 C01B 31/04 Способ определения температуры зерна печи графитации Опубликовано: 2017.01.23.
26. Карвацкий, А. Я. Э. Н. Панов, А. Ю. Педченко, С. В. Лелека, Т. В. Лазарев, В. В. Деркач, А. В. Тютюнник // Исследование влияния конструктивно-технологических параметров на процесс прямого графитирования электродов в печах Кастнера / Вестник НТУ «ХПИ», Серия: Новые решения в современных технологиях. – Харьков: НТУ «ХПИ». – 2017. – № 32 (1254). – С. 30-36. – doi:10.20998/2413-4295.2017.32.05.
(Karvatskii, A., Panov, Ye., Pedchenko, A., Leleka, S., Lazariev, T., Derkach, V., Tyutyunyk, O. Investigation of the influence of constructive-technological parameters on the direct graphitization process of electrodes in Castner furnaces. Bulletin of NTU "KhPI". Series:

New solutions in modern technologies. – Kharkiv: NTU "KhPI", 2017 32 (1254), 30–36, doi:10.20998/2413- 4295.2017.32.05.)

(Karvatskii, S. Leleka, A. Pedchenko T. Lazariiev. Numerical Analysis Of The Physical Fields In The Process Of Electrode Blanks Graphitization In The Castner Furnace.- Eastern-European Journal of Enterprise Technologies. - 2016, 6, pp.19-25. 10.15587/1729-4061.2016.83191, ISSN 1729-3774.)

27. Беленченко, В. М. Моделирование физико-химических процессов высокотемпературной обработки углеродных изделий в печах Ачесона // Химия тверд. топлива. - 2009. - № 1. - С. 51-57 . - ISSN 0023-1177
28. Chong Shen, Maoyong Zhang, Xianting Li. Numerical study on the heat recovery and cooling effect by built-in pipes in a graphitization furnace/ Applied Thermal Engineering - 2015.- 90. pp. 1021-1031
29. Панов Е.Н., Кутузов С.В., Лелека С.В., Шилович И.Л., Боженко М.Ф. Расчетно-экспериментальное определение температурных полей ядра в П-образных печах графитизации постоянного тока// Промышленная теплотехника, 2007, Т.29, номер 2, с.22-28
30. А. С. Котосонов Диамagnetизм углеродных волокон// Физика твердого тела. – 1991 - . Том 33, № 9, с.2616-2621.
31. В.Я.Варшавский, Е.П.Маянов, А.А.Свиридов, А.В.Габерлинг Полиакрилонитрильные волокна и углеродные волокна на их основе как наноструктурированные материалы. (Обзор). Композиты и наноструктуры, 2009, № 4, с.19-27.
32. RU 2 432 422 C2 Огнестойкое волокно, углеродное волокно и способ их получения. Публикация заявки РСТ:WO 2007/018136 (15.02.2007). Дата начала отсчета срока действия патента: 04.08.2006 Дата публикации заявки: 20.09.2009 Бюл. № 26.
33. Патент RU 2 639 910 C1. D01F 9/22, B01L 7/00, G01L 1/08. Лабораторная линия получения и исследования углеродных волокон. Опубликовано: 25.12.2017 Бюл. № 36.
34. Патент RU 2 634 450 C1 D01F 9/22, B01L 7/00, G01L 1/08. Способ упрочнения углеродного волокна Опубликовано: 30.10.2017 Бюл. № 31.
35. Tuinstra F., Koenig J.L. Raman spectrum of graphite. The Journal of Chemical Physics, 1970, v. 53, p. 1126 – 1130.
36. Cançado L.G., Takai K., Enoki T., Endo M., Kim Y.A., Mizusaki H., Jorio A., Coelho L.N., Magalhães Paniago R., Pimenta M.A. General equation for the determination of the crystallite size L_a of nanographite by Raman spectroscopy. Appl. Phys. Lett., 2006, v. 88, p. 3106 – 3109.
37. Reich S., Thomsen C. Raman spectroscopy of graphite. Phil. Trans. R. Soc. Lond., 2004, v. 362, p. 2271 – 2288.
38. Ferrari A.C., Robertson J. Interpretation of Raman spectra of disordered and amorphous carbon. Physical review, 2000, v. 61, no. 20, p. 95 – 107.
39. L. G. Cancado, A. Jorio, E. H. Martins Ferreira, F. Stavale, C. A. Achete, R. B. Capaz, M. V. O. Moutinho, A. Lombardo, T. S. Kulmala, and A.C. Ferrari. Quantifying Defects in Graphene via Raman Spectroscopy at Different Excitation Energies. Nano Letters, 2011, 11, pp. 3190-3196.
40. Ferrari A. C., Basko D.M. Raman spectroscopy as a versatile tool for studying the properties of graphene. Nature Nanotechnology – 2013- 8(4):235-246. DOI: 10.1038/nnano.2013.46

41. Haruki Okuda, Robert J. Young, Daniel Wolverson, Fumihiko Tanaka, Go Yamamoto, Tomonaga Okabe. Investigating nanostructures in carbon fibres using Raman spectroscopy. *Carbon* 130, 2018, pp.178-184.
42. Zickler Gerald A., Smarsly B., Gierlinger N., Peterlik H., Paris O. A reconsideration of the relationship between the crystallite size L_a of carbons determined by X-ray diffraction and Raman spectroscopy. *Carbon*, 2006, 44(15): 3239–3246. doi:10.1016/j.carbon.2006.06.029
43. V. M. Samoilov, D. B. Verbets, I. A. Bubnenkov, N. N. Stepanyova, A. V. Nikolaeva, E. A. Danilov, D. V. Ponomareva, E. I. Timoshchuk. Influence of Graphitization Conditions at 3000°C on Structural and Mechanical Properties of High-Modulus Polyacrylonitrile-Based Carbon Fibers. *Inorganic Materials: Applied Research*, 2018, V.9, Issue 5, pp 890–899., published in *Perspektivnye Materialy*, 2018, No. 2, pp. 46–59. <https://doi.org/10.1134/S2075113318050258>
44. V.M. Samoilov, V.B. Samsonova, A.V. Nakhodnova, D.B. Verbets, A.R. Gareev, I.A. Bubnenkov, N.N. Stepanyova, A.A. Shvetsov, N.G. Bardin. Raman Spectroscopy and Crystalline Structure of Polyacrylonitrile-Based Carbon Fibres. *Advanced Materials & Technologies*. 2019, № 3(15), pp. 8-15. DOI: 10.17277/amt.2019.03.pp.008-015
45. Zickler Gerald A., Smarsly B., Gierlinger N., Peterlik H., Paris O. A reconsideration of the relationship between the crystallite size L_a of carbons determined by X-ray diffraction and Raman spectroscopy. *Carbon*, 2006, 44(15): 3239–3246. doi:10.1016/j.carbon.2006.06.029
46. Fujie Liu, Haojing Wang, Linbing Xue, Lidong Fan, Zhenping Zhu. Effect of microstructure on the mechanical properties of PAN-based carbon fibers during high-temperature graphitization. *J Mater Sci* (2008) 43:4316–4322 DOI 10.1007/s10853-008-2633-y
47. Jurkiewicz K., Pawlyta M., Zygadło D., Chrobak D., Duber S., Wrzalik R., Ratuszna A., Burian A.. Evolution of glassy carbon under heat treatment: correlation structure–mechanical properties. *Journal of Materials Science*. (2018). V53, № 5, pp. 3509–3523. 10.1007/s10853-017-1753-7.
48. Фиалков А.С. Углерод, межслоевые соединения и композиты на его основе. – М.: Аспект Пресс, 1997. – 718с.
49. Привалов В.Е., Степаненко М.А. Каменноугольный пек. – М.:Металлургия, 1981. –208 с.
50. В. С. Островский. Непрокаленные коксы в технологии искусственных графитов. *Химия твердого топлива*, 2011, № 6, с. 50-52.
51. В. И. Костиков, В. М. Самойлов, Н. Ю. Бейлина, Б. Г. Остронов. Новые высокопрочные углеродные материалы для традиционных технологий. *Российский Химический Журнал*. Том XLVIII (2004) № 5с.64-75
52. Е. В. Тимошук, В. М. Самойлов, Е. И. Тимошук, В. К. Смирнов. Влияние длительности совместного виброизмельчения и давления прессования на плотности и усадки заготовок графита. *Химия твердого топлива*, 2011, № 1, с. 60-64.
53. Dongfeng Li, Haojing Wang, Xinkui Wang. Effect of microstructure on the modulus of PAN-based carbon fibers during high temperature treatment and hot stretching graphitization. *J Mater Sci*, 2007, 42:4642–4649.
54. L. Qiu X.H. Zheng, J. Zhu, G.P. Su, D.W. Tang. The effect of grain size on the lattice thermal conductivity of an individual polyacrylonitrile-based carbon fiber. *Carbon*, 51, 2013, pp. 265–273.
55. Fujie Liu, Haojing Wang, Linbing Xue, Lidong Fan, Zhenping Zhu. Effect of microstructure on the mechanical properties of PAN-based carbon fibers during high-temperature graphitization. *J Mater Sci*, 2008, 43:4316–4322 DOI 10.1007/s10853-008-2633-y

56. Y. Huang, R. J. Young. Effect of fibre microstructure upon the modulus of pan- and pitch-based carbon fibres. Carbon, 1995, v. 33, № 2, pp. 97-107.
57. Фиалков А.С. Процессы и аппараты производства порошковых углеродистых материалов. - Москва : Аспект Пресс, 2008. - 686 с.
58. RU 2 515 856 C1 Способ получения полиакрилонитрильного волокна и способ получения углеродного волокна Дата подачи заявки: 28.11.2011 Опубликовано: 20.05.2014 Бюлл. № 14 Публикация заявки РСТ: WO 2012/073852 (07. 06. 2012)

МЕТАЛЛИЗАЦИЯ ТЕКСТИЛЬНЫХ СТРУКТУР

Т.Д.Фирсова¹, В.Д.Скопинцев², Л.Н.Шульгина¹

¹Акционерное общество «Научно-исследовательский институт
конструкционных материалов на основе графита «НИИГрафит», г. Москва

²Московский государственный медико-стоматологический
университет им. А.И.Евдокимова, Москва

tfirsova@niigrafit.org

Аннотация

Показана возможность нанесения медных и никелевых покрытий на сложные текстильные структуры методом химической металлизации из растворов, работающих при комнатной температуре. Определены оптимальные условия предварительной подготовки поверхности неэлектропроводных волокон и тканей к нанесению металлических покрытий. Проведены исследования влияния металлизации текстильных структур на их электропроводность и эффективность экранирования электромагнитного излучения.

Введение

Сложные текстильные структуры из углеродных, базальтовых, стеклянных, арамидных и других волокон используются в качестве армирующего компонента полимерных композиционных материалов [1]. К текстильным структурам относятся непрерывные волокна, ткани, ленты, войлоки, вата и др., состоящие из нескольких тысяч элементарных волокон - филаментов с диаметром от долей до десятков микрон.

Покрытие текстильных структур металлами, обычно медью, никелем, кобальтом и их сплавами, придаёт им новые электрофизические свойства: электропроводность, магнитные характеристики, способность экранировать электромагнитное излучение (ЭМИ), что существенно расширяют область применения композиций на их основе [2]. Полимерные композиционные материалы на основе различных электропроводящих наполнителей применяются для изготовления антистатических изделий, высокоомных резисторов и электрических неметаллических нагревателей, а также для защиты от электромагнитного излучения во внутренних конструкциях и корпусах электронных приборов, линиях связи, для индивидуальной защиты объектов и человека. За последние несколько лет в материаловедении образовалась новая сфера, предметом изучения которой являются структура и свойства электретных материалов, используемых в технике, медицине, биотехнологии и других отраслях[3]. Среди электретных материалов особое место занимают углеродные волокна, в том числе с металлическим покрытием [4].

Для получения текстильных структур с высокими электропроводными свойствами методика металлизации должна учитывать их специфику и требования к покрытию. Удельная массовая поверхность текстильных структур может составлять от 0,5 – 0,8 до нескольких тысяч м²/г. Покрытие должно иметь толщину 0,1-1 мкм, но при этом носить филаментарный характер, т.е. образовывать равномерную по толщине, сплошную пленку не только по длине филаментов, но и в

местах их переплетения. Процесс нанесения покрытия и само покрытие не должны ухудшать механические свойства филаментов подложки, т.е. необходимая адгезия покрытия к подложке должна достигаться без химического взаимодействия компонентов системы. Особая сложность нанесения покрытия заключается в высоких значениях плотности загрузки раствора, обусловленных строением текстильной структуры. Так, жгут непрерывных волокон длиной 1 м, состоящий из 5000 филаментов диаметром 10 мкм каждый, имеет «геометрическую» (покрываемую) поверхность 1,57 м².

Гальванические процессы для нанесения металлических покрытий к таким структурам в большинстве случаев неприменимы. Наиболее приемлемой представляется химическая металлизация, т.е. нанесение металлических покрытий (медных, никелевых и т.п.) в результате автокаталитического восстановления этих металлов из растворов их солей с помощью различных восстановителей [5]. Эти процессы могут протекать при очень высоких удельных нагрузках раствора и образовывать равномерное по толщине покрытие на подложках самой сложной конфигурации. Так толщина химического покрытия на элементах текстильных структур, таких как жгуты углеродных волокон (УВ) и их прекурсора- полиакрилонитрила (ПАН) невелика и составляет обычно 0,1 – 1 мкм, однако металлизация существенно снижает электросопротивление УВ и придает электропроводность ПАН волокнам (таблица 1). При необходимости толщину покрытия можно увеличить последующей гальванической обработкой.

Таблица 1

Электросопротивление УВ и ПАН волокон до и после химической металлизации

Материал	Электросопротивление погонное, Ом/м	Удельное электросопротивление жгута, мкОм• м	Удельное электросопротивление покрытия, мкОм•м
УВ (ВМН-4 7,2К)	50-70	12 – 14	-
УВ + (55-60)%Ni	16-21	4,5 – 7,5	0,8 – 1,3
УВ + (48-55)%Cu	1,2 – 3,5	0,5 – 0,7	0,06 – 0,12
ПАН (5К) + 28% Ni	37	26	1,8
ПАН + 25% Cu	1,2	0,87	0,055
ПАН + (16% Cu + 16% Ni)	28	0,13	0,02

Применение металлизированных текстильных структур определяется комплексом их тепло-электрофизических и физико-механических свойств. Металлизированные ПАН волокна позволяют получать низкоплотные электропроводные полимерные композиции. Нанесение покрытий меди и

никеля на УВ повышает теплофизические и электрические характеристики пластиков с сохранением их механических свойств. В случае однонаправленно армированного пластика металлизация УВ является эффективным средством снижения терморезисторной анизотропии материала, при этом металлизированные (например, медные) волокна могут располагаться только в поверхностном слое пластика, плотность которого увеличивается незначительно и, следовательно, заметного падения его механических характеристик не происходит [6].

Однако применение углеродных текстильных структур сдерживается их высокой стоимостью. При создании конструкций из композиционных материалов, эксплуатируемых в условиях, не требующих высоких значений модуля упругости, в качестве армирующего компонента могут использоваться базальтовые текстильные структуры. Кроме того, для получения базальтовых волокон в России имеется огромная сырьевая база, что предопределяет использование дешёвого, к тому же экологически безопасного волокна [7]. В отличие от углеродных волокон, получаемых пиролизом сформированной текстильной структуры из искусственных или натуральных волокон (например, полиакрилонитрильных и гидратцеллюлозных, соответственно) [8], базальтовые волокна получают непосредственно из расплава базальтового сырья. Сырьем для получения базальтовых волокон являются горные породы состава (мас. %): SiO_2 — 43–58, Al_2O_3 — 11–20, $\text{FeO} + \text{Fe}_2\text{O}_3$ — 8–16, CaO — 7–13, MgO — 4–12, $\text{Na}_2\text{O} + \text{K}_2\text{O}$ — до 4 [7]. Расплав базальта с температурой 1400–1450°C под действием гидростатического давления проходит через выпускное устройство - фильерный узел, имеющий на выходе калиброванные отверстия, через которые вытягивается соответствующее числу фильер количество элементарных волокон (филаментов), отверждающихся в холодильнике. Формование волокон производится из вязкого силикатного расплава, вытекающего из фильер в виде капель. Оператор формирует филаменты в комплексную нить. Нить подается на устройства, где на элементарные волокна наносится замасливающий, придающий нити нитесборник замасливающего эластичность, необходимую для намотки на бобину и последующей текстильной переработки в ровинг (некрученный жгут из необходимого числа комплексных нитей), сетки, ткани.

Базальтовые филаменты обладают высокими механическими характеристиками: предел прочности при растяжении 2,5–3,5 ГПа, модуль упругости 70–90 ГПа [9]. Для придания базальтовым текстильным структурам электропроводности и способности экранировать ЭМИ на их поверхность необходимо нанести металлические покрытия: медь, никель, кобальт или их сплавы.

Значительная часть растворов химического никелирования и кобальтирования требует применения высоких температур, близких к кипению; при этом из-за обильного газовыделения утрачивается компактность текстильной нити. Кроме того, покрытие должно содержать минимальное количество неметаллических компонентов для получения высокой электропроводности.

В настоящей работе рассмотрена возможность нанесения электропроводных медных и никелевых химических покрытий на базальтовые текстильные структуры из растворов, работающих при комнатной температуре.

Экспериментальная часть

Покрытия наносили в лабораторных установках объемом 0,1 – 3 л на непрерывные базальтовые волокна в виде ровинга и ткани с силоксановым замасливателем. Базальтовый ровинг длиной 1м, состоящий из 16 нитей, в каждой по 200 филаментов диаметром 15 мкм, имеет

«геометрическую» (покрываемую) поверхность 0,565 м². Толщину получаемых покрытий оценивали по увеличению массы образца. Содержание фосфора в никелевом покрытии определяли фотоколориметрическим методом в виде фосфомолибдатного комплекса после растворения образца в концентрированной азотной кислоте. Микрофотографии металлизированного волокна получали с помощью сканирующего электронного микроскопа Jeol. Линейное (погонное) электросопротивление образцов металлизированного базальтового ровинга (Ом/м) и поверхностное электросопротивление металлизированных тканей (Ом) измеряли четырехзондовым методом по методике АО «НИИГрафит» [2]. По методике ЦКБ «Специальные радиоматериалы» [2] измеряли эффективность экранирования металлизированными базальтовыми тканями электромагнитного излучения.

Результаты и их обсуждение

Классическая химическая металлизация неэлектропроводных подложек предполагает создание первоначального подслоя из частиц металла, обеспечивающего катализ восстановления металла, и включает в себя следующие стадии: 1) обезжиривание и травление поверхности; 2) сенсбилизация, т.е. нанесение подслоя (обычно солей олова), увеличивающего адгезию частиц металла; 3) активирование, т.е. обработка в растворах, обеспечивающих появление на поверхности подложки большого числа центров кристаллизации покрытия (обычно частиц палладия); 4) собственно химическая металлизация: автокаталитическое восстановление металла на сформированных центрах кристаллизации, приводящее к развитию покрытия на всю поверхность подложки и наращиванию его толщины [5].

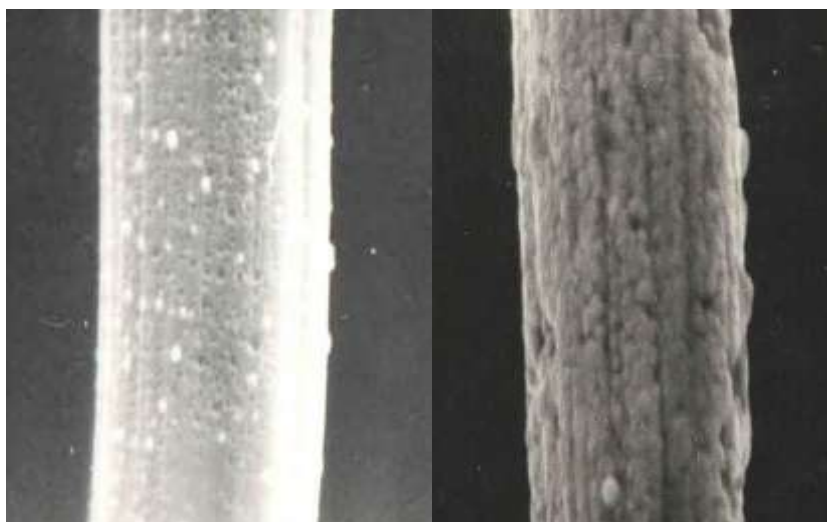
Как показали наши исследования, операции подготовки базальтовых структур к металлизации можно существенно упростить. Вместо обезжиривания достаточно провести удаление замасливателя с поверхности базальтовых волокон. Для силоксановых замасливателей это можно сделать выдержкой в кипящей воде в течение 10 - 15 мин. Травление поверхности можно вообще не проводить, поскольку тканевая структура и шероховатость поверхности филаментов создают подложку с высокой поверхностной энергией, обеспечивающей хорошую адгезию иницирующего слоя.

По той же причине не требуется и операция сенсбилизации. Достаточно выдержать текстильную структуру в подкисленном растворе хлорида палладия с концентрацией 0,01 – 0,05 г/л в течение 5 – 10 мин и восстановить удерживаемые поверхностью ионы палладия раствором гипофосфита натрия (5 – 30 г/л) в течение 5 – 10 мин. Количество образующихся при этом зародышей достаточно, чтобы инициировать автокаталитическое восстановление металла по всей поверхности текстильной структуры с ее постепенным наращиванием и увеличением толщины покрытия до требуемых величин. При этом покрытие отличается сплошностью, т.е. на каждом филаменте базальтового жгута образуется слой металла, повторяющий конфигурацию подложки (рис.1).



Рис.1.Фотография базальтовых филаментов диаметром 12 мкм (верхняя часть) с нанесенным никель-фосфорным покрытием (нижняя часть). Увеличение x5000.

Увеличение времени обработки в растворе химической металлизации приводит к росту покрытия, причем с увеличением толщины возрастает размер зерна покрытия (рис.2).



а)

б)

Рис.2. Фотография базальтового филамента диаметром 13 мкм с никель-фосфорным покрытием: а) при массе покрытия 25% от конечной массы; б) при массе покрытия 50% от конечной массы. Увеличение x7500.

Для нанесения медного покрытия был использован работающий при комнатной температуре раствор, содержащий (г/л): сульфат меди – 40, тартрат калия-натрия – 170, диэтилдитиокарбамат натрия – 0,01, формальдегид (33%)-20 мл/л, гидроксид натрия до pH 12,5 - 13.

Этот раствор обеспечивает получение качественных медных покрытий: за 30 мин при плотности загрузки 1,22 г базальтового волокна из 1 л раствора осаждалось 0,7 – 0,8 г медного покрытия, т.е. масса покрытия составляет 57-66% от начальной массы образца и 36-40% от конечной массы.

Масса покрытия увеличивается с ростом продолжительности обработки, достигая максимума через 50-60 мин, и при снижении плотности загрузки базальтового волокна (рис.3,4, кривые 1).

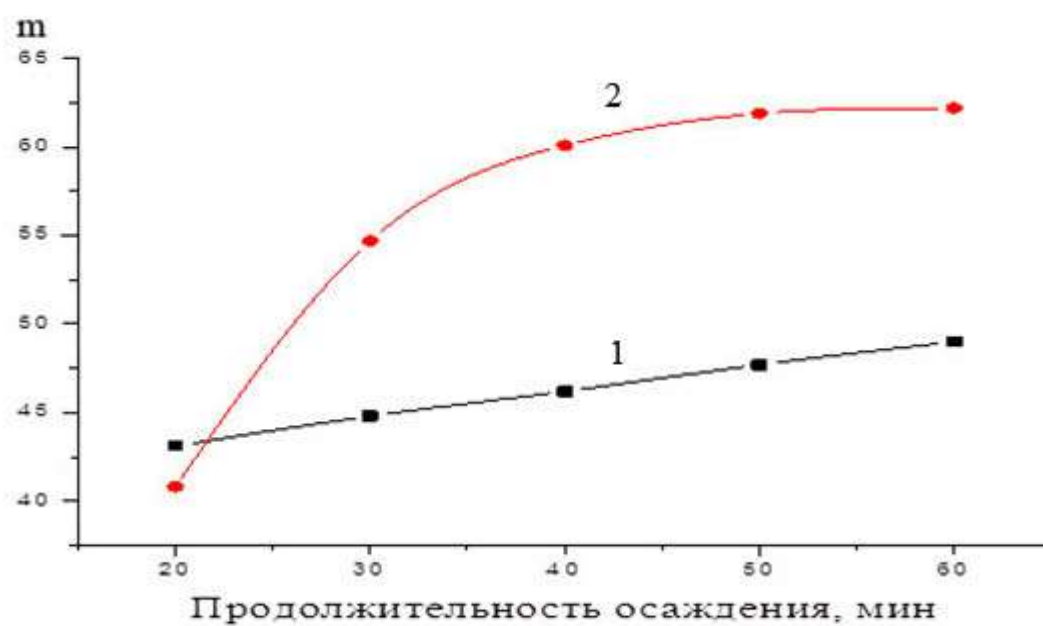


Рис.3. Влияние продолжительности осаждения на массу медного (1) и никелевого (2) покрытий. Плотность загрузки 1,2 г/л.

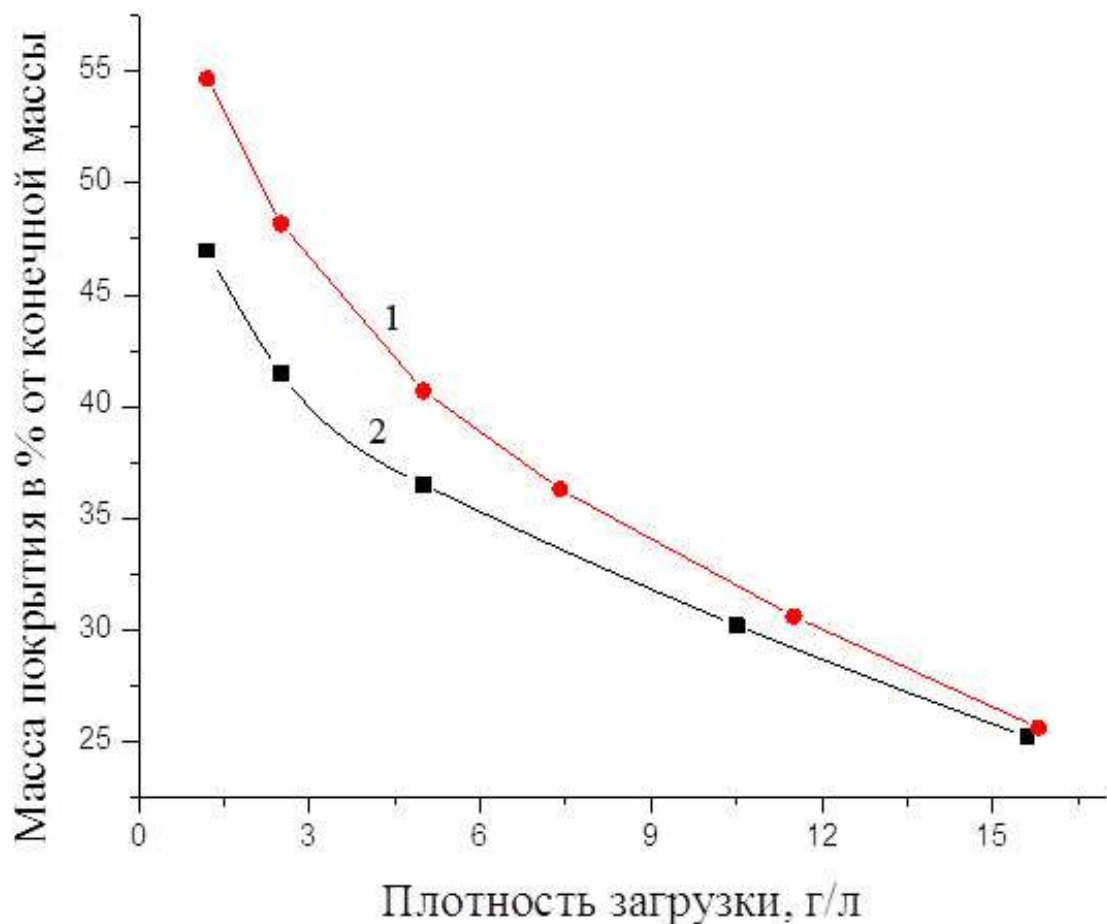


Рис.4. Влияние плотности загрузки базальтового волокна на массу медного (1) и никелевого (2) покрытий. Продолжительность осаждения 30 мин для медного покрытия и 45 мин для никелевого покрытия.

Особое внимание было уделено разработке составов растворов химического никелирования, работающих при комнатной температуре. Как показало опробование различных по лигандному составу растворов химического никелирования, нанесение никелевого покрытия на поверхность базальтовых структур наиболее интенсивно протекает из аммонийно-ацетатного раствора. Наибольшая скорость осаждения получена из раствора состава (г/л): сульфат (хлорид) никеля – 24, гипофосфит натрия – 32, хлорид аммония – 27, уксусная кислота – 20, аммиак (25%) до pH 8,6 – 8,9. Из этого раствора при плотности загрузки 1,22 г базальтового волокна на 1 л раствора осаждалось за 30 мин 0,5 - 0,6 г никель-фосфорного покрытия, содержащего 3-5% фосфора, т.е. масса покрытия составляет 40 – 50% от исходной массы образца и 30 – 35% от конечной массы. Скорость осаждения никель-фосфорного покрытия ниже, чем медного, и линейно возрастает с увеличением продолжительности обработки (рис.3, кривая 2).

Осаждение никеля при комнатной температуре возможно только из слабощелочных растворов, причем оптимальным диапазоном рН является 8,4-8,9 для раствора на основе хлорида никеля и 8,4-9,6 - для раствора на основе сульфата никеля (рис.5).

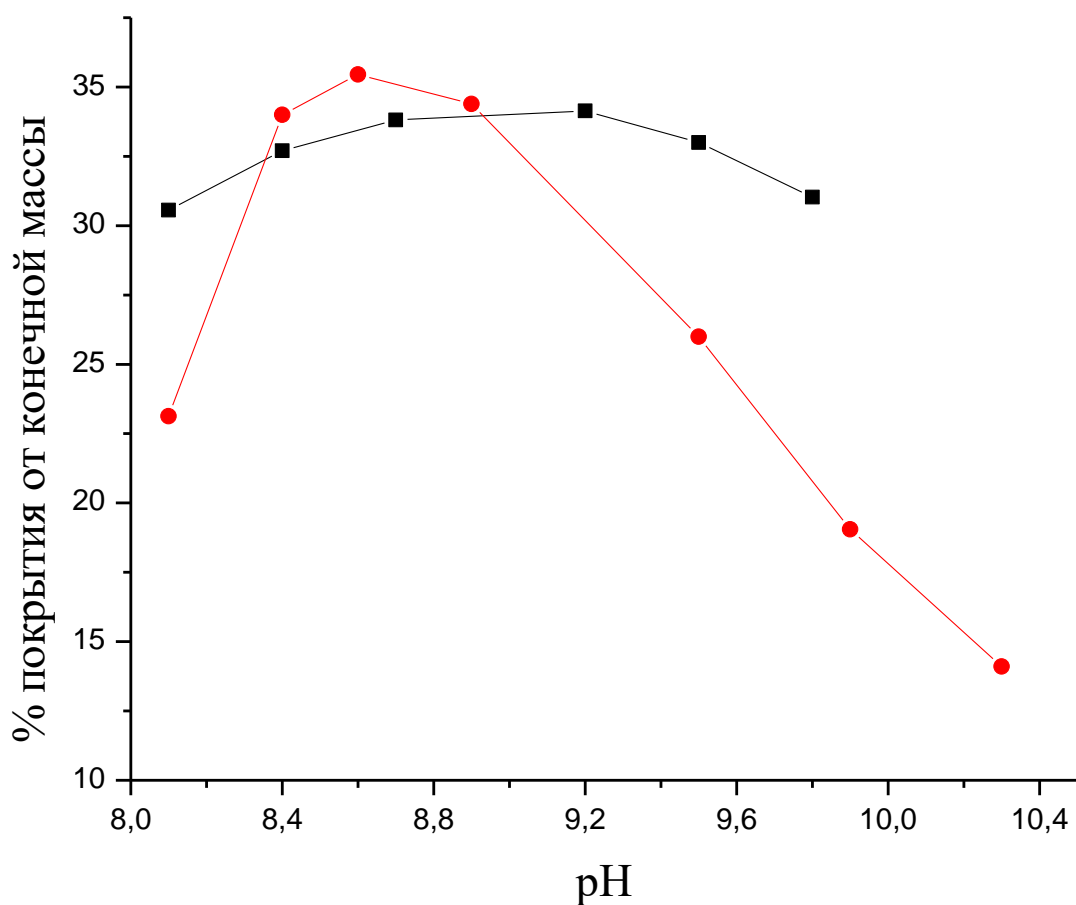


Рис.5. Влияние pH раствора металлизации на массу никель-фосфорного покрытия (в % от конечной массы образца базальтового волокна).

Продолжительность обработки 30 мин. Плотность загрузки 1,22 г/л.

1 – из раствора на основе сульфата никеля,

2 – из раствора на основе хлорида никеля.

Введение в аммонийно-ацетатный раствор никелирования сульфата кобальта позволяет получать покрытие сплавом никель-кобальт-фосфор. Низкотемпературный раствор химического никелирования так же, как использованный раствор химического меднения, позволяет проводить многократное корректирование его состава без снижения скорости осаждения покрытий. Чем выше плотность загрузки базальта, тем быстрее истощается раствор по основным компонентам и тем чаще требуется корректировать его состав для поддержания высокой скорости осаждения.

Нанесение никель-фосфорного покрытия придаёт базальтовым текстильным структурам электропроводность. Линейное электросопротивление базальтового ровинга с никелевым

покрытием уменьшается с ростом толщины покрытия (рис.6, кривая 2). Нарращивание медного слоя на базальтовом волокне также приводит к снижению линейного электрического сопротивления (рис.6, кривая 1), однако поверхность свежеосажденного медного покрытия на воздухе быстро окисляется.

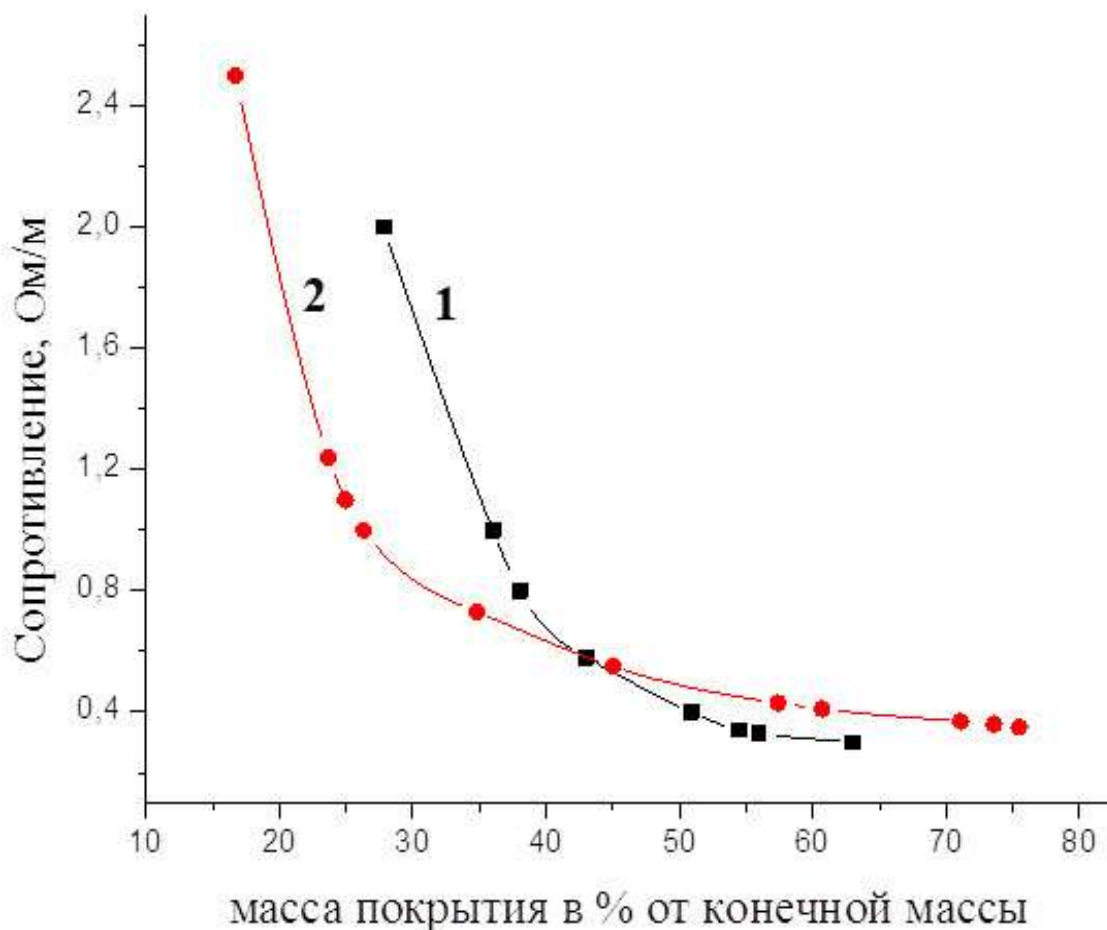


Рис.6. Линейное электрическое сопротивление базальтового волокна с химически осажденными медным (1) и никелевым (2) покрытиями.

Разработанная технология была применена и для металлизации базальтовых тканей. При плотности загрузки 3 – 20 г ткани на 1 л раствора в течение 1 – 2 часов были получены электропроводные никель-фосфорные покрытия, масса которых составляет 30 - 60% от массы полученного изделия. Электрическое сопротивление ткани с 40 мас.% никеля составило 4,5 Ом. При этом увеличение продолжительности обработки в растворе никелирования с 20 до 60 минут уменьшает поверхностное электросопротивление металлизированной ткани в 1,7 раза.

Благодаря наличию металлической фазы, металлизированные базальтовые ткани могут с высокой эффективностью экранировать электромагнитное излучение. За эффективность экранирования (SE, shielding efficiency) принимают величину, характеризующую ослабление ЭМИ при прохождении его через материал и измеряемую в дБ. Ослабление на 10 дБ означает, что

мощность излучения, прошедшего через материал, уменьшается в 10 раз, на 20 дБ - в 100 раз, на 40 дБ - в 10 тысяч раз, на 60 дБ - в миллион раз.

Как видно из таблицы 2, металлизированные базальтовые ткани эффективно экранируют ЭМИ в МГц- и ГГц- диапазонах частот. Наилучшие результаты показали комбинированные покрытия, содержащие слои меди и никеля.

Таблица 2

Экранирование ЭМИ металлизированными базальтовыми тканями.

1 – 30 МГц - поле ближней зоны:

SE(E) - электрическая составляющая поля, SE(H) - магнитная составляющая поля.

30 МГц и более - плоская волна.

Материал	SE(E), дБ	SE(H), дБ	SE, дБ			
			1 – 30 МГц	30 МГц	300 МГц	1 ГГц
Базальтовая ткань	-	-	-	-	-	-
БТ+50%Cu	98 - 80	0 - 36	57	50	46	34
БТ+50%Ni	82 - 52	0 - 18	38	35	32	25
БТ+40%Ni	79 - 49	0 - 17	24	23	21	20
БТ+ (35%Cu+20%Ni)	99 - 92	1 - 39	66	63	58	37
БТ+ (35%Cu+20%Ni,Co)	91 - 77	0 - 32	50	43	40	32

Заключение

Разработанная технология низкотемпературного химического никелирования базальтовых текстильных структур позволяет существенно упростить процесс металлизации неэлектропроводных подложек. Получаемое никель-фосфорное покрытие равномерно распределяется по каждому элементу текстильной структуры, придавая ей новые электрофизические свойства. Нанесение двухслойного химического покрытия медью и никелем на базальтовые текстильные структуры позволяет добиться эффективного экранирования ЭМИ.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Полимерные композиционные материалы: структура, свойства, технологии: уч. Пособие/ Кербер М. Л., Виноградов В. М., Головкин Г. С. и др.; под ред. Берлина А. А. — СПб: Профессия, 2008. — 560 с.
2. Фирсова Т.Д., Скопинцев В.Д., Хохлов В.М. Металлизированные углеродные и базальтовые волокна для радиотехнического назначения // Сб. тезисов докладов Всероссийской конференции «Химия твердого тела и новые материалы», Екатеринбург.- 1996.- т.1.- С. 247.
3. Галиханов М.Ф., Р.Я. Дебердеев, Е.Н. Мочалова Исследование электретных свойств композиций полистирола и графита // Пластические массы, 2016, № 1-2, с. 37 – 40.
4. Xiang Xi, D.D.L. Chung Electret behavior of unpoled carbon fiber with and without nickel coating // Carbon, 2020, 159, pp. 122-132.
5. Шалкаускас М., Вашкялис А. Химическая металлизация пластмасс. // Л.: Химия, 1977.
6. Кобец Л.П., Гуняев Г.М., Фирсова Т.Д., Терентьева Л.М. и др. Свойства металлизированных углеродных волокон и армированных ими пластиков. // Сб. Авиационные материалы. ОНТИ ВИАМ, 1977, № 2, с. 88 – 96.
7. Джигирис Д.Д., Махова М.Ф. Основы производства базальтовых волокон и изделий / М.: Теплоэнергетик, 2002. – 416 с.
8. Варшавский В.Я. Углеродные волокна. М., ВИНТИ, 2007. – 500с.
9. Мостовой Г.Е., Фирсова Т.Д. Особенности механических свойств базальтовых волокон // Заводская лаборатория. Диагностика материалов, 2015, т. 81, № 1, с. 44 – 50.

**РАЗРАБОТКА ВИБРОПОГЛОЩАЮЩИХ ПОЛИМЕРНЫХ КОМПОЗИЦИОННЫХ
МАТЕРИАЛОВ С ФТОРОПЛАСТОВЫМИ ЭЛЕМЕНТАМИ: ФИЗИКО-
МЕХАНИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА**

Шумакова А.Н., Данилов Е.А., Гареев А.Р., Карпов А.П., Ходнев А.Д., Юдаев В.В.

Акционерное общество «Научно-исследовательский институт конструкционных
материалов на основе графита «НИИГрафит», г. Москва
gareyev@niigrafit.org

АННОТАЦИЯ

В работе определены подходы к повышению устойчивости полимерных композиционных материалов, работающих в условиях вибрационной нагрузки. Оценка эффективности поглощения механических колебаний проводилась по измерению динамического модуля. Приведены результаты испытаний образцов, выполненных с использованием гибридных полимерных матриц.

1. Введение

Полимерные композиционные материалы (ПКМ) часто используются для изготовления изделий, которые должны подвергаться воздействию больших механических нагрузок, в т.ч. вибрационных. Поэтому проблема снижения вибраций в конструкциях из ПКМ является актуальной.

Упругие материалы сохраняют энергию при колебаниях, в то время как вязкоупругие рассеивают часть энергии. При этом сохранённая энергия характеризуется через динамический модуль упругости (E'), рассеянная – через модуль механических потерь (E''), угол δ представляет собой сдвиг по фазе между деформацией и напряжением при циклической нагрузке, а его тангенс называется тангенсом угла механических потерь.

Вязкоупругие материалы поглощают вибрации и используются, например, в демпферах или в вибропоглощающих покрытиях. Полимеры являются материалами, обладающими вязкоупругостью.

Снижение вибраций может быть достигнуто путём увеличения демпфирующей способности, выражающейся через тангенс угла механических потерь ($\text{tg}\delta$), или путём снижения E' . Также для оценки снижения вибраций используются динамический модуль механических потерь (E'') и коэффициент механических потерь (η), связанные с вышеупомянутыми величинами следующим соотношением:

$$\text{tg}\delta = \frac{E''}{E'} = \eta = \frac{\delta}{\pi} \quad (1),$$

В случае упругого материала диаграмма напряжения и деформаций является линейной. В случае вязкоупругого материала при его нагружении и последующем разгрузении данная диаграмма представляет собой петлю гистерезиса, и область, ограниченная этой петлёй, характеризует количество энергии, поглощённой за цикл (рис.1).

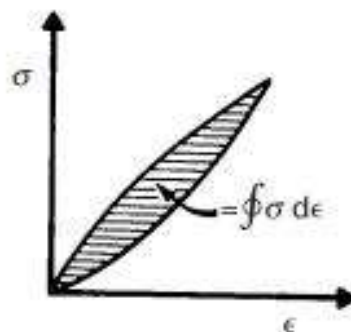


Рисунок 1. Диаграмма деформирования вязкоупругого тела (по [1])

Демпфирование в широком диапазоне частот может быть реализовано с использованием слоистых полимерных композиционных материалов. Термопласты обладают большей демпфирующей способностью по сравнению с терморезистивными полимерами, хотя последние чаще используются по причине большей жёсткости и лучшей адгезии [1].

В работе [2] было проведено сравнение демпфирующей способности различных полимеров (в т.ч. термопластов), и было установлено, что среди рассмотренных в данной работе полимеров наибольший динамический модуль механических потерь имеет полиметилметакрилат (ПММА), в то время как политетрафторэтилен (ПТФЭ) имеет наибольший тангенс угла механических потерь. Наименьший тангенс угла механических потерь имеют эпоксидная смола и ацеталь.

Альтернативным способом повышения демпфирующих характеристик является введение в композит органических волокон. Так, в работе [3] проводилось исследование зависимости демпфирующей способности от модуля упругости в гибридных композитах с армирующими наполнителями из углеволокна и из льняного волокна. Рассматривались 8 образцов, в которых объёмная доля углепластика варьировалась от 0 до 1. Модуль упругости линейно возрастает с 10 до 55 ГПа с увеличением объёмной доли углепластика в композите, в то же время коэффициент механических потерь нелинейно снижается 0,022 до 0,005 ГПа.

В работе [4] проводилось сравнение динамических характеристик углепластика, стеклопластика и двух видов гибридных композиционных материалов из угле- и стеклоткани. Определение динамического модуля упругости и модуля механических потерь проводилось при различных температурах. В результате было установлено, что наибольшими динамическим модулем упругости, модулем механических потерь и коэффициентом механических потерь обладает гибридный материал с последовательностью выкладки, при которой два слоя стеклоткани расположены внутри, а два слоя углеткани - снаружи. С возрастанием температуры коэффициент механических потерь для всех рассматривавшихся в данном исследовании

материалов возрастает, пиковые значения наблюдались в диапазоне температур 90-110°C.

Таким образом, подтверждается увеличение демпфирующей способности композита при увеличении количества слоёв с меньшей жёсткостью с одновременным уменьшением прочности такого композита.

Достаточно распространенным в последние годы способом повышения вибрационной стойкости ПКМ является введение инертных (карбид кремния [5]) или активных керамических частиц, что позволяет достичь значительного повышения демпфирующих характеристик без заметного изменения механических свойств композита. Так, в работе [6] проводилось исследование демпфирующей способности углепластиков с внедрёнными прослойками из полиэтилена с нанесённым поверхностным слоем пьезоэлектрической керамики – цирконата-титаната свинца (ЦТС) и диспергированных пьезоэлектрических частиц ЦТС. Для создания образцов использовался однонаправленный препрег. Было установлено, что демпфирующий эффект от добавления диспергированных частиц ЦТС между слоями препрега убывает с ростом частоты. Так, для первой резонансной частоты наблюдалось увеличение коэффициента механических потерь в 4 раза, тогда как при четвёртой резонансной частоте КМП возрос только в 2 раза. Преимущество такого рода демпфирования заключается в том, что добавление диспергированных частиц ЦТС не влияет ни на модуль упругости ламината, ни на межслоевую прочность при сдвиге, что было показано в этом же исследовании. Также внедрение в материал прослоек из ЦТС даёт возможность контролировать напряжения в материале в реальном времени благодаря пьезоэффекту.

В работе [7] проводилось исследование влияния внедрённых в углепластик слоёв арамидного нетканого материала. Было установлено, что при температуре ниже 150°C КМ с арамидным нетканым материалом (АНМ) имел больший в 1,3 раза КМП по сравнению с ПКМ без добавления арамидного материала. При температуре выше 150°C разница в КМП КМ без АНМ и с внедрённым АНМ начинает резко возрастать. Внедрение одного и трёх слоёв АНМ мало повлияло на механические характеристики, однако в случае семи слоёв АНМ прочность при межслоевом сдвиге снизилась на 17,3%, модуль упругости при изгибе и прочность при изгибе снизились на 7% и 8% соответственно.

Также различными авторами проводились исследования демпфирования с помощью добавления третьей фазы, т.е. введения интерфазы между волокном и матрицей. В исследовании [8] было установлено, что демпфирующая способность в таком случае зависит от отношения длины волокна l к его диаметру d и убывает с ростом этой величины. Данный способ демпфирования является достаточно трудоёмким, кроме того, в соответствии с приведенными данными [7] при отношении $l/d \geq 100$ влияние интерфазы на жёсткость и демпфирование материала становится незначительным.

В работах [9, 10] говорится о возможности улучшения демпфирующих свойств и механических характеристик ПКМ за счёт внедрения углеродных нанотрубок, однако применимость данного метода для серийно производимых вибростойких композитных конструкций затруднена ввиду необходимости обеспечения равномерного распределения наночастиц в объеме матрицы материала.

Существует значительное число работ, в которых проводились попытки оценки эффективности вибропоглощения теоретическими [11], экспериментально-теоретическими и

конечноэлементными методами [12]. Вместе с тем, получение исходных данных по динамическим модулям зачастую представляет определенные трудности, поскольку принятые методы измерения этой характеристики (резонансный и по скорости распространения звука) в случае микроанизотропных материалов, примером которых являются ПКМ, имеют различную точность.

В настоящей работе исследовались образцы из углепластика с эпоксидной матрицей и прослойками из фторопласта. Проводился анализ влияния фторопластовых прослоек на физико-механические характеристики материала, а также был определён динамический модуль упругости как одна из величин, определяющих демпфирующую способность материала. Проведено прямое сравнение результатов измерения динамического модуля резонансным методом и по скорости распространения звука в среде.

2. Методика проведения исследований

Для определения влияния введения прослоек из фторопласта на физико-механические свойства углепластика были проведены испытания изготовленных образцов на растяжение для определения модуля упругости и предела прочности (ГОСТ 25.601), также определялись плотность, ударная вязкость, динамический модуль упругости и предел прочности при межслоевом сдвиге (ASTMD3846). Для каждого вида испытаний было изготовлено по 8 серий образцов, схемы армирования различных серий приведены на рис. 2. Для создания образцов использовались фторопластовые плёнки марок Ф-2М с толщинами 0,15 и 0,05 мм и Ф-40 толщиной 0,25 мм. Во всех сериях образцов, кроме серии 7, использовались плёнки Ф-2М толщиной 0,15 мм, в серии 7 использовались плёнки толщиной 0,05 мм для исследования возможности изготовления материала, в котором фторопласт с более высокой температурой плавления внедряется в образец посредством клеевой плёнки из Ф-2М с более низкой температурой плавления.

Были изготовлены серии образцов без прослоек, с 1, 2, 3 прослойками и с 4 прослойками, расположенными различным образом. Схемы выкладки слоёв ламината приведены ниже на рис. 2.

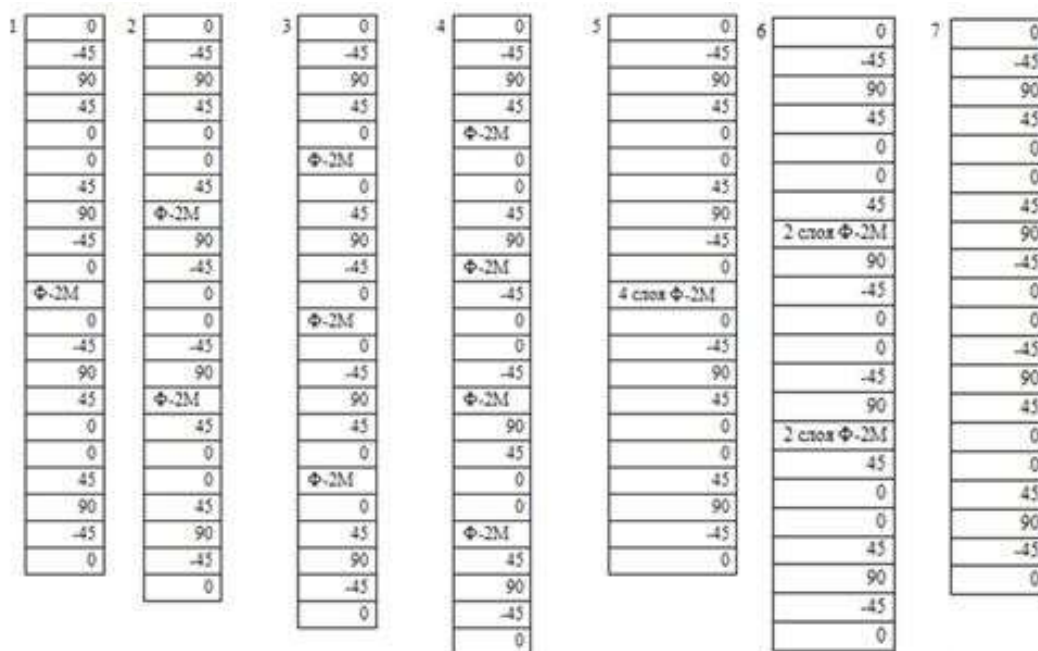


Рисунок 2. Схемы выкладки образцов (в подписях – угол разориентации относительно основного направления вырезки)

Образцы получали выкладкой с последующим отверждением в лабораторном автоклаве при температуре 160°C, избыточном давлении 5 ати. Нагревание осуществляли в течение 6 часов, выдержка при конечной температуре – 3 часа.

3. 3. Результаты испытаний и их анализ

Результаты испытаний основных эксплуатационных свойств приведены в таблице 1. Из приведенных данных видно, что введение фторопластовых прослоек приводит к снижению уровня физико-механических свойств в пределах 10-30%, что безусловно необходимо учитывать при проектировании изделий из соответствующего класса ПКМ.

С другой стороны, поведение материалов в условиях статического нагружения принципиально не изменяется. Так, на рис. 3 представлена типичная диаграмма растяжения исследованных образцов. При анализе диаграмм растяжения было выявлено, что добавление фторопластовых прослоек не ведёт к появлению площадки текучести в материале. Нелинейности в начале некоторых диаграмм обусловлены технологией проведения испытания.

Таблица 1. Результаты испытаний с различными схемами внедрения вибропоглощающих фторопластовых прокладок

Серия образцов	Модуль упругости, ГПа	Предел прочности, МПа	Плотность, кг/м ³	Удельная прочность · 10 ⁻⁵ , м ² /с ²	Ударная вязкость, кДж/м ²	Динамический модуль упругости, ГПа	Межслоевой сдвиг, МПа
1	59,12	786,32	1550	5,07	156,85	58,0	37,05
2	55,16	753,71	1560	4,83	158,41	54,2	57,65
3	49,12	655,09	1560	4,20	356,44	53,4	43,34
4	48,92	620,13	1570	3,95	294,21	-	-
5	48,03	620,88	1580	3,93	308,29	-	-
6	48,43	633,64	1580	4,01	280,20	-	-
7	61,62	831,35	1510	5,51	163,48	59,3	70,92

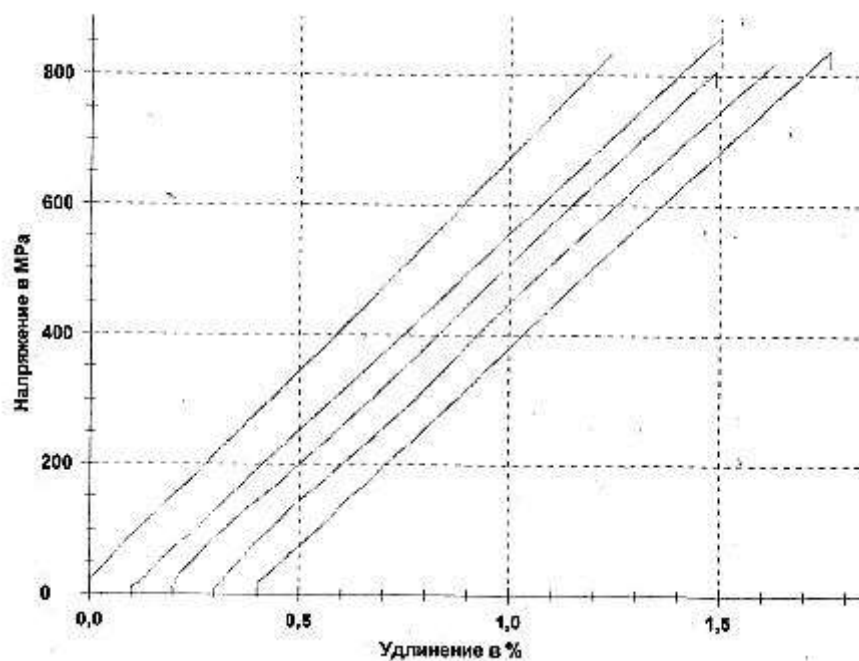


Рисунок 3. Типичные диаграммы растяжения материалов

На рис. 4 приведены диаграммы модуля упругости и предела прочности исследуемых материалов в зависимости от количества прослоек.

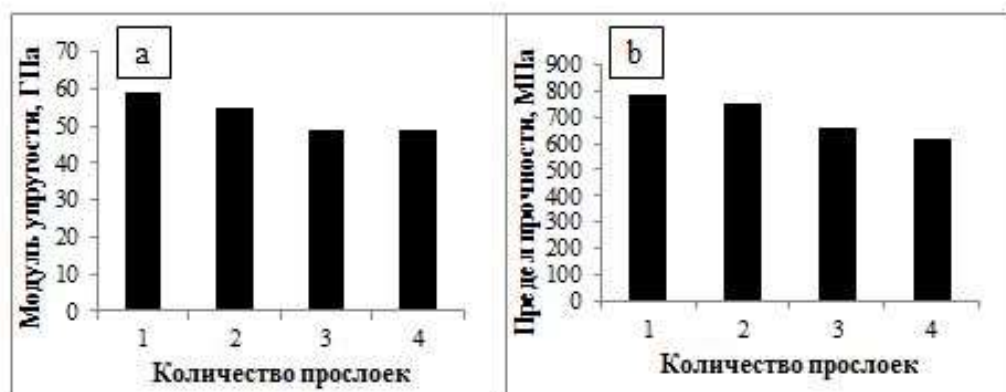


Рис. 4. Зависимость модуля упругости (а) и предела прочности (b) от количества прослоек пленки Ф-2М

Из рисунка 4 видно, что увеличение суммарного числа прослоек приводит к последовательному снижению как модуля упругости, так и прочности при растяжении. При этом падение находится в пределах 10%.

Также было исследовано влияние расположения одинакового количества фторопластовых прослоек на характеристики материала. Серии образцов 4, 5 и 6 содержали по 4 фторопластовые прослойки, расположенные различными способами (см. рис. 1). Наибольшей жёсткостью при этом обладали образцы серии 4, наименьшей – серии 5 (разница составила 0,89 ГПа). Наибольшей прочностью обладали образцы серии 6, наименьшей – серии 4 (разница составила 13,51 МПа). Таким образом, наиболее эффективной является выкладка серии образцов 6, которая обеспечивает наибольшую прочность и среднюю жёсткость. В данном случае 4 фторопластовые прослойки были расположены по 2 между 7 и 8 слоями и между 13 и 14 слоями ламината. На рис. 5 представлены диаграммы модуля упругости и предела прочности для образцов с различными вариантами расположения 4 фторопластовых прослоек (серии 4-6).

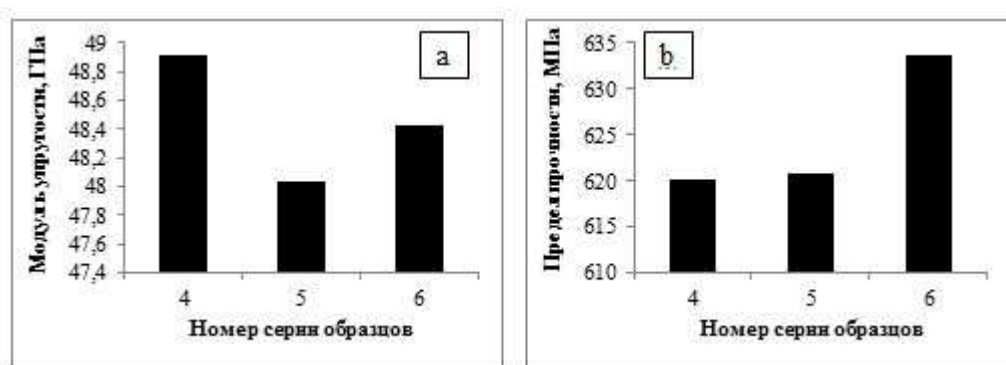


Рисунок 5. Значения модуля упругости (а) и предела прочности (b) для различных вариантов расположения 4 фторопластовых прослоек

Определение динамического модуля упругости производилось двумя способами: резонансным методом в соответствии и по скорости звука в образце. Сравнение результатов, полученных обоими методами, приведено в таблице 2.

Как можно видеть, значения динамического модуля упругости, полученные резонансным методом, выше результатов, полученных по скорости звука в образце. Однако они достаточно близки и различаются на 3-6 ГПа. Коэффициент вариации при проведении испытаний резонансным методом меньше для 3 серий образцов из 4, что говорит о большей достоверности результатов. Определение динамического модуля упругости по скорости звука в образце технически более сложно, чем резонансным методом. Помимо большей технической сложности, в данном методе предъявляются более строгие требования к образцам, в частности, к параллельности торцов и шлифовке. Большой разброс результатов, вероятно, связан со сложностью метода и повышенными требованиями к механической обработке образцов. Поскольку полученные результаты близки, а резонансный метод обеспечивает меньший разброс и при этом является более простым и требует меньше времени на проведение испытаний, в дальнейшем рекомендуется проводить испытания только этим методом.

Таблица 2. Сравнение результатов определения динамического модуля упругости по скорости распространения звука и по резонансному методу

Серия образцов	Номер образца	Динамический модуль упругости, ГПа					
		По скорости звука			По резонансному методу		
		Значения	Среднее	Коэффициент вариации	Значения	Среднее	Коэффициент вариации
1	1	56,7	55,7	0,016	58,3	57,98	0,014
	2	55,6			56,4		
	3	56,7			58,7		
	4	55			58,2		
	5	54,5			58,3		
2	1	49,6	50,66	0,014	55,6	54,18	0,024
	2	50,5			54,3		
	3	51,2			54,9		
	4	51,7			54,4		
	5	50,3			51,7		

3	1	51,4	50,46	0,032	53,5	53,64	0,008
	2	52,9			54,2		
	3	48,4			52,9		
	4	49			53,7		
	5	50,6			53,9		
7 (контрольная серия)	1	51,6	53,08	0,033	57	59,3	0,020
	2	54,3			60,1		
	3	50,6			60,2		
	4	55,3			59,3		
	5	53,6			59,9		

На рисунке 6 приведены зависимости статического и динамического модулей упругости от количества внедрённых фторопластовых прослоек. При внедрении 1, 2 и 3 прослоек снижение статического модуля упругости происходит почти линейно, однако при внедрении 4 прослоек его значение практически не меняется.

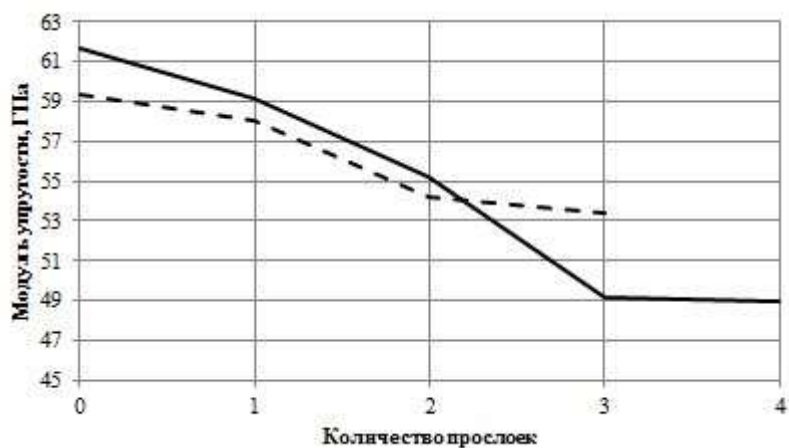


Рис. 6. Зависимость статического (—) и динамического (— — —) модулей упругости от количества внедрённых фторопластовых прослоек

Динамический модуль упругости также снижается, однако менее значительно: разница между модулем упругости материала без прослоек и материала с 3 прослойками для статического модуля упругости составила 12,5 ГПа, в то время как для динамического модуля упругости эта разница составила 5,9 ГПа.

4. Заключение

Описанные в работе образцы ПКМ с внедренными слоями пленок Ф-2М являются технологичным материалом, умеренно эффективным для применения в составе пассивных систем гашения механических вибраций. Технология внедрения полностью совместима с традиционной методикой получения ПКМ оболочечного типа на основе углеродных волокон (выкладка пленок/препрега – автоклавное отверждение). Установлено, что введение до 4 прослоек фторопласта в материалы с квазиизотропной схемой выкладки снижает прочностные свойства ПКМ на 10-30%, что необходимо учитывать при проектировании изделий. Вместе с тем, появления площадки текучести на диаграммах растяжения при этом не наблюдается. Соответствующие данные определения динамического модуля упругости резонансным методом и по скорости распространения звука в среде свидетельствуют о методической предпочтительности первого метода для данного типа ПКМ как с точки зрения простоты, так и в плане точности. Несмотря на то, что для полноценной оценки эффективности вибропоглощения необходимо дополнительно определить модуль механических потерь, снижение динамического модуля в пределах 10% позволяет сделать предварительный вывод о перспективности полученных материалов для создания пассивных вибропоглощающих элементов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Treviso A., Van Genechten B., Mundo D., Tournour M. Damping in composite materials: Properties and models. *Composites Part B*, 2015, vol. 78. pp. 144–152.
2. Fu W., Chung D.D.L. Vibration Reduction Ability of Polymers, Particularly Polymethylmethacrylate and Polytetrafluoroethylene. *Polymers & Polymer Composites*, 2001, vol. 9, No. 6, pp. 423-426.
3. Le Guen M.J., Newman R.H., Fernyhough A., Emms G.W., Staiger M.P. The damping-modulus relationship in flax-carbon hybrid composites. *Composites Part B*, 2016, vol.89, pp. 27-33.
4. Ni N., Wen Y., He D., Yi X., Zhang T., Xu Y. High damping and high stiffness CFRP composites with aramid non-woven fabric interlayers. *Compos. Sci. Technol.*, 2015, vol. 117, pp. 92-99.
5. Bulut, M. Vibration Analysis of Carbon and Kevlar Fiber Reinforced Composites Containing Sic Particles. *Sakarya University Journal of Science*, 2018, vol.22. no. 5, pp.1423-1431.
6. Tainmoto T. A new vibration damping CFRP material with interlayers of dispersed piezoelectric ceramic particles. *Compos. Sci. Technol.*, 2007, vol. 67, pp. 213–221.
7. Murugan R., Ramesh R., Padmanabhan K Investigation on Static and Dynamic Mechanical Properties of Epoxy Based Woven Fabric Glass/Carbon Hybrid Composite Laminates. *Procedia Engineering*, 2014, vol.97, pp. 459-468.
8. Chaturvedi S.K., Tzeng G.Y. Micromechanical modelling of material damping in discontinuous fiber three-phase polymer composites. *Composite Engineering*, 1991, vol.1, pp. 49–60.
9. Rokni H., Milani A.S., Seethaler R.J. Improvement in dynamic properties of laminated MWCNT-polystyrene composite beams via an integrated numerical-experimental approach. *Compos. Struct.*, 2012, vol.94, no.8, pp. 2538-2547.
10. Zeng Y., Ci L.J., Brent J.C. Design and reinforcement vertically aligned carbon nanotube-

based sandwich composites. *ACS Nano*, 2010, vol. 4, pp. 6798-6804.

11. Ying Gao, Yibin Li, Yi Hong, Hongming Zhang, and Xiaodong He. Modeling of the Damping Properties of Unidirectional Carbon Fibre Composites. *Polymers & Polymer Composites*, Vol. 19, Nos. 2 & 3, 2011.
12. Ben B. S., Ben B. A., Adarsh K, Vikram K.A., Ratnam Ch. Damping measurement in composite materials using combined finite element and frequency response method. *International Journal of Engineering Science Invention(IJESI)* ISSN (Online): 2319 – 6734, ISSN (Print): 2319 – 6726, pp. 89-97.

**ВЛИЯНИЕ РЕЖИМОВ АКТИВАЦИИ НА УДЕЛЬНУЮ ПОВЕРХНОСТЬ И РАЗВИТИЕ
МИКРОПОРИСТОЙ СТРУКТУРЫ УГЛЕРОДНЫХ ВОЛОКОН
НА ОСНОВЕ ВИСКОЗЫ**

Горина В. А., Чеблакова Е. Г.

Акционерное общество «Научно-исследовательский институт конструкционных материалов
на основе графита «НИИГрафит», Москва
labchim76@yandex.ru

Введение

Углеродные волокна (УВ) являются одними из наиболее важных и интересных материалов, которые применяются в различных отраслях, что обусловлено уникальным комплексом физико-химических характеристик, которыми они обладают.

Высокая сорбционная способность и химическая стойкость УВ позволяют использовать их при фильтрации агрессивных сред, очистки газов, в системах улавливания вредных выбросов и защиты органов дыхания, для изготовления защитных костюмов, выделения из технологических газов и жидкостей ценных компонентов (комплексных ионов металлов платиновой группы, золота, хрома). Из модифицированных УВ изготавливают электроды, термопары, жесткие и гибкие электронагреватели, экраны, поглощающие электромагнитное излучение, изделия для электро- и радиотехники. В настоящее время углеродные волокна используют для термозащиты космических кораблей, самолетов, ракет, изготовления их носовых частей, деталей двигателей, а также в качестве армирующих элементов композиционных материалов [1,2].

Углеродные материалы также активно используются в медицине. Это связано с тем, что они не токсичны и не канцерогенны, легко и быстро стерилизуются, не подвергаются коррозии и не выделяют экстрагируемых продуктов при контакте с живыми тканями. Углеродные материалы и композиции на основе углеродных волокон с успехом применяются при изготовлении эндопротезов, имплантатов и перевязочных материалов для ортопедии, в травматологии, офтальмохирургии, нейрохирургии и челюстно-лицевой хирургии [3].

При использовании УВ в качестве сорбентов к ним предъявляется особое требование – высокая сорбционная способность, характеризующаяся такими величинами как удельная поверхность и сорбционная емкость. Для получения необходимых значений этих параметров карбонизованные и графитированные УВ подвергают активации. Активация это процессы, направленные на развитие пористой структуры углеродных материалов, а полученные таким образом углеродные материалы носят название активированных углеродных материалов. Варьируя исходные УВ и условия активации (температуру, время, атмосферу, специальные добавки - модификаторы), можно контролировать общую пористость полученных материалов и их внутреннюю структуру, которая характеризуется распределением пор по размерам [4,5,6].

Экспериментальная часть

Целью настоящей работы являлось исследование изменения пористой структуры УВ в процессе их активации.

В качестве объекта для изучения было использовано волокно на основе гидратцеллюлозы (вискозы), производства Красноярского завода химических волокон, прошедшее карбонизацию и графитацию с конечной температурой обработки 1600 °С.

Была проведена газофазная активация этих волокон при температуре 900 °С в токе диоксида углерода. Время активации варьировалось от 40 до 60 минут и было подобрано таким образом,

чтобы после активации УВ имело высокую удельную поверхность и сохраняло достаточную механическую прочность.

Нагрев волокон до температуры опыта и их охлаждение осуществляли в токе аргона. Условия проведения процесса были подобраны таким образом, чтобы после активации УВ имело высокую удельную поверхность и сохраняло высокую механическую прочность. Влияние режимов активации на удельную поверхность УВ подробно освещено в [6]. Процессы, происходящие при окислении волокон, подробно описаны в работах [6-13].

Удельную поверхность и пористость образцов определяли по низкотемпературной адсорбции азота на приборе ASAP 2020 фирмы «Micromeritics», США. Изотермы адсорбции-десорбции азота фиксировались в интервале относительных давлений p/p_s 0,0 – 1,0 при температуре 77 К.

Удельную поверхность образцов рассчитывали по методу БЭТ, исходя из изотермы адсорбции в интервале относительных давлений 0,05-0,30.

Объем мезопор и их распределение по размерам рассчитывали по методу Баррета, Джойнера и Халенды (ВЖН) в интервале давлений 0,35-0,95 p/p_s .

Объем микропор и их распределение по размерам рассчитывали методом Хорвата-Кавазое [8] по изотерме адсорбции-десорбции азота в интервале относительных давлений p/p_s 0,00 – 0,01.

Исследование структуры поверхности углеродных волокон проводили на сканирующем электронном микроскопе марки Hitachi TM-3000, Япония.

Результаты и их обсуждение

Характеристики исходных волокон представлены в табл. 1.

Таблица 1 – Характеристики пористой структуры углеродного волокна до активации.

Удельная поверхность, m^2/g	Сорбционная емкость, cm^3/g	Общий объем пор размером менее 480 \AA , cm^3/g	Средний диаметр пор, \AA	Общий объем пор размером менее 20 \AA , cm^3/g
0,32	0,07	$9 \cdot 10^{-4}$	248	$2 \cdot 10^{-5}$

Исходное УВ малопористое вещество. Изотерма адсорбции-десорбции азота исходного волокна представлена на рис. 1. Эта изотерма относится к 4-му типу изотерм по классификации, предложенной С. Брунауэром, Л. Демингом, У. Демингом и Э. Теллером (БДДТ) [14]. На адсорбционной ветви наблюдается медленный рост величин сорбции с увеличением относительного давления азота, а в области давлений, близких к давлению насыщения, адсорбция резко возрастает. Петля гистерезиса указывает на наличие значительного количества мезопор (поры размером 50 от до 2 нм), в которых происходит необратимая капиллярная конденсация. В рассматриваемой изотерме петля гистерезиса соответствует типу В и характерна для материалов со щелевидной формой пор.

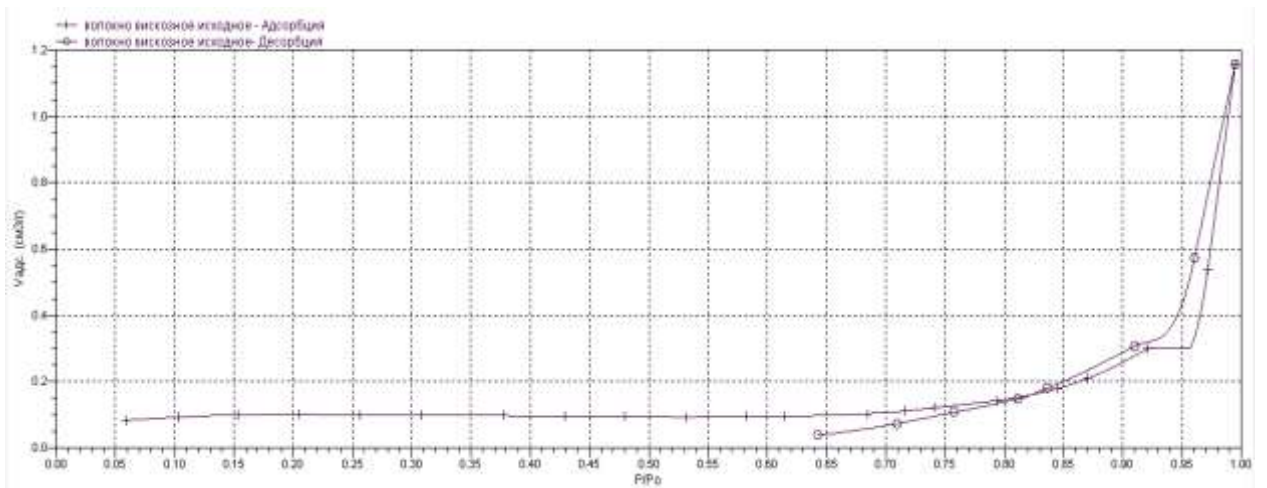


Рисунок 1 – Изотермы адсорбции-десорбции исходного углеродного волокна.

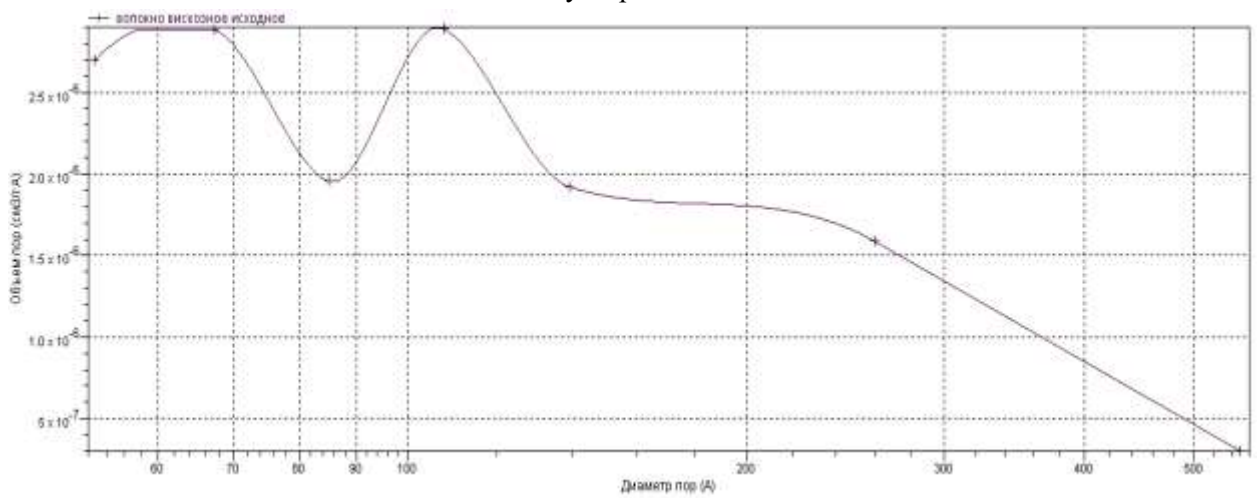


Рисунок 2 – Распределение относительного объема пор по диаметру для исходного углеродного волокна.

Можно отметить наличие нескольких максимумов, что свидетельствует о присутствии в образцах нескольких групп пор, различающихся по среднему значению диаметра.

На рисунке 3 представлена фотография структуры исходного УВ с увеличением 5000 раз. Хорошо видны фибриллы, имеющие довольно плотный внутренний объем и гладкую поверхность.

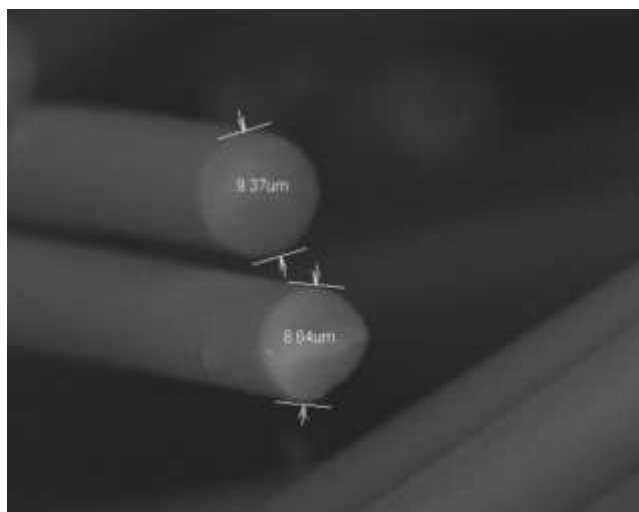


Рисунок 3 - Исходное углеродное волокно.

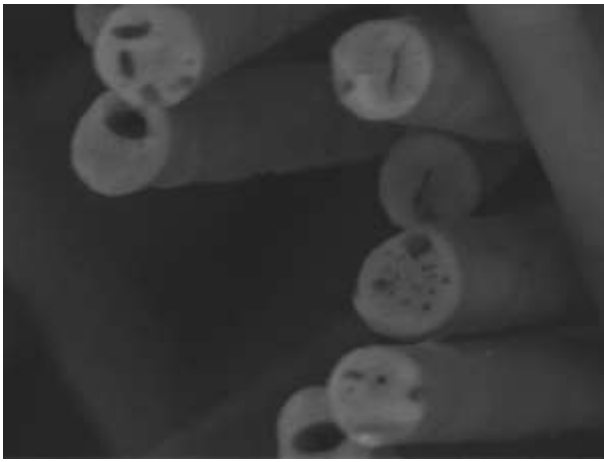
Для исследования влияния режима активации на изменение структуры УВ были выбраны три значения времени окисления при постоянной температуре 900 °С. Процесс проводился в течении 40, 50 и 60 мин. Изменение массы исходных образцов при этом составило 27, 34 и 54 % соответственно. Скорость окисления, вычисленная по потере массы образцов практически одинакова и составляет $1,1 \cdot 10^{-4}$ г/г*с. В результате активации волокон существенно изменились значения удельной поверхности и сорбционной ёмкости (табл. 2).

Таблица 2 – Характеристики углеродных волокон после активации

Время активации при 900 °С, мин.	Удельная поверхность, м ² /г	Сорбционная ёмкость, см ³ /г
40	784	178
50	1241	287
60	1655	380

В процессе активирования при 850–950°С происходит диффузия активирующего газа (диоксида углерода) в порах УВ, сопровождающаяся химическим взаимодействием с углеродом. В первую очередь выгорает наименее плотный (аморфный) углерод и появляются микропоры (поры менее 2 нм) нерегулярного строения. Микропоры имеют высокое соотношение удельной поверхности к объёму и, следовательно, вносят наибольший вклад в значение измеряемой удельной поверхности активированных волокон.

На фотографиях УВ после активации (рисунки 4,5) видно, как изменилась их структура. Фотографии сделаны с увеличением в 5000 и в 12000 раз .



а)



б)

Рисунок 4- Волокно активированное а) в течении 40 мин б) 50 мин.

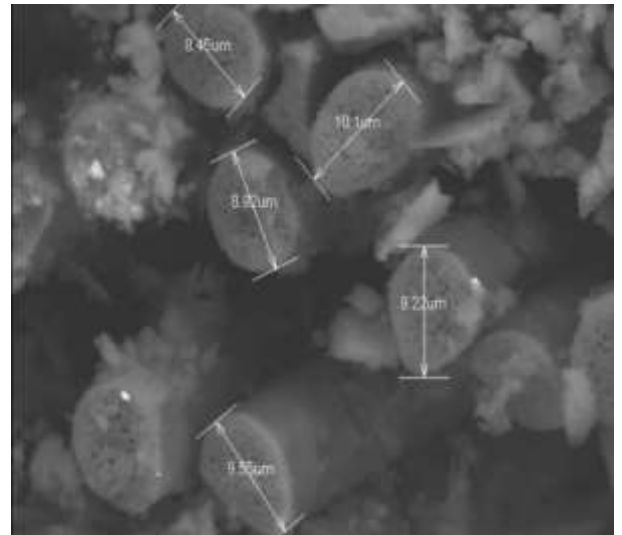
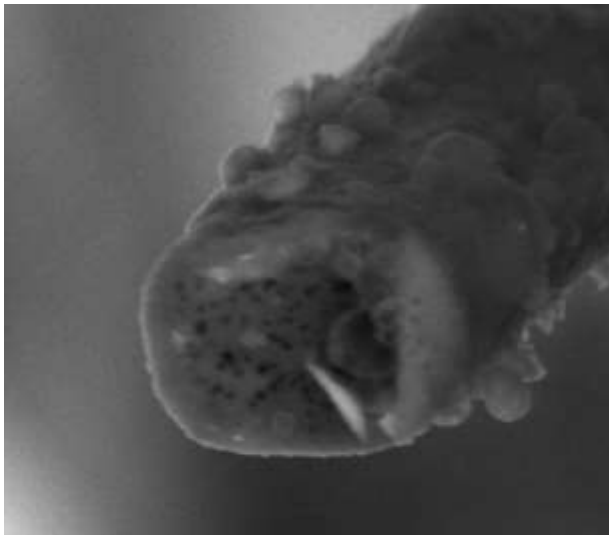


Рисунок 5- Волокно активированное в течение 60 минут

Поверхность фибрилл с увеличением времени активации становится все более рыхлой, появляются дополнительные транспортные поры, обеспечивающие доступ газа-окислителя к более глубоким слоям УВ. Хорошо заметны появившиеся микропоры, ориентированные вдоль осей фибрилл. Они имеют характерное игольчатое строение. Их количество сильно возрастает с увеличением времени процесса активации.

Изотерма адсорбции азота на волокнах после активации имеет вид (рисунок 3), характерный для физической адсорбции микропористыми телами (1 тип изотермы) по вышеуказанной классификации. На изотерме наблюдается крутой подъем при низких относительных давлениях (менее 0,03) и наличие почти горизонтального плато, свидетельствующего о заполнении микропор адсорбатом (азотом). Наличие небольшого гистерезиса может говорить о частичном разрушении структуры волокна в процессе адсорбции.

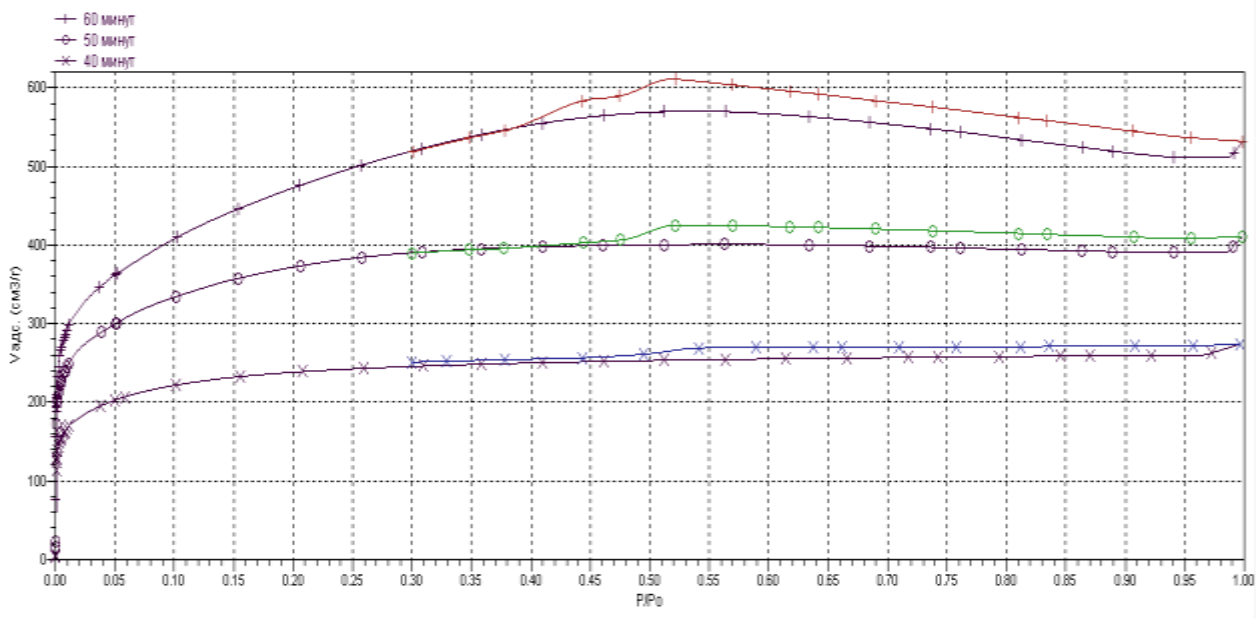


Рисунок 6 - Изотермы адсорбции-десорбции УВ с различным временем активации

Изотермы, хотя и принадлежат к одному и тому же 1 типу, отличаются друг от друга количеством адсорбированного вещества. Такое различие может быть проиллюстрировано значением общего объема пор определенного размера, представленного в таблице 3. Общий объем пор измерен при давлении насыщения $p/p_s = 0,97$ при адсорбции и десорбции азота.

Таблица 3 – Характеристики пористой структуры активированного углеродного волокна

Время активации, мин.	Общий объем пор размером менее 480 Å, см ³ /г	Средний диаметр мезопор, Å	Общий объем пор размером менее 20Å, см ³ /г	Средний диаметр микропор, Å
40	0,41	40,5	0,26	6,9
50	0,62	34,5	0,38	6,8
60	0,83	32,8	0,46	6,7

Можно заметить, что соотношение объема микропор и мезопор в активированном волокне остается практически постоянным и не зависит от времени активации. Доля микропор составляет в среднем 61% от общего измеренного объема пор.

В результате активации изменился характер распределения мезопор по размерам (рисунок 7) .

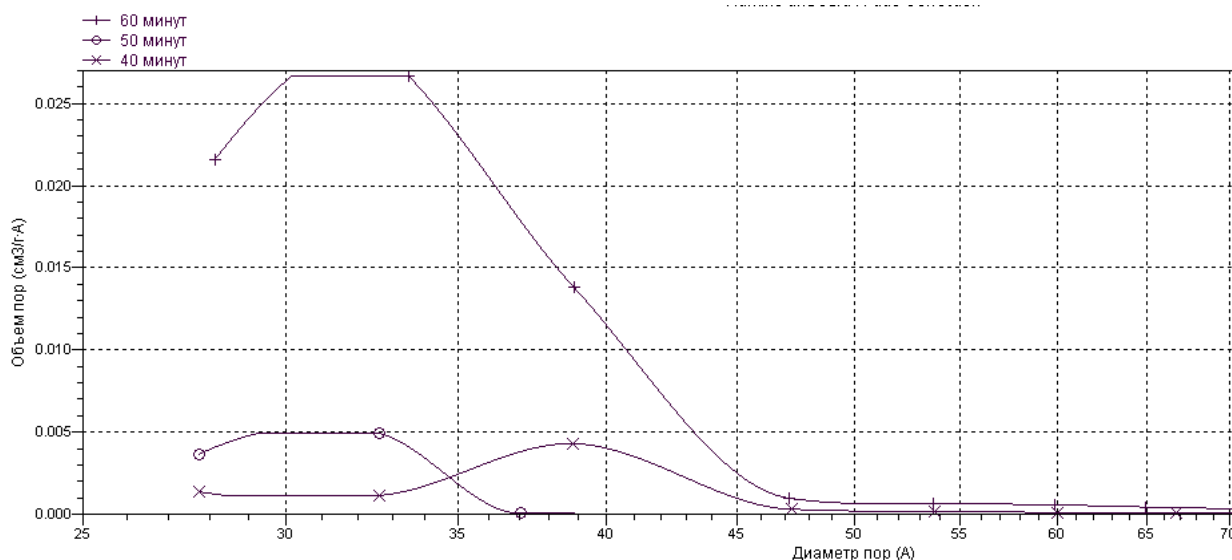


Рисунок 7 - Распределение относительного объема пор по диаметру для активированных углеродных волокон.

На графике видно, что в результате активации произошло смещение максимума распределения мезопор по диаметру в область меньших значений.

На рисунке 8 представлены начальные участки изотерм адсорбции-десорбции азота для активированных волокон. В интервале относительных давлений $p/p_s = 0,00 - 0,01$ происходит заполнение микропор по специфическому объемному механизму без образования адсорбционной пленки на их поверхности. В последнее время микропоры дополнительно разделяют на ультрамикропоры (размеры менее 1 нм) и супермикропоры (размеры в диапазоне от 1 до 2 нм). При этом только ультрамикропоры (ширина которых допускает размещение всего 2-3 молекул N_2) рассматриваются как “истинные микропоры” [3,15]. В нашем случае можно говорить о том, что мы имеем дело именно с ультрамикропорами и, следовательно, можем применить объемную модель заполнения в последующих расчетах [12].

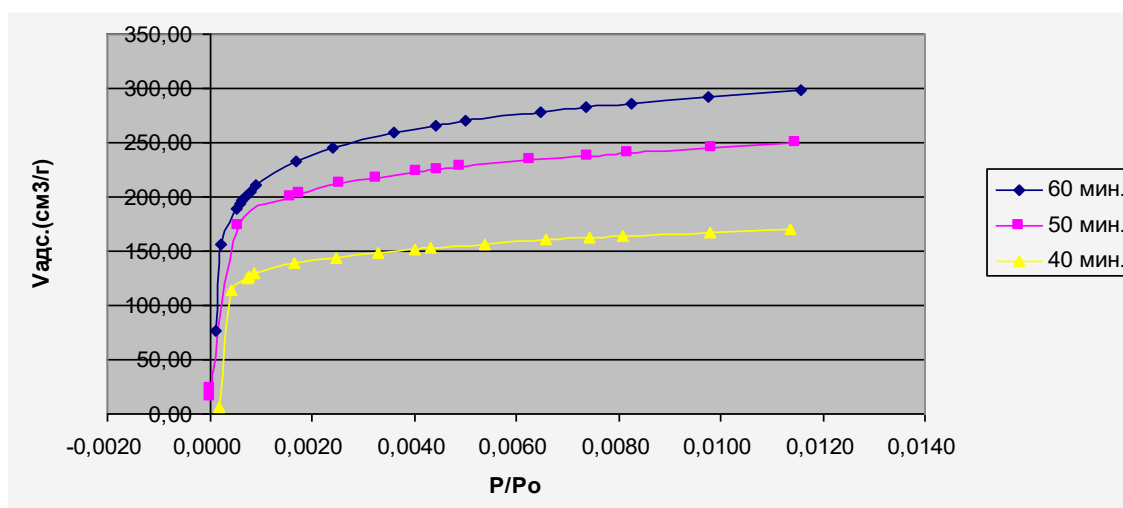


Рисунок 8 – Начальные участки изотерм активированных УВ

С увеличением времени активации возрастает объем микропор, образующихся в УВ при окислении. Значительное увеличение удельной поверхности вызвано образованием новых

микропор, а не развитием уже существующих. Это наглядно иллюстрирует распределение микропор по размерам в активированных волокнах (рисунок 9).

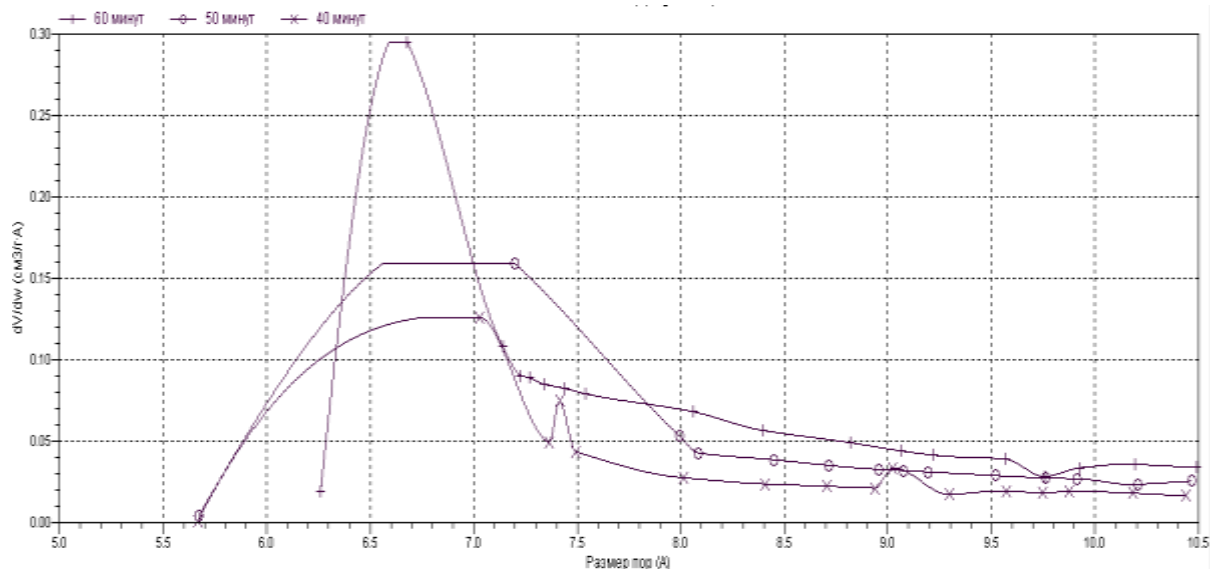


Рисунок 9– Распределение микропор по размерам для активированных УВ.

Преобладающий размер микропор остается практически одинаковым, однако объем их существенно возрастает с увеличением времени активации. Таким образом, варьируя только время активации для одного и того же исходного УВ, можно получать материал с контролируемым соотношением пор с разным размером. Следует заметить, что волокна, приобретая в процессе активации большие значения удельной поверхности, сильно теряют в прочности [3], что сужает область их дальнейшего применения.

ВЫВОДЫ

В результате исследований влияния активации углеродных волокон на основе вискозы в токе диоксида углерода на их удельную поверхность и пористую структуру установлено:

1. В процессе активации волокон изменяется их пористая структура. Образуются микропоры, а среднее значение диаметров мезопор смещается в область более низких значений;
2. Увеличение удельной поверхности УВ в ходе активации вызвано появлением большого количества новых микропор, а не развитием уже существовавших.
3. Варьируя условия активации для одного и того же исходного материала, можно получать материал с необходимым распределением пор по размерам.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Костиков В. И. // Углерод – углеродные композиционные материалы. //ЖВХО им. Д. И. Менделеева, 1989, 34, № 5. С. 492.
2. Углеродные волокна и углекомпозиаты. // пер. с англ. под редакцией Э.Фитцера. – М., Мир, 1988.
3. Золкин П.И., Островский В.С. //Углеродные материалы в медицине. М.: Металлургиздат, 2014.
4. Фенелонов В.Б. //Пористый углерод. Новосибирск, ИК СО РАН, 1995.
5. Кузнецов Б.Х. //Синтез и применение углеродных сорбентов. М.: Химия, 1999 .

6. Ляшенко С.Е., Соболева И.В., Дробышев В.М. Исследование свойств синтезируемых углеволокнистых адсорбентов на основе гидратцеллюлозного волокна с целью управления процессом активации.// Успехи современного естествознания №1. 2014. стр. 70-73.
7. Горина В. А, Чеблакова Е. Г., Золкин П.И. Влияние режимов термической обработки на удельную поверхность и пористую структуру углеродных волокон на основе вискозы // Порошковая металлургия. 2012. №4. С.62-65
8. Фридман Л. И. // Хим. Волокна. 2010. № 5. С. 30.
9. Shibagaki K., Motojima S., Umemoto Y., Nishitanib Y. Outermost surface microstructure of as-grown, heat-treated and partially oxidized carbon microcoils// Carbon, 2001, Vol. 39, P. 1337-1342.
10. Beck N.V., Meech S.E., Norman P.R., Pears L.A. Characterisation of surface oxides on carbon and their influence on dynamic adsorbtion/// Carbon, 2002, Vol. 40, P. 531-540 .
11. Shibagaki K., Motojima S. Surface properties of carbon micro-coils oxidized by a low concentration of oxygen gas// Carbon, 2000, Vol. 38, P. 2087-2093.
12. Horvath G., Kawazoe K.Characterization of powder surfaces // Chemical Engineering, 1983. V.16. N 6. P.470-474.
13. Zielke U., Huttinger K.J., Hoffman W.P. Surface-oxidized carbon fibers. Surface structure and chemistry.// Carbon. 1996, Vol. 34, P. 983-998.
14. Грэг С., Синг К. //Адсорбция, удельная поверхность, пористость . М.: Мир, 1984.
15. Дубинин М. М. // Адсорбция и пористость. сб. Современные проблемы теории адсорбции. М., Наука, 1995, с. 34-42

ОПРЕДЕЛЕНИЕ ТЕМПЕРАТУРЫ ТЕРМООБРАБОТКИ УГЛЕРОДНОГО ВОЛОКНА ИЗ ПАН-ПРЕКУРСОРА

ПО РЕНТГЕНОФАЗОВЫМ ПАРАМЕТРАМ

Клеусов Б. С., Меламед А. Л., Чеблакова Е. Г.

Акционерное общество «Научно-исследовательский институт конструкционных материалов на основе графита «НИИГрафит», г. Москва

kleu-boris@yandex.ru

Прикладная отраслевая наука является связующим звеном между фундаментальным заделом научных идей, интуицией технолога и уверенностью заказчика в том, что он получит требуемую продукцию.

Испытательный центр (ИЦ) АО «НИИГрафит» проводит различные исследования углеродных материалов (УМ). ИЦ аккредитован и оснащён современной приборной базой, которая позволяет определять различные свойства УМ. Экспериментальная инфраструктура института востребована не только в России, но и за рубежом. В течение 2017-2019 гг. были проведены совместные работы с Турцией и странами Африки. Одной из многих работ, проводимых в ИЦ в кооперации с технологическими отделами института, посвящена настоящая статья.

Углеродное волокно (УВ) применяется для изготовления углерод-углеродных композиционных материалов (УУКМ). Так как эти материалы производятся и могут использоваться при температурах выше 2000°C, дополнительная усадка армирующего наполнителя в процессе изготовления или эксплуатации приводит к возникновению некомпенсированных внутренних напряжений, которые, в свою очередь, могут вызвать коробление особенно заметное для тонкостенных изделий. Поэтому важно знать параметры исходного углеродного волокна, такие как температура термообработки, скорость вытяжки и многие другие параметры, которые определяют качество волокна и которые производитель не всегда сообщает. В данной работе внимание сосредоточено на выяснении температуры термообработки исходного углеродного волокна из полиакрилонитрильного прекурсора.

Углеродное волокно получают, используя непрерывный технологический процесс, осуществляемый на весьма протяженных технологических линиях, проводя последовательно несколько стадий термообработки: термостабилизацию, карбонизацию и графитацию. При термообработке полимерный прекурсор претерпевает структурные превращения, образуются гексагональные сетки атомов углерода. Углеродное волокно относят к классу не графитирующихся материалов. То есть стопки графеновых слоев расположены хаотически, в отличие от графитирующихся материалов. При исследовании структуры волокна, в частности применяют метод рентгеновской дифракции.

Целью настоящей работы явилась изучить с помощью рентгеновской дифракции углеродные волокна при различных температурах обработки и определить температуру обработки исходного волокна.

Объектом исследования послужили образцы углеродной конструкционной нити УКН/5000 по ГОСТ 28008-88 производства ООО «Аргон» и УМТ45-12К-ЕР производства ООО «АЛАБУГА-ВОЛОКНО» (предприятия компании UMATEX Group), а также образцы углеродного жгута ВМН-4 по ТУ 1916-122-00200851-2009 двух партий производства ООО «ЗУКМ». Были исследованы образцы импортного волокна из Турции: марок Aksa 12КА - 42, Aksa 6КА – 38, и Франции: Toqay T-700 SC-6K (2 партии).

Все нити на основе ПАН прекурсора, со сходными характеристиками, различающиеся текстильной плотностью и заявленной производителем температурой конечной термообработки [1 – 3]. Содержание углерода не менее 92%, основные примеси: азот (около 6%) и водород (около 0,5%).

Две серии экспериментов проводились на образцах нитей в исходном состоянии и после их термообработки (ТО) в свободном состоянии, то есть без натяжения, при температуре 2170 ± 35 °С в электровакуумной печи ЭВП-1500 с выдержкой в течение 1 часа. Содержание углерода после ТО увеличивалось до 99%.

Три серии измерений проводили на образцах нитей после ТО в печи Таммана в токе аргона с выдержкой в течении 10 минут при температурах 2400, 2620 и 2800 °С без натяжения.

Сбор данных осуществляли на порошковом дифрактометре Bruker D8 Advance (Германия). Волокна помещались в кремниевую кювету с низким фоном. Параметры съёмки: медное излучение с длиной волны $\lambda = 1,5418$ Å, шаг сканирования $0,02^\circ$, экспозиция в точке 60,8 с.

Обработку данных проводили с помощью программы TOPAS, описывали одной или двумя фазами. Параметр L_c , характеризующий размеры кристаллитов (областей когерентного рассеяния) в направлении перпендикулярном графитовому слою рассчитывали по формуле Селякова – Шеррера [4]:

$$L_c = \frac{k\lambda}{\beta \cos\theta} ,$$

где L_c – средний размер кристаллитов;

k – безразмерный коэффициент формы частиц

(постоянная Шеррера), для графита принят $k = 0,89$;

λ – длина волны рентгеновского излучения;

β – ширина рефлекса на полувысоте (в радианах);

θ – угол дифракции (Брегговский угол).

Степень графитации рассчитывали по формуле:

$$g = \frac{d_T - d_{002}}{d_T - d_{пр}} = \frac{3,44 - d_{002}}{0,086},$$

где g – степень графитации;

d_T – межплоскостное расстояние турбостратного графита;

$d_{пр}$ – межплоскостное расстояние природного графита;

d_{002} – межплоскостное расстояние исследуемого материала.

Внимание будет сосредоточено на углеродном волокне УКН/5000, как наиболее важном в технологическом плане углеродном волокне.

Для примера представлен рефлекс 002 для волокна УКН/5000. Видно, что рефлексы с ростом температуры обработки сужаются и сдвигаются в сторону больших углов и растет их интенсивность (рис.1).

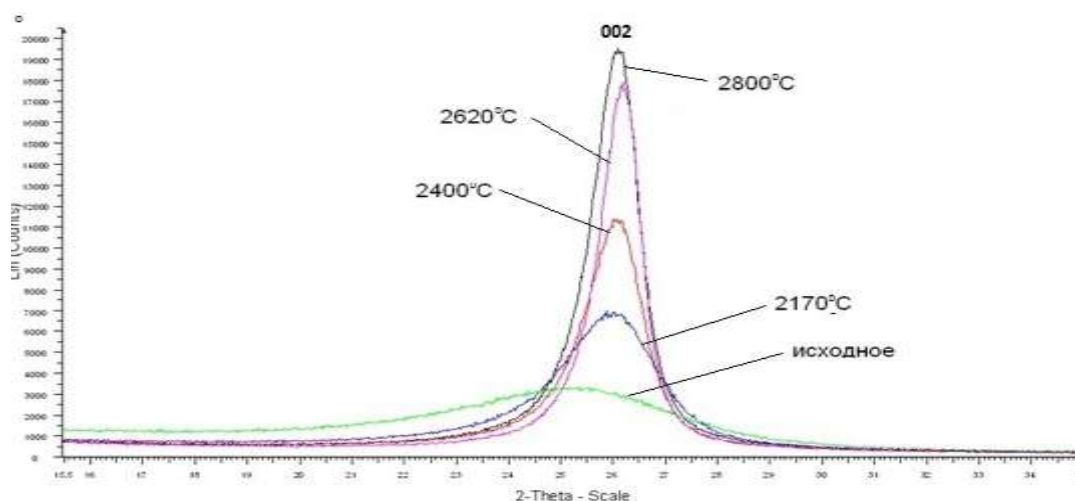


Рис.1. Рефлекс 002 углеродного волокна УКН/5000

Оказалось, что волокна не описываются правильно одним структурным компонентом(СК). Расчетная подгоночная кривая не совпадает с экспериментальной. Качество подгонки определяется так называемым R-фактором и чем ниже он, тем лучше подгонка. Причем, если R-фактор ниже 10-11, то подгонка считается хорошей. В расчете с одним СК R-фактор равен 12,7. Один из методов, чтобы избежать этой трудности в описании – это добавление ещё одного углеродного СК. И подгонка существенно улучшается. R-фактор становится 6,2. Причем такая тенденция не возможности описания одним СК сохраняется, вплоть до температуры обработки 2800°C. Причем СК1 обозначим компонент с большим межплоскостным расстоянием, а СК2 с меньшим межплоскостным расстоянием d_{002} .

Вопрос о реальном существовании двух структурных составляющих остаётся предметом дискуссии уже несколько десятков лет. Принято считать, что один СК более упорядоченный, чем другой. Всё дальнейшее описание велось двумя СК.

Исходя из приведенных данных, построены температурные зависимости межплоскостного расстояния d_{002} (рис.2) и размеров кристаллитов вдоль оси c - L_c (рис.3).

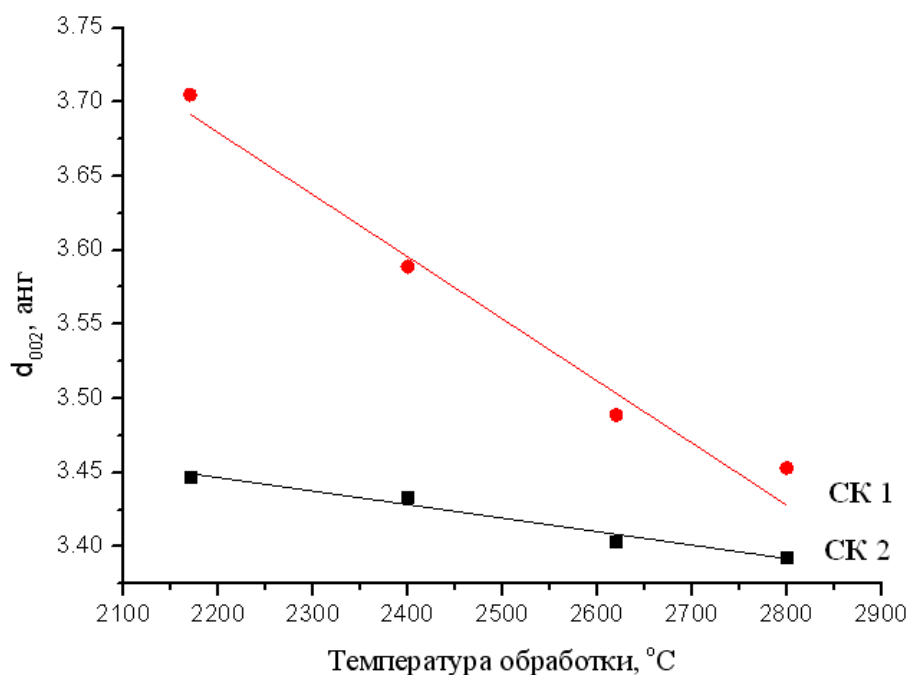


Рис.2. Температурная зависимость межплоскостного расстояния УВ УКН/5000.

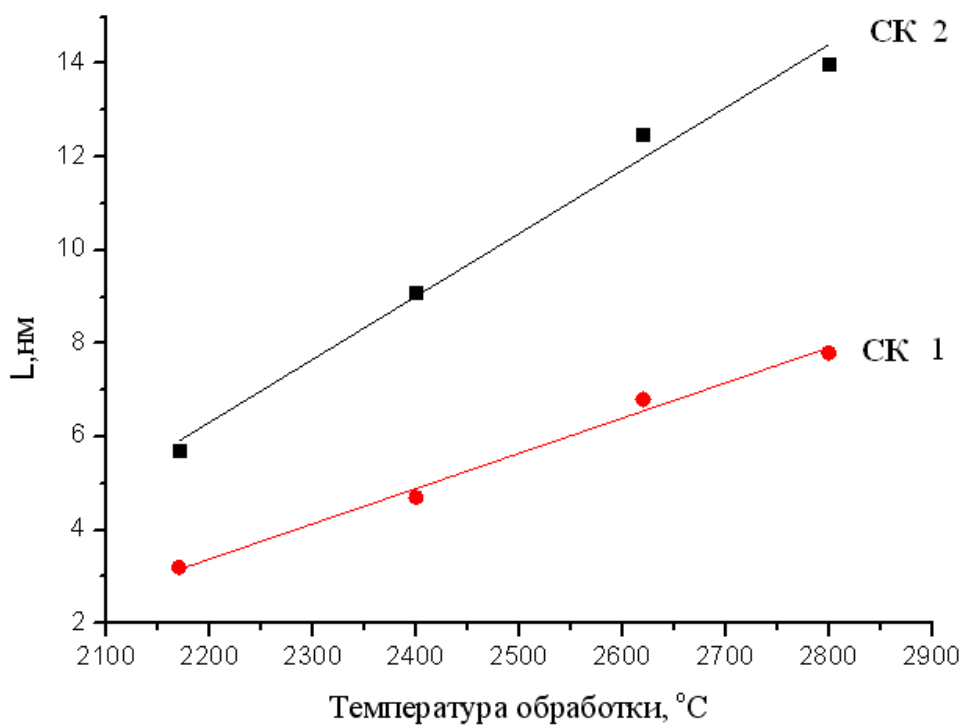


Рис.3. Температурная зависимость размеров кристаллитов УВ УКН/5000.

Видно, что межплоскостное расстояние уменьшается и у первого СК и второго СК, только у СК 1 это уменьшение более заметно. В то время как размеры кристаллитов возрастают. Экстраполяцией были получены температуры обработки исходного волокна: для УКН/5000, УМТ45-12К-ЕР: 1450 - 1600 °С, ВМН-4 : 1900 °С, что сходится заявленным.

Выводы.

Исследованы зависимости среднего размера кристаллитов в направлении перпендикулярном графитовому слою и межплоскостного расстояния от температуры конечной термообработки, что позволяет оценивать величину предполагаемой усадки волокон из ПАН прекурсоров при изготовлении УУКМ.

Установлено, что сравнительный анализ параметров кристаллической решётки углеродных нитей разных производителей позволяет судить о достигнутой степени структурной упорядоченности. Таким образом, метод рентгенофазового анализа наряду с более новыми, но косвенными методами, такими как рамановская спектроскопия и измерение магнетосопротивления [5, 6] может использоваться для оценки температуры конечной термообработки углеродных нитей.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- 1 Мелешко А. И., Половников С. П. Углерод, углеродные волокна, углеродные композиты// М.: «САЙНС-ПРЕСС», 2007. - 192 с.
- 2 Свистунов Ю. Углеродное волокно UMATEX Group, презентация. info@umatex.com, [www.hccomposite.com>upload/iblock/932/...](http://www.hccomposite.com/upload/iblock/932/...), 2016.
- 3 Pradere C. Caracterisation thermique et thermomecanique de fibres de carbone et ceramique a tres haute temperature. Thèse présentée pour obtenir le titre de docteur de l'école nationale supérieure d'arts et métiers. Spécialité : mécanique – énergétique// Arts et Métiers ParisTech, 2004, <NNT : 2004ENAM0021>. <pastel-00001547>.
- 4 Patterson A. L. The Scherrer Formula for X-Ray Particle Size Determination// Phys. Rev., 1939 **56** (10): с. 978–982.
- 5 John R. Ferraro, Kazuo Nakamoto and Chris W. Brown. Introductory Raman Spectroscopy (Second edition) Elsevier, 2003, ISBN: 978-0-12-254105-6
- 6 Котосонов А. С., Левинтович И. Я., Волга В. И., Шмакова Е. С. Способ определения степени трёхмерного упорядочения искусственных графитов. Авторское свидетельство СССР SU 1542234 А1, приоритет от 16.02.88

Рентгеноконтрастный углепластик для медицины
Аберяхимов Х.М., Елизаров П.Г., Маянов Е.П.,
Романова О.Г., Будник Д.С., Сабиллов А.М.

Акционерное общество «Научно-исследовательский институт
конструкционных материалов на основе графита «НИИГрафит», г. Москва

pelezarov@niigrafit.org

Аннотация

Статья посвящена актуальной на сегодняшний день проблеме получения достоверного и информативного изображения на рентгеновской пленке.

Особое внимание в статье уделено проблеме рентгенопрозрачности углеродных материалов и, как следствие, отсутствию медицинского изделия на контрольных рентгенограммах и при томографических исследованиях. Углеродный материал не визуализируется, что затрудняет обнаружение возможных смещений и деформаций установленного изделия в послеоперационный период. Значительное внимание в работе авторы акцентируют на применении различных наполнителей углепластика, которые улучшают его рентгеноконтрастность.

Авторами предложен и разработан состав углепластика с использованием базальтовой ткани и базальтового волокна. В статье для сравнения выделяются и описываются характерные особенности базальтовой нити и базальтовой ткани в составе углепластика.

При устранении костных патологий и дефектов хирургическим способом широко применяется метод эндопротезирования. В медицинской практике существует опыт использования эндопротезов, изготовленных из металлов, например, титана, из керамических материалов (оксидов циркония и алюминия, гидроксиапатита), из синтетических полимеров (высокомолекулярного полиэтилена, ПТФЭ), а также различных сочетаний этих материалов. Указанные материалы, используемые для изготовления эндопротезов, обладают рядом недостатков. Так, металлические эндопротезы подвержены коррозии, что часто приводит к металлозу и резорбции костной ткани, соприкасающейся с эндопротезом; керамика обладает повышенной хрупкостью, дисперсные продукты её износа вызывают негативную реакцию окружающей ткани, способствуют возникновению воспалительных процессов и резорбции; полимеры проявляют хладотекучесть, старение, что может привести к деформации и разрушению эндопротеза при длительном функционировании.

Эндопротезы, изготовленные из углеродных материалов, обладают многими преимуществами по сравнению с металлическими, керамическими и полимерными и лишены перечисленных недостатков [1]. Углеродные материалы обладают такими положительными свойствами, как высокая биологическая совместимость, отсутствие токсичности и канцерогенности, отсутствие коррозии и усталостных напряжений. Технологичность углерода позволяет варьировать физико-механические свойства углеродных материалов в широких пределах, добиваясь оптимальных характеристик. Некоторые углепластики обладают прочностными характеристиками (в частности, модулем упругости), структурой (пористостью), электрохимическим потенциалом, наиболее близкими к аналогичным характеристикам костной ткани, что повышает срок нормального функционирования эндопротезов, исключая необходимость

повторных хирургических вмешательств, повышает качество жизни пациентов.

Известна группа углеродных материалов «Интост», используемых в хирургии [1]. Материалы «Интост-1» и «Интост-2» являются углепластиковыми, которые получают горячим прессованием пресс-пакета из чередующихся слоев углеродной ткани в качестве наполнителя и пленки полиамида («Интост-1») или полипропилена («Интост-2») в качестве связующего. Известен эндопротез из материала «Остек», обладающий улучшенными свойствами за счет предварительной специальной обработки углеродной ткани перед выкладкой пресс-пакета, который содержит углеродную ткань ТГН-2МК, полиамидную пленку П-12/10, при соотношении компонентов, мас. %: углеродная ткань ТГН-2МК - не менее 90, полиамид П-12/10 - не более 10, представляющий собой сегмент диаметрами 90 и 120 мм, толщиной стенки 2 мм, высотой сегмента 12-14 мм, радиусом кривизны 100 мм, который является заготовкой для изготовления изделий под размер ложа утерьянной кости свода черепа [2].

Недостатком материала «Остек» является его рентгенопрозрачность, как следствие – на контрольных рентгенограммах и при томографических исследованиях углеродный материал не визуализируется, что затрудняет обнаружение возможных смещений и деформаций установленного изделия в послеоперационный период.

Существует состав углепластика для устранения дефектов кости [3], содержащий, кроме углеродной ткани и полиамида, порошок металлического бора с размерами частиц 20-50 мкм, при следующем соотношении компонентов, мас. %: углеродная ткань ТГН-2М – 45-65, порошок бора 20-50 мкм – 2 – 20, полиамидная пленка 12/10 – остальное.

Недостатками существующего материала с порошком металлического бора являются низкая рентгеноконтрастность (при рентгенологическом исследовании не визуализируется, при томографии визуализируется недостаточно), при этом порошок бора, добавляемый в материал с целью обеспечения рентгеноконтрастности, токсичен, повышение его концентрации в составе углепластика с целью увеличения рентгеноконтрастности изделия недопустимо.

Известен углерод-углеродный композиционный материал с наполнителем в виде слоев из углеродной ткани и пироуглеродной матрицы, которая дополнительно содержит бор в соотношении мас. %: бор 1-19, пироуглерод остальное, а для повышения рентгеноконтрастности в наполнитель между слоями углеродной ткани вводятся слои сетки из титана [4].

Однако данный материал также имеет недостатки, которые могут отрицательно повлиять на послеоперационное поведение изделия. Как было сказано выше, бор является токсичным для живых организмов, есть риск металлоза, титан и пироуглерод имеют разные тепловые и механические характеристики, что может привести к деформации и/или расслоению композитного материала эндопротеза при его длительном функционировании.

Еще один перспективный состав углепластика для устранения дефектов кости содержит углеродную ткань марки ТГН-2М, полиамидную пленку 12/10 и порошок серебра, при следующем соотношении компонентов, мас. %: углеродная ткань ТГН-2М - 57,5-62,5, порошок серебра (с размерами частиц 20-50 мкм) - 2,5-7,5, полиамидная пленка 12/10 – остальное. [5]. Данный состав обладает высокими физико-механическими свойствами, порошок серебра придает материалу рентгеноконтрастность, материал не токсичен, не канцерогенен, обладает противовоспалительными и антисептическими свойствами.

Недостатками углепластика, содержащего порошок серебра, являются дороговизна, а также неравномерное распределение порошка серебра в пресс-пакете, приводящее к низкому качеству рентгеновских и томографических снимков изделий из данного материала.

Для обеспечения повышенной и равномерной по всему объему материала эндопротеза рентгеноконтрастности, достижения экономического эффекта (дешевизны материала) за счёт

исключения драгметалла из состава материала, обеспечения лучшей биологической совместимости эндопротеза и, как следствие, повышения его срока службы, нами разработан состав углепластика с использованием базальтовой ткани.

Необходимый результат достигается тем, что в пресс-пакет для изготовления углепластика, состоящего из слоев углеродной ткани и полиамидной пленки, добавляется один слой базальтовой ткани БТ-11. Соотношение компонентов углепластика, мас. %: углеродная ткань ТГН-2М - 57,5 – 64,0, базальтовая ткань БТ-11- 1,0 – 3,0, полиамидная пленка П-12/10 - остальное.

Базальтовая ткань по своим физико-механическим и тепло-физическим характеристикам близка к углеродной ткани, не токсична, не канцерогенна, не аллергенна, при этом обладает высокой рентгеноконтрастностью. Базальтовая ткань, используемая в качестве дополнительного слоя, в отличие от порошков металла, равномерно распределяется по всей площади заготовки (пресс-пакета), что обеспечивает высокое качество рентгенографических и томографических снимков изделий (Рис 1).

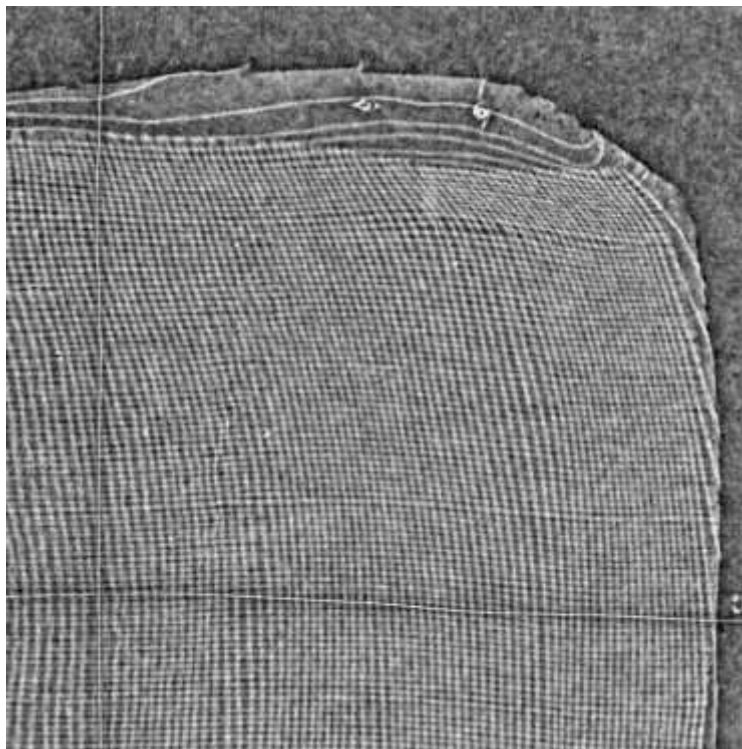


Рис. 1. Углепластик с базальтовой тканью

Для снятия стандартного замазливателя КВ-12, используемого при производстве базальтовых волокон, базальтовую ткань БТ-11 предварительно обрабатывают в муфельной печи при температуре 300⁰С в течение 6 часов.

Используемую полиамидную пленку перед укладкой в пресс-пакет протирают с двух сторон вискозной тканью, смоченной в этиловом спирте, что улучшает адгезию между слоями.

Предварительная электрохимическая обработка (ЭХО) углеродной ткани, являющейся в процессе обработки анодом, позволяет добиться повышения пористости углеродных волокон в ткани, при этом пористость получаемого углепластика наиболее близка к пористой структуре

кости. Такой углепластик, в частности, может быть использован для изготовления ножки эндопротеза тазобедренного, коленного, локтевого суставов. ЭХО углеродной ткани проводят в водном растворе иодида калия концентрации 0,08-0,10 г/л с добавлением 0,1 мл/л спиртового раствора йода в концентрации 0,04-0,08 г/л и NH_4OH до получения нейтральной среды, в течение 15-30 минут при напряжении 70-80 В и плотности тока 5,5- 7,5 А/м².

Использование в качестве связующего пленки из полиамида марки 610 (ГОСТ 10589-87) позволяет добиться лучшей адгезии между слоями пакета, при этом все другие свойства материала (биосовместимость, рентгеноконтрастность и др.) сохраняются.

Для уменьшения в составе материала доли базальта вместо базальтовой ткани может быть использована базальтовая нить, выкладываемая между слоями пресс-пакета. Соотношение компонентов углепластика, мас. %: углеродная ткань ТГН-2М - 57,5 – 64,0 базальтовая нить - 0,3 – 0,7, полиамидная пленка П-12/10 – остальное. При этом рентгеноконтрастность материала остаётся на высоком уровне.

Получение материала с использованием базальтовой ткани осуществляется следующим образом. Углеродную ткань, базальтовую ткань и полиамидную пленку нарезают в форме прямоугольников размером 150X200 мм. В зависимости от толщины пленки и требуемой толщины углепластика количество таких прямоугольных заготовок может быть различной. Далее взвешиванием заготовок добиваются требуемого соотношения компонентов. Листы полиамидной пленки очищают с помощью смоченной в этиловом спирте вискозной ткани. Путем чередования слоев углеродной ткани и полиамидной пленки собирают многослойный пресс-пакет, в середину которого помещают один слой базальтовой ткани, который обложен с двух сторон полиамидной пленкой. Подготовленный таким образом пакет подвергают горячему прессованию при температуре 210⁰С, давлении 100 кг/см² в течение одного часа. Для очищения от замасливателя и достижения лучшей адгезии заготовки базальтовой ткани предварительно отжигают в муфельной печи при температуре 300⁰С в течение 6 часов.

При использовании базальтовой нити при сборке пакета для прессования её выкладывают в середине пакета между двумя слоями полиамидной пленки. Нить может быть предварительно нарезана на отрезки длиной 200 и 150 мм для укладки вдоль или поперек пакета, возможны другие варианты укладки, например, из непрерывной нити (Рис. 2)

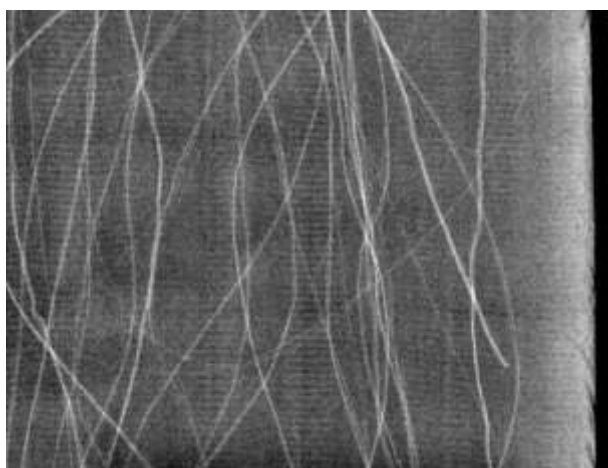


Рис. 2. Углепластик с базальтовым волокном

Таким образом, в отличие от известных составов, новый состав углепластика обладает высокой рентгеноконтрастностью, дешевизной, сохраняя при этом биосовместимость и другие важные для применения в медицине свойства. Данный композит также может найти применение в других отраслях, когда не допускается использование в составе материала металлических включений, но при этом необходимо контролировать положение изделия с помощью рентгена, например, в дефектоскопии, химической промышленности и других отраслях.

Исследования, направленные на получение новых углеродных материалов для медицины и на оптимизацию свойств ранее известных, а также накапливающаяся клиническая практика по их применению позволяют с полным основанием утверждать, что потенциал углерода в этой сфере ещё далеко не исчерпан.

АО «НИИГрафит» обладает научно-технической возможностью для участия в программах обеспечения здравоохранения России новыми перспективными биосовместимыми углеродными материалами для нейрохирургии, офтальмологии, ортопедии, стоматологии, травматологии, восстановительной и дренажной хирургии.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Золкин П.И., Островский В.С. «Углеродные материалы в медицине». – М.: Metallurgizdat, 2014. – 144 с., ил.
2. Эндопротез углеродный дефекта свода черепа из материала «Остек», ТУ 9398-036-00200851-2010, держатель подлинника АО «НИИГрафит».
3. Патент РФ № 2241495, МПК А61L 27/08, А61F 2/28, 2003.
4. Патент РФ № 2391118, МПК А61L 27/04, А61L 27/08, В82В 1/00, 2008.
5. Патент РФ № 2342160, МПК А61L 27/08, А61L 27/14, А61F 2/28, А61L 27/04, 2007.

МОНОГРАФИИ сотрудников «НИИГрафит»

1. **Ядерный графит** Нагорный В.Г., Островский В.С., Вяткин С.Е., Соккер Г.А. – 1965 г.
2. **Взаимодействие углерода с тугоплавкими металлами**
Дергунова В.С., Левинский Ю.В., Кравецкий Г.А., Шуршаков А.Н. - 1974 г.
3. **Свойства конструкционных материалов на основе углерода** – Справочник.
Под ред. В.П. Соседова -1975 г.
4. **Силицированный графит** Тарабанов А.С., Костиков В.И. - 1977 г.
5. **Пайка и сварка графита** Аникин Л.Т., Дергунова В.С., Кравецкий Г.А.,
Кокина Т.А.- 1978 г.
6. **Углерод и его взаимодействие с металлами.** Федоров В.Б., Шоршоров М.Х.,
Хакимова Д.К. - 1978 г.
7. **Рекристаллизованный графит** Шипков Н.Н., Костиков В.И., Непрошин Е.И., Демин А.В. -
1979 г.
8. **Искусственный графит.** Островский В.С., Виргильев Ю.С., Костиков В.И., Шипков Н.Н. -
1986 г.
9. **Графитация и алмазообразование** Дымов, Б.К., Костиков В.И., Шипков Н.Н.,
Калашников Я.А. - 1991 г.
10. **Сверхвысокотемпературные материалы.** Костиков В.И. Варенков А.Н. – 2003 г.
11. **Неметаллические композиционные материалы в элементах конструкций и
производстве авиационных газотурбинных двигателей.** – Учеб. Пособие для ВУЗов /
Елисеев Ю.В., Крымов В.В., Колесников С.А., Васильев Ю.Н. – 2007 г.
12. **Толковый терминологический словарь углеродные материалы.** Под ред. Котосонова
А.С., Островского В.С., Шашло В.В. – 2010 г.
13. **Современные конструкционные материалы на основе графита. Часть.1. Сырьевые
материалы.** - Учебно-методическое пособие -МИТХТ им. М.В. Ломоносова. Бейлина Н.Ю.,
Петров А.В. - 2010 г.
14. **Основы материаловедения искусственных графитов** Островский В.С.– 2011 г.
15. **Графит в науке и ядерной технике.** Жмуриков Е.И., Бубненко И.А.,
Дрёмов В.В., Самарин С.И., Покровский А.С., Харьков Д.В. - 2013 г.
16. **Углеродные материалы в медицине.** Золкин П.И., Островский В.С. –2014 г.
17. **Современные конструкционные материалы на основе графита.Часть 2.
Основы технологии, оборудование для производства. Применение
конструкционных графитов.** Учебно-методическое пособие МТУ-МИРЭА.
Бейлина Н.Ю., Петров А.В. - 2016 г.

**18. НАУЧНО-ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКОМУ ИНСТИТУТУ
КОНСТРУКЦИОННЫХ МАТЕРИАЛОВ НА ОСНОВЕ ГРАФИТА – 55 ЛЕТ**

Сборник статей Редакционная коллегия: Маянов Е.П., Елизаров П.Г., Бейлина Н.Ю., Бубненко И.А., Колесников С.А., Проценко А.Н., Фирсова Т.Д. – 2015 г.

19. «400 марок углеродных материалов и что из них можно изготовить». Справочное пособие. Составители: Черных В.А., Виноградова К.П., Косачева Н.П., Митрофанова Н.В., Литвинова Е.С., Слышкова Е.В. Под редакцией Бейлиной Н.Ю., Проценко А.К., Фирсовой Т.Д. - 2017 г.