



НИИГРАФИТ
РОСАТОМ

**НАУЧНО-ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКИЙ
ИНСТИТУТ КОНСТРУКЦИОННЫХ
МАТЕРИАЛОВ НА ОСНОВЕ ГРАФИТА**

НИИГрафит-2023

Сборник статей

Научные технологии

Москва, 2023

Редакционная коллегия:

Гареев А.Р., Фирсова Т.Д., Бубненко И.А.

Научно-исследовательский институт
конструкционных материалов на основе
графита – 2023. Сборник статей.
М.: Научные технологии, 227 с.

ISBN 978-5-4443-0280-4

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

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

НИИГрафит, 2023
Научные технологии, 2023

Содержание

<i>Бейлина Н.Ю.</i> К вопросу о спекании коксопечковых композиций при получении графитированных материалов.....	5
<i>Пичугин М.Т., Бейлина Н.Ю.</i> К вопросу оценки микроструктуры нефтяных и пековых коксов... <i>Бубненко И.А. Кошелев Ю.И., Вербец Д.Б., Волков В.В., Маркова И.Ю., Николаев Е.Д., Сеницын Д.Ю., Чеблакова Е.Г.</i> Структурные особенности углеродного материала на основе пекового кокса до и после силицирования.....	12 24
<i>Маркова И.Ю., Вербец Д.Б., Бубненко И.А., Биндюг Д.В., Сеницын Д.Ю.</i> Исследование изменения структуры углеродных волокон различных производителей после термообработки методом рентгеноструктурного анализа.....	34
<i>Вербец Д.Б., Находнова А.В., Самойлов В.М., Маркова И.Ю., Волков В.В., Бубненко И.А., Сеницын Д.Ю., Кошелев Ю.И.</i> Термометрия высокотемпературной печи с использованием датчиков из углеродных волокон при температурах от 1000 до 2800°С	51
<i>Мостовой Г.Е., Фирсова Т.Д.</i> Механические свойства непрерывных базальтовых волокон.....	65
<i>Панин М.И., Гареев А.Р., Карпов А.П., Корчинский Н.А., Радайкин Д.А., Слюсарев А.А., Ходнев А.Д.</i> Разработка технологии создания армирующих структур углерод-углеродных композиционных материалов методом развёрток намоток мотальных паковок.....	79
<i>Панин М.И., Гареев А.Р., Корчинский Н.А., Слюсарев А.А., Загвоздина Л.И., Соболева Т.А.</i> Влияние структуры армирования, изготовленной методом намотки, на фрикционные свойства углерод-углеродных композиционных материалов.....	89
<i>Сеницын Д.Ю., Аникин В.Н., Ерёмин С.А., Маркова И.Ю., Вербец Д.Б., Бубненко И.А.</i> Исследование физико-механических свойств покрытий системы $ZrB_2 - MoSi_2 - SiC$ на углеродных материалах.....	98
<i>Шаталин А.А., Будник Д.А., Гончарова Н.Н., Находнова А.В., Самойлов В.М.</i> Выявление оптимальных технологических параметров изготовления тонкостенного углепластика сложной формы.....	113

<i>Гареев А.Р., Ходанович Н.В., Юдаев В.В., Ходнев А.Д.</i>	
Изготовление изделий сложной геометрии из полимерных композиционных материалов с использованием аддитивных технологий	117
<i>Пономарева Д.В., Тимощук Е.И., Ляпин И.И.</i>	
Влияние технологических параметров на макроструктуру стеклоуглеродных пен.....	134
<i>Хачатурян А.А., Данилов Е.А., Самойлов В.М.</i>	
Кинетика жидкофазного окисления углеродных и углерод-углеродных композиционных материалов в смеси серной и азотной кислот.....	145
<i>Романов Н.С., Гурова Е.М., Данилов Е.А.</i>	
Получение анизотропных высокотеплопроводных силиконовых термопрокладок для охлаждения электронных устройств.....	156
<i>Данилов Е.А., Калякин Т.С., Дарханов Е.В.</i>	
Электрофизические свойства пленок на основе малослойных графеновых частиц, полученных ультразвуковой эксфолиацией в этиленгликоле	166
<i>Горина В.А., Малинина Ю.А., Чеблакова Е.Г.</i>	
Возможности применения метода рентгеновской компьютерной томографии для исследования углеродных материалов.....	178
<i>Сапожников В.И., Горб П.В., Чеблакова Е.Г.</i>	
Применение синхронного термического анализа для оценки свойств композиционных материалов.....	187
<i>Островский В.С.</i>	
Воспоминания об образовании НИИГрафит и первых годах его работы.	195
<i>Федоров Е.В.</i>	
О роли С.Е. Вяткина в организации производства углеродных конструкционных материалов в нашей стране.....	220

К ВОПРОСУ О СПЕКАНИИ КОКСОПЕКОВЫХ КОМПОЗИЦИЙ ПРИ ПОЛУЧЕНИИ ГРАФИТИРОВАННЫХ МАТЕРИАЛОВ

Бейлина Н.Ю.^{1,2}

¹АО «НИИГрафит», г. Москва

²РТУ МИРЭА, г. Москва

beilinan@mail.ru

Аннотация

В статье представлены сведения о стадиях процесса спекания компонентов коксо-пековой композиции при получении искусственных углеродных материалов, их роли в формировании плотности и прочности материалов.

Ключевые слова: коксо-пековая композиция, спекаемость, стадии спекания, карбонизация.

При получении углеродных материалов методом термической обработки каменного угля, каменноугольных и нефтяных смол решающую роль, наряду с коксуемостью исходного сырья (пека-связующего), играет его спекаемость с наполнителем.

При определении спекаемости каменных углей пользуются методами Рога и Грей Кинга [1,2]. Согласно методу Рога, количественным критерием спекаемости угля является прочность его коксового остатка, полученного при коксовании смеси угля с инертным наполнителем (песком или антрацитом). Оценка спекаемости по методу Грей Кинга состоит в сравнении с эталонным образцом спеченного королька кокса из угля или его смеси с эталонным углеродным наполнителем из электродного графита. Большое количество процедур при приготовлении проб для испытаний, неопределенность требований, предъявляемых к корольку и его прочности по

методу Грей Кинга, а также низкая температура спекания (600°C) приводит к низкой конкурентной способности метода по сравнению с методом Рога.

В технологии получения искусственного электродного и конструкционного графита, анодных материалов для алюминиевой промышленности, получаемых спеканием и высокотемпературной обработкой (графитацией) сырьевой коксо-пековой композиции, термохимическое спекание имеет решающее значение. Комплекс технологических стадий переработки смеси углеводородного сырья: кокса-наполнителя и пека-связующего позволяет из аморфной коксо-пековой композиции определенного гранулометрического и компонентного состава при многостадийной термической обработке до 1300°C и $2600-3000^{\circ}\text{C}$ получить углерод в аллотропной модификации графита.

К сырьевым компонентам коксо-пековой композиции предъявляются ограничительные требования по содержанию влаги, серы, минеральных примесей. Существуют стандартные требования к компонентному составу связующих пеков, их температурному интервалу размягчения, вязкости, выходу летучих и кокса при карбонизации при $800-850^{\circ}\text{C}$. Кокс-наполнитель также, кроме содержания серы и минеральных примесей, ограничен нормами по плотности, прочности (истираемости). Эти характеристики заложены как в российских, так и в зарубежных стандартах. Существуют также дополнительные требования к сырьевым материалам, связанные с особенностями технологии, а именно, для кокса: микроструктура, коэффициент прессовой добротности, количественные изменения массы и линейных и объемных характеристик при термообработке при прокаливании (обжиге) до 1300°C и в процессе графитации до 2500°C . Ключевыми процессами взаимодействия компонентов в коксо-пековой композиции на стадии их смешивания являются: смачивание связующим, адгезия к наполнителю отдельных компонентов пека, перераспределение его молекулярно-массового состава на поверхности и в порах наполнителя. Эти процессы усиливаются процессом обработки вальцеванием и прессованием

композиции под давлением. Причем давления прессования горячей массы относительно невелики, а для порошковых композиций при холодном прессовании составляют 60-100 МПа. После прессования формованные заготовки проходят стадию обжига (спекания) при 1150-1300 °С по температурно-временному режиму, предусмотренному технологическим процессом. Целью спекания является упрочнение связей между частицами наполнителя путем цементации коксом связующего или их непосредственного химического взаимодействия при сохранении целостности и формы прессованной заготовки.

При спекании прессованная композиция переходит в новое качество: увеличивается ее механическая прочность, уменьшается электрическое сопротивление, повышается износостойчивость. Спеченный материал представляет собой агломерат углеродных частичек, не только склеенных коксом из связующего, но и связанных с ним химической ковалентной связью.

Процесс спекания коксо-пековых, саже-пековых композиций исследовался в работах различных авторов и его можно обобщенно представить следующими основными стадиями [3].

1 стадия. Освобождение углеродных частиц от внутренних напряжений и необратимого расширения заготовок после достижения температуры начала размягчения связующего (70-145°С) и его последующего плавления (120 -200°С), частичная отгонка влаги и легких фракций связующего до 360°С, окислительная дегидрополиконденсация при 300-360°С в результате взаимодействия функциональных групп, находящихся на поверхности углеродных порошков и в связующем. Отщепление водорода. Переход β и γ-фракций связующего в α – фракцию (уплотнение фракций).

2 стадия. Протекание последовательно-параллельных реакций разложения связующего и синтез новых соединений из продуктов разложения. Пиролиз и молекулярная ассоциация связующего с формированием активных радикалов. Радикальная полимеризация, в том

числе, в паровой фазе, при этом радикалы взаимодействуют с остатками связующего. Реакции протекают при температуре ниже 380°C в жидкой фазе и заканчиваются образованием полукокса (450-500°C). Удаление из композиции метана происходит с двумя максимумами газовой выделению при 490-500°C и 690-700°C, в отличие одностадийного выделения метана из пека в области 460-490 °C.

3 стадия. Дальнейшее уплотнение материала за счет молекулярной перестройки кокса связующего с образованием химических связей между компонентами спекаемых смесей связано с практически полным удалением водорода (800-900°C). На этой стадии происходит структурная перестройка химических связей, и усадка материала из-за удаления водорода. Удаление посторонних атомов и соединений с периферии молекул, сопровождающееся при температурах выше 800°C уплотнением пленок связующего вследствие его молекулярной перестройки (800-1300°C). Спекание завершается охлаждением спеченных изделий, которое не должно сопровождаться нарушением целостности композиции.

Указанные здесь температурные интервалы могут несколько отличаться в работах различных авторов, так как на характер (скорость) газовой выделению из композиций при спекании существенно влияют такие технологические параметры, как температура обработки исходного наполнителя, его гранулометрический состав, его удельная поверхность, а также скорость термической обработки композиций и давление, применяемое при их формовании [4].

Учеными «НИИГрафит» Островским В.С., Лапиной Н.А. и профессором МХТИ им. Д.И. Менделеева Сырковым К.И. в начале 80-х годов прошлого века впервые введен в практику анализа каменноугольного пека количественный показатель «критерия спекаемости» (ΔK), определяемый как дополнительный (добавочный) выход кокса (% масс.) из пека в смеси с наполнителем по отношению к коксовому остатку из пека. К достоинствам метода следует отнести малое время определения показателя,

которое суммарно складывается из времени перемешивания образца, взятия навески и нагрева (10 мин при 800-850°C). Метод имеет простое аппаратное оформление, близкое к методу Рога, для него характерны четкость, последовательность и простота определения изменения массовых характеристик пека и композиции до и после термических обработок. Впоследствии при статистической обработке большого массива экспериментальных данных было выявлено влияние на показатель (ΔK) компонентного состава пека связующего, гранулометрического состава и удельной поверхности кокса-наполнителя, а также температуры предварительной обработки наполнителя. В свою очередь, прочность спеченной композиции и графита, в целом, линейно зависит от критерия спекаемости [5].

К настоящему времени при личном участии сотрудницы АО «НИИГрафит» Стариченко Н.С. наработан большой экспериментальный материал по оценке критерия спекаемости пеков с коксами из нефтяных, каменноугольных и сланцевых смол. Метод внедрен в лабораторную практику и получил свое развитие при разработке методики оценки качества коксо-пековой композиции на заводах электродной подотрасли в технологии получения блочных графитов горячего и холодного прессования из среднезернистых и мелкозернистых композиций пека с коксами различной структуры [6]. Сущность методики заключается в получении образцов углеродного материала (диаметром 20 и длиной 20 мм) путем отбора представительных промышленных проб коксо-пековых композиций, их прессования в предварительно нагретую (для материалов горячего прессования) или необогреваемую (для материалов холодного прессования) прессформу и обжига полученных образцов до (800+50)°C при скорости подъема температуры 2 °C/мин с выдержкой 1 час при конечной температуре.

Принцип методики состоит в определении массовых и размерных характеристик образцов коксопековых композиций, измерении их диаметра,

высоты и массы после прессования и после обжига, вычисления объемной плотности прессованных и спеченных образцов и определении предела прочности при сжатии обожженных образцов. На основании определения максимального значения прочности, плотности экспериментальных образцов, соотношения изменения их объема и массы, удовлетворяющих нормам, рекомендованным для различных марок графита, выбирают содержание связующего в промышленной композиции в пределах норм, установленных технологическим процессом.

Методика используется в институте «НИИГрафит» и внедрена в лабораторной и производственной практике для корректировки производственных рецептур на Московском и Новочеркасском электродных заводах для различных марок конструкционных графитов в рамках действующих технологических процессов, а также при разработке новых материалов и изделий.

Метод определения спекаемости коксо-пековых композиций используется также в лекционной и лабораторной практике при обучении по курсу «Химические технологии углеродных материалов» в РТУ МИРЭА (МИТХТ имени М.В. Ломоносова) и РХТУ имени Д.И. Менделеева.

СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННОЙ ЛИТЕРАТУРЫ

1. ГОСТ 9318-91 Уголь каменный. Метод определения спекающей способности по Рога.
2. ГОСТ 16126-91(ИСО 502-82) Угли каменные. Метод определения типа кокса по Грей-Кингу
3. Процессы и аппараты производства порошковых углеграфитовых материалов / Фиалков А.С.- М.: Аспект Пресс, - 2008. – 687 с.
4. Бейлина Н.Ю. Структурные преобразования пеков при взаимодействии с углеродными наполнителями / Докт. Дисс. 2000 г. 269 с.– Москва – НИИГрафит.

5. Спекаемость и модификация композиций: углеродный наполнитель-связующее / Бейлина Н. Ю., Липкина Н. В., Стариченко Н. С., Островский Д. В., Островский В. С. / Химия твердого топлива, 2011. №1, с.53-59.

6. Терентьев А. А. Влияние структуры коксов на качество коксопечковых композиций на их основе / Канд. Дисс. 2001г.- Москва. - НИИГрафит.

К ВОПРОСУ ОЦЕНКИ МИКРОСТРУКТУРЫ НЕФТЯНЫХ И ПЕКОВЫХ КОКСОВ

Пичугин М.Т.^{1,2}, Бейлина Н.Ю.³

¹ АО «НИИГрафит», г. Москва

² РХТУ имени Д.И. Менделеева», г. Москва

³ РТУ МИРЭА, г.Москва

MTPichugin@rosatom.ru

beilinan@mail.ru

Аннотация

Разработан метод автоматизации определения микроструктуры коксов различной природы, основанный на анализе изображения, технологиях машинного распознавания образов. Актуальность работы заключается в том, что анализ по существующему стандарту, основанный на визуальной идентификации микроструктурных составляющих, требует наличия квалифицированного оператора, а успешность метода основана на том, что требуется исследовать большое число образцов с большим количеством изображений полей зрения, что увеличивает трудоемкость процесса. Автоматизированный метод анализа микроструктуры кокса, гармонизированный с существующим стандартом, позволяет сократить время определения и максимально ограничить участие оператора в анализе, сохраняя точность определения среднего балла микроструктуры.

Ключевые слова: кокс, микроструктура, нейронная сеть, анализ изображения, компьютерное зрение.

Введение

Искусственные графиты конструкционного назначения созданы для использования в деталях ракетной, авиационной, атомной техники и

благодаря своей термической и химической стойкости, прочности, тепло- и электропроводности применяются и в других отраслях промышленности.

При производстве искусственных углеродных материалов, как конструкционных, так и функциональных (анодных материалов, графитированных электродов) одним из важнейших факторов наряду с рецептурой и способом получения является выбор сырьевых материалов: кокса-наполнителя и пека-связующего. В работах [1 - 8] ранее были отражены физико-химические и технологические особенности выбора сырьевых источников для углеродных материалов. В экспериментальных работах по исследованию состава и свойств коксов из различных видов каменноугольных, нефтяных и сланцевых смол большое внимание уделяется определению их текстурных (структурных) характеристик, в связи с чем в отечественной практике для оценки микроструктуры применяется ГОСТ 26132-84 «Коксы нефтяные и пековые. Метод оценки микроструктуры» [9]. Этот стандарт описывает способ оценки микроструктуры всех видов нефтяных и пековых коксов, разработан институтом электродной промышленности «ГОСНИИЭП» (впоследствии «УРАЛЭЛЕКТРОДИН») [10], введен в действие в 1985 году и является действующим по сей день. Сущность метода заключается в оценке изображения микроструктуры коксов, видимой в поле зрения микроскопа при увеличении $\times 100$, сравнении микроструктур испытуемых образцов коксов с контрольной шкалой десяти эталонных микроструктур и ориентируясь на приведенные в обязательном приложении размеры структурных элементов. Точное определение среднего балла микроструктуры коксов по 60-ти полям зрения и распределение структурных составляющих в соответствии с присвоенными им баллами для каждого конкретного образца кокса позволяет получить представление об их микроструктуре и предназначении для производства тех или иных изделий. Например, рядовой смоляной кокс из сланцевой смолы с оценкой микроструктуры Бср. в интервале 4 – 5 баллов пригоден для производства

анодов алюминиевых электролизеров. Изотропный кокс из каменноугольного высокотемпературного пека или из окисленной сланцевой смолы с Бср. 1,9 – 2,5 балла пригоден для получения высокоплотных и высокопрочных конструкционных графитов. Игольчатый кокс для производства крупногабаритных графитированных электродов электросталеплавильных печей, имеет оценку микроструктуры Бср выше 5,4 баллов.

Текущий метод анализа микроструктуры (текстуры), используемый в государственном стандарте, не даёт высокой точности, по сравнению с количественными методами анализа, такими как элементный состав, рентгеноструктурный анализ, так как он основан на визуальном сравнении усредненных баллов с эталонной шкалой. Оценка микроструктуры является факультативным показателем в ГОСТ 22898-78 [11], однако она проводится практически для всех коксов, поступающих в производство от новых поставщиков, а также для вновь разрабатываемых наполнителей из новых сырьевых источников.

В зарубежных источниках еще с 1986 г встречается классификация микроструктуры и микротекстуры коксов, причем согласно работе Коина [12] большинство систем классификации микротекстур опирались на пять взаимосвязанных критериев: fusion/non-fusion, matrix or inclusion, optical isotropism or anisotropism, mosaic grain size, shape, form and size of textural entity (слияние/не слияние, матрица или включение, оптическая изотропия или анизотропия, размер зерен мозаики, форма, вид и размер текстурного объекта). Признавая наличие разных систем классификации и отсутствие унифицированной терминологии, Коин предлагал при публикации работ, связанных с микротекстурой коксов, явно указывать используемые определения терминов, например, давать диапазоны размеров при использовании терминов таких как fine (мелкий), medium (средний) и coarse (грубый) и применяемое увеличение микроскопа. С разницей терминологии связана определенная сложность при поиске зарубежных источников

информации по теме, так как в отечественной литературе, такие характеристики, как пористость, относятся к макроструктуре, а термин микроструктура соответствует термину *microtexture* (микротекстура) в зарубежных работах.

Грей и Крупински [13] разработали систему микроскопической классификации, в которой количество и вид форм углерода определяются на основе шести категорий (игольчатый кокс, нерегулярная текстура, круглая или дробь, смешанная текстура, очень тонкая текстура, аморфная) и двух микроструктур (плотная губка и пористая губка).

Среди работ, посвященных исследованию микротекстуры кокса, можно отметить следующие:

- работу Эйлертсена и др. [14], в которой был разработан метод анализа микротекстуры кокса с помощью автоматического анализа изображений. Авторы вычисляли по изображениям два параметра: индекс грубости (*coarseness index*) и индекс волокнистости (*fibre index*). Преимущество подхода заключалось в том, что в нем вычисляется цифровое значение и не требуется определять принадлежность текстуры одному из конечного числа классов текстур.

- работу Пирсона и др. 2012 года [15], в которой была показана связь между средним значением отпечатка кокса (*fingerprint*), вычисленным на основе коэффициентов отражения, и CSR.

- работу M. Piechaczek, A. Mianowski, A. Sobolewski [16], в которой предлагается новый подход к описанию оптической текстуры кокса. Авторы выделяют 12 типов текстуры кокса, присваивают каждой текстуре индекс волокнистости (*fibrosity index*), и рассчитывают общий индекс волокнистости образца, как сумму произведения индексов волокнистости на объем каждого типа текстуры в образце, что наиболее близко по сути к отечественному стандарту, разработанному еще в 1984 г.

Все же следует заключить, что за рубежом до сих пор отсутствует какой-либо единый подход к классификации микротекстур кокса. Методы

классификации также зависят от того, с какими материалами чаще всего приходится иметь дело конкретным исследовательским центрам и каким оборудованием они обладают. При этом основная задача разрабатываемых классификаций – получить зависимость между параметрами микротекстуры кокса и их прочностью, и реакционной способностью.

Темой настоящего исследования является разработка методики автоматизации определения микроструктуры коксов различной природы, основанной на анализе изображения, технологиях машинного распознавания образов. Актуальность заключается в том, что анализ по существующему стандарту, основанный на визуальной идентификации микроструктурных составляющих, требует наличия квалифицированного оператора, а успешность метода основана на том, что требуется исследовать большое число образцов с большим количеством изображений полей зрения, что увеличивает трудоемкость процесса. Целью данной работы является разработка автоматизированного метода анализа микроструктуры кокса, гармонизированного с существующим стандартом, позволяющего сократить время определения и максимально ограничить участие оператора в анализе.

Экспериментальная часть

Объектами исследования в данной работе являлись шлиф-брикеты, изготовленные по стандартной процедуре, описанной в ГОСТ 26132-84 из средних представительных проб, прокаленных при 900 °С коксов из сланцевой смолы, каменноугольного пека, тяжелого газойля каталитического крекинга.

Шлифы исследовали под микроскопом в отраженном свете при увеличении $\times 100$.

Для оценки микроструктуры в баллах использовалась шкала, указанная в приведенном выше стандарте, где баллами с 1 - 3 оцениваются изотропные структурные составляющие кокса с размерами микроволокна от 1 до 15 мкм. Баллами 4 и 5 характеризуются коксы переходной структуры (рядовые),

которые имеют размер микроволокон от 15 до 70 мкм. Баллами от 6 до 10 оценивают анизотропные игольчатые коксы, структурные элементы которых имеют значительно больший размер волокна: начиная от 70 - 200 мкм для балла 6 и заканчивая размером волокна более 600 мкм для балла 10.

На рисунке 1 представлены характерные поля зрения для изотропного, рядового и игольчатого коксов.

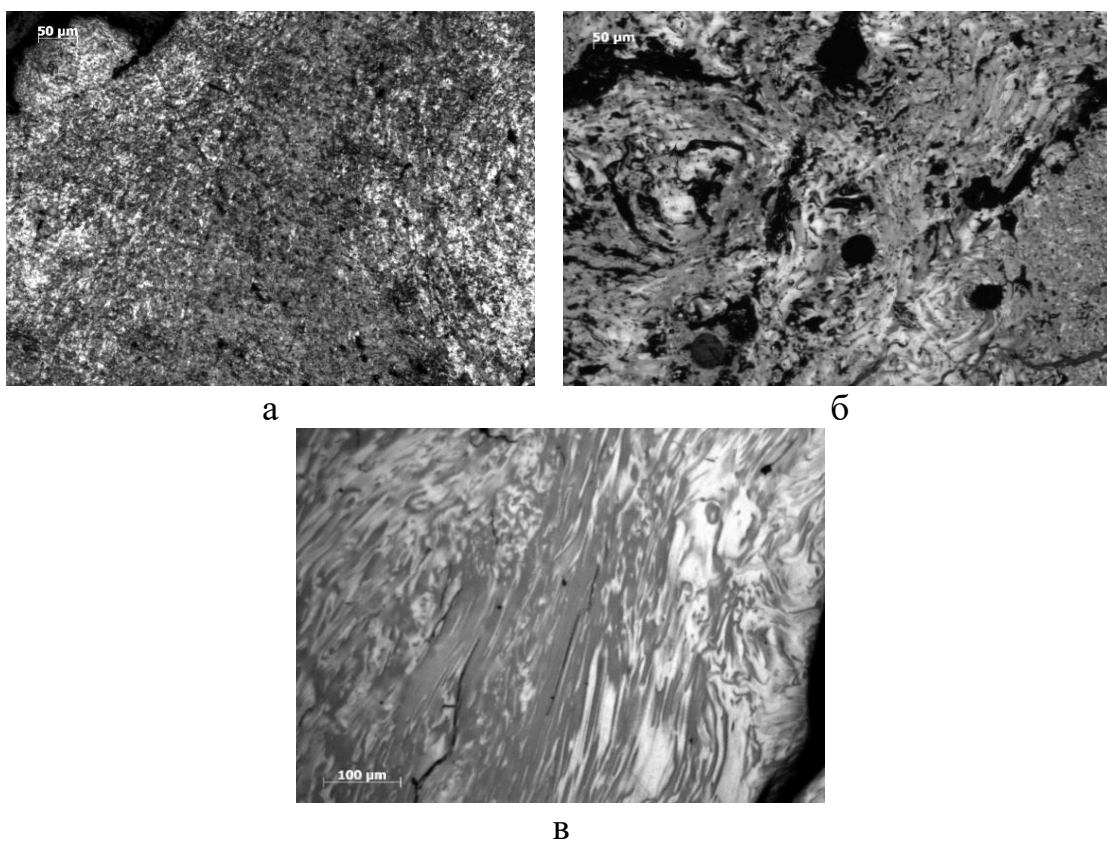


Рисунок 1 – Примеры структур: а -изотропного, б -рядового, в -игольчатого коксов. Увеличение $\times 100$

На начальном этапе объектами исследования являлись в основном подготовленные в соответствии со стандартной процедурой шлифы образцов изотропного с Б ср.=2,1 и рядовых коксов, со средним баллом структуры от 4 до 5. По регламентируемой стандартом методике для каждого шлифа был рассчитан средний балл микроструктуры

В зарубежной литературе и в редких случаях в нашей стране для автоматизации метода анализа применяются компьютерные программы, известные как «нейронные сети». Такие программы, имея достаточный объем

данных, способны имитировать мыслительную деятельность человека и самостоятельно приходиться к тем или иным выводам на основе одних лишь входных данных. Другими словами, имея огромное количество фотографий, позволяющих наверняка присудить тот или иной балл конкретному образцу, можно будет составить базу данных для обучения нейронной сети, чтобы в дальнейшем она могла определять балл изображения поля зрения и средний балл микроструктуры, основываясь на тех же данных, что требуются человеку для его определения.

При анализе шлифов было отобрано 953 фотографии (изображения) полей зрения, которые послужили исходными данными для разработки самообучающегося алгоритма после их подготовки, состоящей из следующих последовательных операций: преобразование изображения в оттенки серого для построения границ на фотографии с помощью алгоритма Canny Edge Detector; выделение контуров на изображении и получение информации о них; построение прямоугольников минимального размера вокруг каждого контура (рисунок 2); построение гистограммы распределения количества прямоугольников, имеющих определенные значения ширины и высоты (рисунок 3).

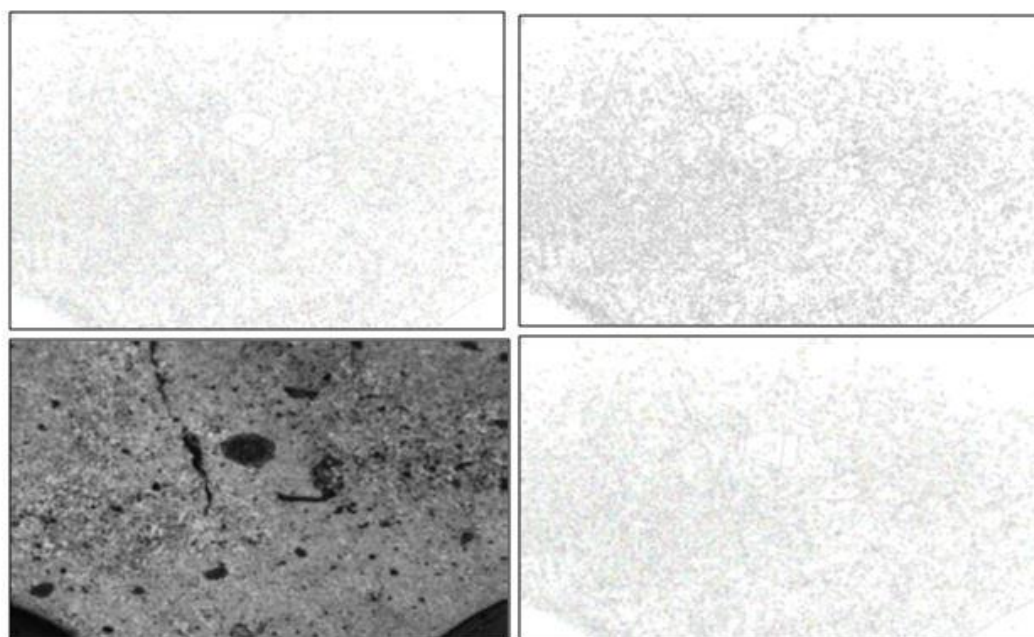


Рисунок 2 – Обработка фотографий на примере фотографии изотропной микроструктуры

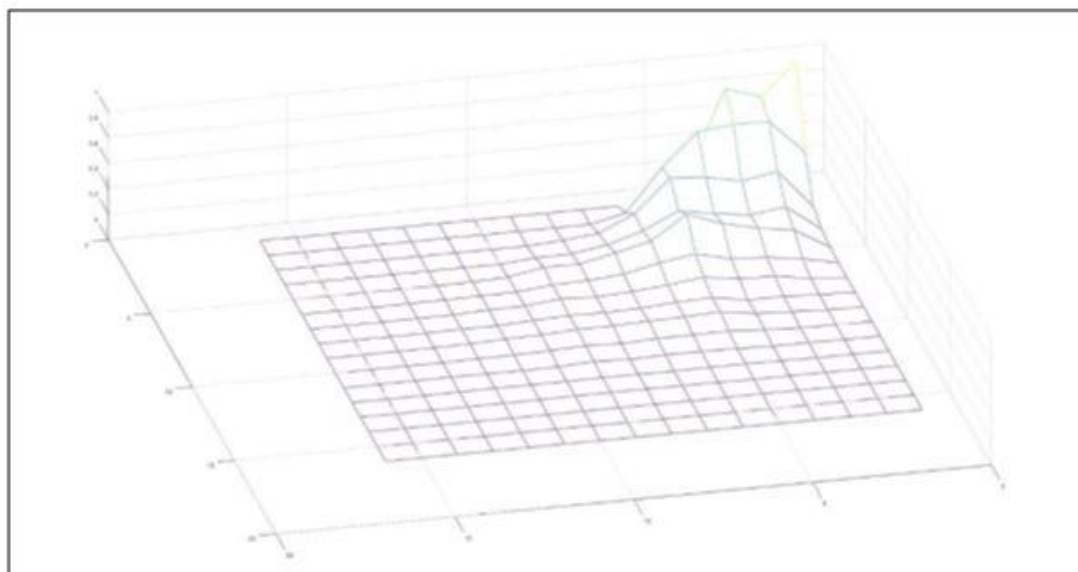


Рисунок 3 – Пример гистограммы для фотографии с изотропной структурой

Таким образом, для решения поставленной задачи, при подготовке данных для обучения нейросети должны быть выполнены такие этапы преобразования (обработки) изображения, как:

1. Преобразование исходных изображений в оттенки серого для нормализации уровня яркости на всех фотографиях и дальнейшего выделения признаков микроструктуры.

2. Выделение границ структурных элементов.

3. Построение контуров на основании полученных границ, а также получение информации о них (расположение, протяженность).

4. Построение описанных вокруг контуров прямоугольников минимального размера.

5. Построение нормированных гистограмм распределения признаков структурных элементов: в качестве признаков, характеризующих структурные элементы, были выбраны длина и ширина построенных ранее прямоугольников.

При обучении нейронной сети соблюдается следующая последовательность решения задач:

Сбор данных для обучения

Подготовка и нормализация данных

Выбор топологии сети

Экспериментальный подбор характеристик сети

Экспериментальный подбор параметров обучения

Обучение

Проверка адекватности обучения

Корректировка параметров, окончательное обучение

В соответствии с представленной последовательностью выполнения поставленных задач в ходе работы был проведен ряд экспериментов с целью нахождения оптимальных параметров для достижения наибольшей точности определения балла для поля зрения (или для его изображения).

Каждый из экспериментов характеризовался различным параметром регуляризации (лямбда). Были построены графики зависимости точности определения балла по всем фотографиям от количества итераций (сходимость с результатами работы оператора). Показано, что наилучшими параметрами при определении балла фотографии являются параметр регуляризации лямбда равный 0.1 и количество итерации равное 150 (рисунок 4).



Рисунок 4 – Максимум достигнутой точности

Это позволило достичь наивысшей сходимости результатов работы алгоритма с результатами работы оператора. В результате была разработана программа, которая, опираясь на ранее предоставленные ей оцененные фотографии шлифов, была способна присудить правильную среднюю балльную оценку образцу кокса по ранее не виденному набору его фотографий с точностью распознавания 83.18%. Оценка, выставленная программой, совпала с оценкой, выставленной образцу опытным экспертом.

Таким образом, разработанная в настоящее время программа, определяет средний балл микроструктуры кокса с погрешностью, предусмотренной ГОСТ 26132-84, но может быть усовершенствована с целью повышения точности определения в рамках продолжения работ по этому направлению.

СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННОЙ ЛИТЕРАТУРЫ

1. Бейлина Н.Ю., Петров А.В., Терентьев А.А. Физико-химические и технологические особенности выбора сырьевых источников для производства углеродных материалов //Сб. статей «Научно-

исследовательскому институту конструкционных материалов на основе графита – 60 лет» М.: Научные технологии, 2020. -224 с. ISBN 978-5-4443-0220-0/ с.7-18.

2. Островский В.С., Бейлина Н.Ю., Липкина Н.В. Пековый кокс как наполнитель конструкционных графитов // Химия твердого топлива .- 1995. №1.- С.55-61

3. Селезнев А.Н., Шеррюбле Вал. Г. Пековый кокс как перспективное сырье для электродной промышленности // Химия твердого топлива- 1997.- №6.- С.71-78.

4. 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

5. Селезнев А.Н. Смоляной сланцевый кокс как сырье для конструкционных графитированных материалов // Цветная металлургия.- 1999.- №11-12.- С. 33-38.

6. Селезнев А.Н., Рядинский В.И. Применение малосернистого нефтяного кокса марки КНГ в производстве мелкозернистых графитов // Цветная металлургия.- 2000.- № 4.-С. 34-36.

7. Островский В.С., Виргильев Ю.С., Костиков В.И., Шипков Н.Н. Искусственный графит. - М.: Металлургия, 1986. – 272 с.

8. Терентьев А.А. «Влияние структуры коксов на качество коксопечковых композиций на их основе» Канд дисс. На соискание уч. степени кандидата техн. наук., Москва, НИИГрафит, 2001 г.- С.167.

9. ГОСТ 26132-84 Коксы нефтяные и пековые. Метод оценки микроструктуры [Текст]. – Введ. 1985–07–01. – М.: Госстандарт Союза ССР: ИПК Изд-во стандартов, 1997. – 14 с.

10. Гимаев Р.Н. [и др.] Нефтяной игольчатый кокс. Структура и свойства [Текст] / Гимаев Р.Н., Шипков Н.Н., Горпиенко М.С., Зеленина В.В.,

Смоленцева В.А.; Изд-е Башкирск. ун-та. - Уфа, 1996. - 212 с. - 500 экз. - ISBN 5-7477-0093-.

11. ГОСТ 22898-78 Коксы нефтяные малосернистые. Технические условия. Разработан и внесен Министерством химической и нефтеперерабатывающей промышленности СССР.1979-01-01. 14 с.

12. Charles D.A. Coin Coke microtextural description: Comparison of nomenclature, classification and methods [Текст]. - Fuel, Volume 66, Issue 5. - 1987. - Библиогр.: С. 702-705

13. Gray, R.J., Krupinski, K.G. Pitch production: Supply, coking, optical microscopy and applications. [Текст] / Marsh H., Heintz E., Rodríguez-Reinoso. F. - Introduction to Carbon Technologies, Publicaciones de la Universidad de Alicante, Spain - 1997. - Библиогр.: С. 329-423.

14. An automatic image analysis of coke texture / J.L.Eilertsen, S.Rrvik, T.Foosns, H.A.Oye [Текст]. - Carbon, Volume 34, Issue 3. - 1996. - Библиогр.: С. 375-385

15. Application of automated petrography to characterize coke quality distribution in slot-oven and non-recovery oven coke / D Pearson, R Pearson, M Mahoney, O Scholes [Текст]. - 6th International Conference on Science and Technology of Ironmaking and 42nd Ironmaking Seminar. - 2012

16. The original concept of description of the coke optical texture / Piechaczek M, Mianowski A, Sobolewski A [Текст]. - International Journal of Coal Geology, Vol.131. - 2014. - Библиогр.: С.319-325

СТРУКТУРНЫЕ ОСОБЕННОСТИ УГЛЕРОДНОГО МАТЕРИАЛА НА ОСНОВЕ ПЕКОВОГО КОКСА ДО И ПОСЛЕ СИЛИЦИРОВАНИЯ

Бубненко И.А., Кошелев Ю.И., Вербец Д.Б., Волков В.В.,
Маркова И.Ю., Николаев Е.Д., Сеницын Д.Ю., Чеблакова Е.Г.

АО «НИИГрафит», г. Москва

i.bubnenkov@mail.ru

Аннотация

Исследовано изменение структуры нового среднезернистого углеродного материала на основе искусственного наполнителя из пекового кокса. Показано, что происходит значительное совершенствование структуры углеродной составляющей силицированного графита после взаимодействия с жидким кремнием. Это обусловлено процессом жидкофазной графитации (перекристаллизации через расплав). Обнаружен многоэкстремальный характер изменения микродеформаций в исходном пористом графите для силицирования при температурах обработки 1400, 1800, 2600°C. Данный факт дополнительно свидетельствует о перестройках структуры при данных температурах и образовании переходных метастабильных форм углерода. Ранее было показано, что содержание карбидной фазы в силицированном графите определяется в первую очередь высотой областей когерентного рассеяния. Из приведенных результатов, по всей видимости, следует, что зародыши карбидной фазы при жидкофазном силицировании в основном образуются из исходной углеродной структуры, а не из кристаллитов, полученных в параллельно протекающем процессе жидкофазной графитации. На основании данных по величине микродеформации карбида кремния в широком диапазоне температур

обработки исходного материала высказано предположение о том, что происходит наследование кристаллами карбида кремния структурных особенностей исходного углерода. Это возможно при гетерогенном механизме процесса зародышеобразования карбида кремния.

Ключевые слова: силицированный графит, пековый кокс, жидкофазное силицирование, карбид кремния, графитация.

Введение

Углеродные материалы, используемые для получения силицированных графитов различных марок, должны иметь определенную кристаллическую и пористую структуру. Неоднократная смена углеродного сырья для получения конструкционных графитов привела к значительному изменению характеристик пористых графитов, используемых для объемного силицирования. В процессе силицирования происходит не только стадийный процесс образования карбида кремния, но и одновременно происходит изменение углеродной структуры в процессе перекристаллизации через расплав.

Существуют различные точки зрения на каталитическую графитацию в присутствии кремния применительно к процессу жидкофазного силицирования [1 - 3]. В работе [1] исследовано изменение структуры углеродных материалов с различной кристаллической структурой (прокаленный кокс КНПС, пирографит, искусственные графиты: ПРОГ – 2400, МПГ – 6, ГМЗ, АРВ, ВПП) до и после силицирования. Было установлено, что образцы, полученные в результате силицирования углеродных материалов со структурой близкой к турбостратной (кокс КНПС, пирографит), значительно графитируются в процессе взаимодействия с расплавом кремния. Для графитированных материалов со степенью графитации ниже 70% (ПРОГ – 2400, МПГ – 6, ГМЗ, АРВ) также характерно увеличение степени графитации после взаимодействия с расплавом кремния, но процесс протекает менее интенсивно по сравнению с

неграфитированными материалами. Следует отметить, что для всех исследованных видов графитовых материалов наблюдается рост значений областей когерентного рассеяния (о.к.р.) L_a и L_c после силицирования.

В то же время материалы со степенью графитации более 70% (графит ВПП - степень графитации равна 76%) после взаимодействия с кремнием имеют пониженную степень графитации (73%). Это также относится к различным смесям графита ГМЗ и кокса КНПС с природным высокосоввершенным графитом (степень графитации 78 – 99%). Авторы считают, что значительное уменьшение степени графитации смесей с природным графитом свидетельствует о вступлении в реакцию карбидообразования в первую очередь высокосоввершенного по кристаллической структуре природного графита.

В работе [2] получены экспериментальные результаты по перекристаллизации с кремнием искусственных графитов, не согласующиеся с данными работы [1]. При исследовании взаимодействия трех видов графитов (на основе кокса КНПС, сланцевого кокса и нефтяного кокса) с кремнием в твердой и жидкой фазах было установлено, что графит, полученный из кокса КНПС (степень графитации 70%) после взаимодействия в жидкой фазе характеризуется уменьшением размеров о.к.р. В то же время для графита ВПП с аналогичными параметрами степени графитации наоборот происходит увеличение размеров о.к.р. [1]. Для двух других графитов из сланцевого и нефтяного коксов (степень графитации равна 77 и 76%, соответственно) после взаимодействия с кремнием наблюдается не снижение [1], а наоборот значительный рост размеров о.к.р. Одной из причин появления такого различия, вероятно, являются температурно-временные параметры процессов и способ проведения процесса. В первом случае [1] температура процесса составляла 1800 – 1900°C, и процесс осуществляли в вакуумной печи силицирования, во втором [2] – процесс проводили в дериватографе при температуре не более 1500°C исходя из практической возможности прибора.

Время контакта углеродного материала с расплавом кремния значительно влияет на изменение структуры углерода [3]. При исследовании взаимодействия стеклоуглерода СУ 1300 с кремнием установлено, что при времени выдержки 0, 2, 15, 30 минут на поверхности капли кремния присутствует исходная структура СУ 1300. Это факт 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 времени 30 мин – высокосовершенный графит ($d_{002} = 0,3356$ нм). Появление указанных структур, вероятно, связано с каталитическим действием жидкого кремния на стеклоуглерод.

Анализ полученных результатов показал, что необходимо провести дополнительные исследования на углеродных материалах с различной степенью совершенства кристаллической структуры, но полученных по одной технологической схеме с использованием одного и того же карбонизованного полуфабриката.

Методическая часть

Цель работы состояла в исследовании структуры углерода до и после взаимодействия с кремнием в процессе силицирования. В качестве объекта исследования выбран новый среднезернистый графит на основе искусственного наполнителя из пекового кокса с регулируемой пористой структурой и реакционной способностью по отношению к взаимодействию с кремнием. Для получения функциональных зависимостей образцы после карбонизации были термообработаны в интервале температур 1000 – 2800 °С. Рентгеноструктурный анализ проводили на рентгеновском аппарате ДРОН-4.

Результаты и обсуждение

На рисунках 1 и 2 показано, что происходит значительное совершенствование структуры углеродной составляющей силицированного графита после взаимодействия с жидким кремнием. Это обусловлено протеканием процесса жидкофазной графитации (перекристаллизации через расплав). Во всем исследованном температурном интервале значения межплоскостного расстояния рекристаллизованного графита меньше, чем для углерода до силицирования (рисунок 1). Как правило, температура процесса разупорядочения углеродного материала перед графитацией может составлять 2000 – 2200 °С и зависит от исходной структуры углерода [4,5]. Для исследуемого материала температура начала разупорядочения отличается от ранее полученных значений и равна 1800 °С. Причем после взаимодействия с расплавом кремния отчетливо проявляется зона разупорядочения структуры при температуре обработки 1800 °С.

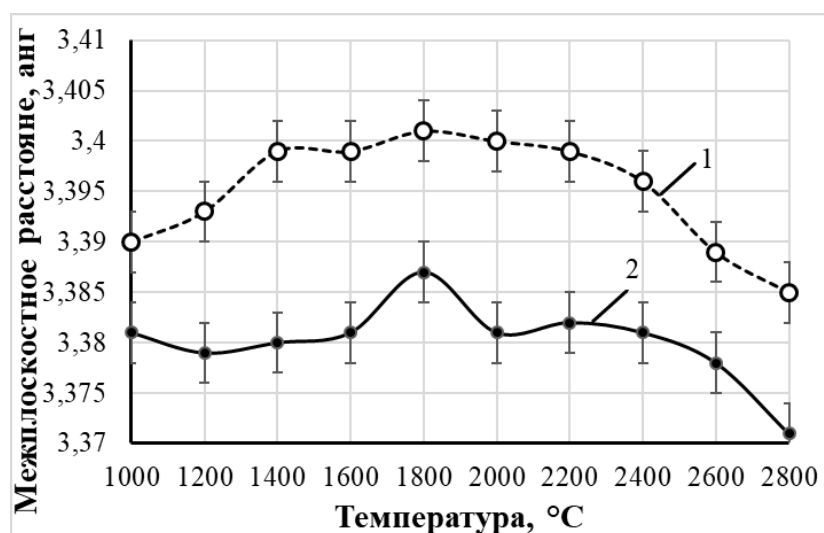


Рисунок 1 – Влияние температуры обработки на межплоскостное расстояние исходного графита - 1 и графита после силицирования 2

После температуры обработки 1800°С имеет место интенсивный рост размеров высоты (L_c) областей когерентного рассеяния (о.к.р.) среднезернистого графита после силицирования, причем данный параметр в меньшей степени увеличивается для исходного графита (рисунок 2) в

диапазоне температур обработки 1800 - 2800 °С. Это качественно совпадает с данными по содержанию карбида кремния, приведенными на рисунке 3. Ранее было показано [4,5], что содержание карбидной фазы в силицированном графите определяется в первую очередь высотой о.к.р. Наблюдается хорошее совпадение результатов определения SiC двумя различными методами анализа: рентгеноструктурным и химическим. Совпадение результатов обусловлено равномерностью структуры получаемого силицированного графита.

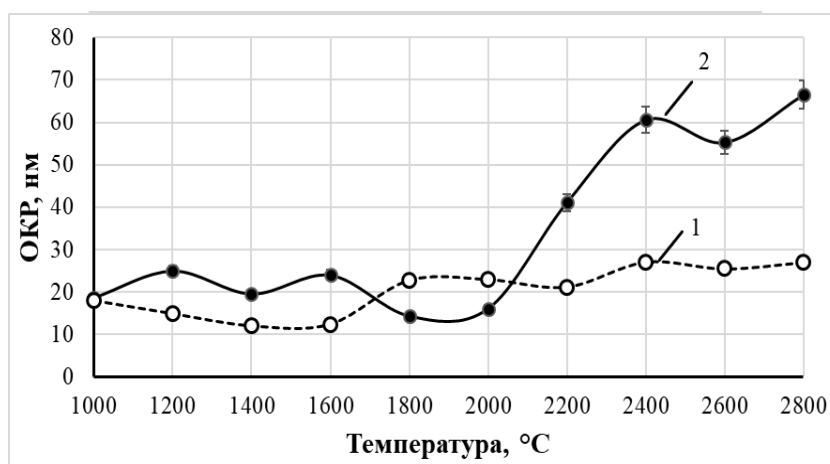


Рисунок 2 – Влияние температуры обработки на высоту о.к.р. исходного графита - 1, графита после силицирования 2

В случае возможности образования зародышей карбидной фазы из графита, полученного в результате жидкофазной графитации, ход зависимости изменения размеров высоты о.к.р. (рисунок 3) был бы идентичен ходу зависимости 2 на рисунке 2. В действительности этого не наблюдается, поэтому из приведенных результатов следует, что зародыши карбидной фазы при жидкофазном силицировании в основном образуются из исходной углеродной структуры, а не из кристаллитов, образованных в параллельно протекающем процессе жидкофазной графитации.

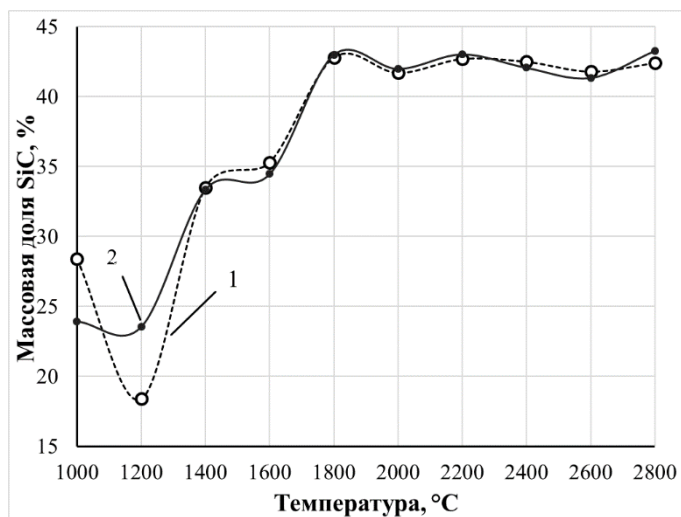


Рисунок 3 – Влияние термообработки на содержание SiC: расчет по данным рентгеноструктурного анализа - 1 и химическому гравиметрическому анализу - 2

На следующем этапе работы было проведено исследование микродеформаций в исходном графите и карбиде кремния, образованном в результате силицирования (рисунок 4).

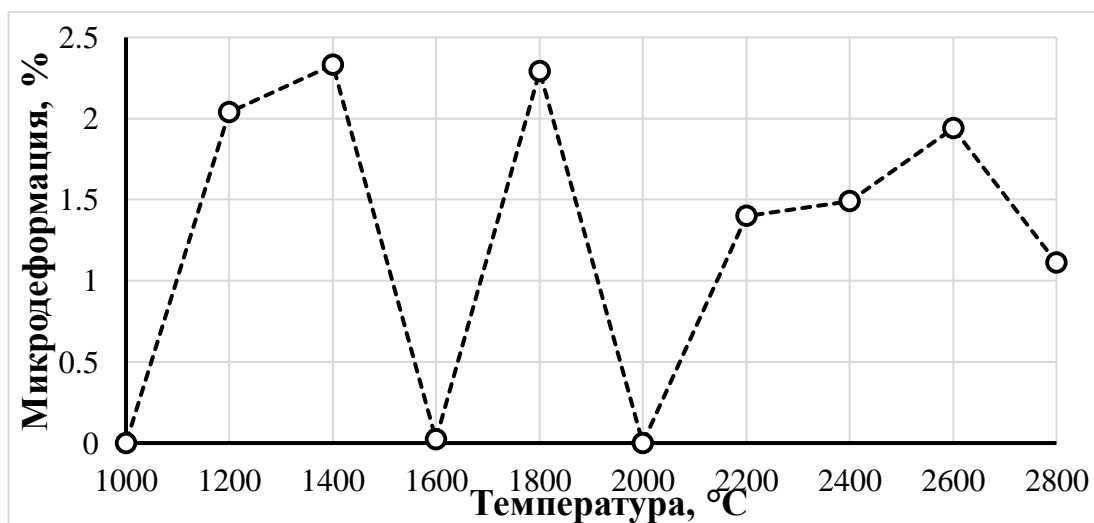


Рисунок 4 – Влияние температуры обработки на величину микродеформаций в исходном пористом графите

В результате проведенных исследований обнаружен многоэкстремальный характер изменения данного параметра в исходном пористом графите для силицирования при температурах обработки 1400, 1800, 2600 °C. Этот факт дополнительно свидетельствует о перестройках

структуры при данных температурах и образовании переходных метастабильных форм углерода, причем температурные интервалы практически совпадают для пористых среднезернистых графитов на основе пековых коксов [4,5].

Выявленные значительные отличия в величинах микродеформаций карбида кремния в интервалах температур обработки 1000 – 1800 °С и 1800 – 2800 °С позволяют предположить, что происходит наследование кристаллами карбида кремния структурных особенностей исходного углерода (рисунок 5). Это возможно при гетерогенном механизме процесса зародышеобразования карбида кремния. При наличии только гомогенного зародышеобразования уровень микродеформаций должен быть практически одинаковым. В действительности показано, что из менее совершенного углеродного материала образуется карбид кремния с высоким уровнем микродеформаций.

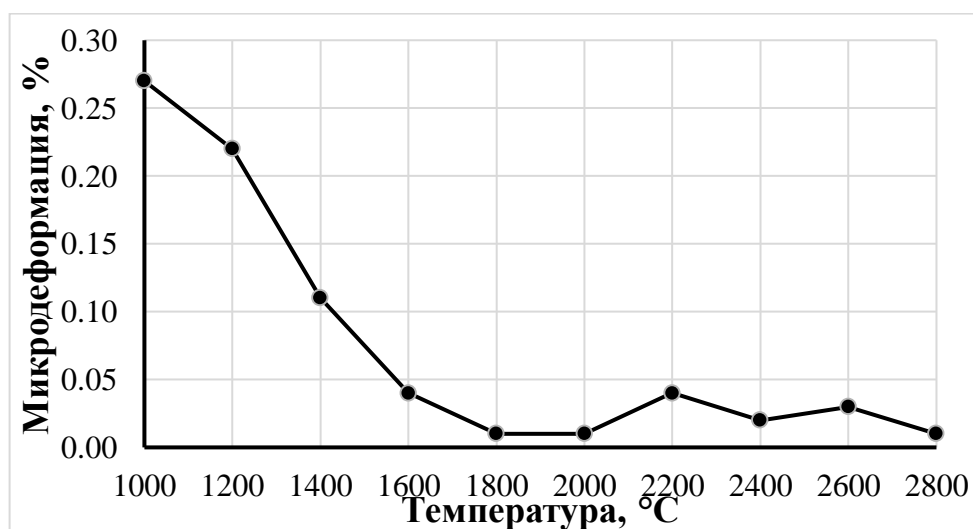


Рисунок 5 – Влияние температуры обработки на величину микродеформаций в карбиде кремния

Выводы

1. Высказано предположение о том, что зародыши карбидной фазы при жидкофазном силицировании в основном образуются из исходной

углеродной структуры, а не из кристаллитов, полученных в параллельно протекающем процессе жидкофазной графитации.

2. Обнаружен многоэкстремальный характер изменения величины микродеформаций параметра в исходном пористом графите для силицирования при температурах обработки 1400, 1800, 2600°C, что свидетельствует о перестройках структуры при данных температурах и образовании переходных метастабильных форм углерода.

3. На основании наличия эффекта наследования кристаллами карбида кремния структурных особенностей исходного углеродного материала при жидкофазном силицировании можно предположить, что наряду с гомогенным имеет место и гетерогенный механизм зародышеобразования SiC.

Список использованной литературы

1. Костиков В.И., Кошелев Ю.И., Понкратова Р.Н. Влияние вида углеродных материалов на характер взаимодействия с жидким кремнием // Тематический сборник научных трудов «Разработка и исследование конструкционных углеродных материалов. – М.: Metallurgia. – 1988. – С.64 – 72.

2. Бубненко И.А., Кошелев Ю.И., Сорокин О.Ю., Чеблакова Е.Г., Полушин Н.И., Степарева Н.Н. Оценка возможности применения углеродного наполнителя для изготовления силицированных изделий // Новые огнеупоры.- №12.- 2011. – С.32 – 37.

3. Бубненко И.А., Кошелев Ю.И., Степарева Н.Н., Швецов А.А., Бардин Н.Г., Полушин Н.И., Овчинникова М.С. Исследование структуры микрогруппировок углерода в расплавах никеля и кремния // Сборник статей Научно-исследовательскому институту конструкционных материалов на основе графита – 60 лет. – М.: Научные технологии.- 2020. – С.103 – 113.

4. Бубненко И.А., Кошелев Ю.И., Степарева Н.Н. и др. Степень влияния различных факторов на процесс силицирования среднезернистых

графитов на основе пекового коса // Сборник тезисов «Высокотемпературные керамические композиционные материалы и защитные покрытия». – 2020. – С.140 – 154.

5. Бубненко И.А., Кошелев Ю.И., Вербец Д.Б. и др. Опыт разработки пористых среднезернистых графитов для объемного силицирования на основе пековых коксов // Сборник тезисов 13-я Международная конференция «Углерод: фундаментальные проблемы науки, материаловедение, технология» – 2021. – С.45 – 46.

**ИССЛЕДОВАНИЕ ИЗМЕНЕНИЯ СТРУКТУРЫ УГЛЕРОДНЫХ
ВОЛОКОН РАЗЛИЧНЫХ ПРОИЗВОДИТЕЛЕЙ ПОСЛЕ
ТЕРМООБРАБОТКИ МЕТОДОМ
РЕНТГЕНОСТРУКТУРНОГО АНАЛИЗА**

Маркова И.Ю., Вербец Д.Б., Бубненко И.А., Биндюг Д.В., Сеницын Д.Ю.

АО «НИИГрафит», г. Москва

DBVerbets@rosatom.ru

Аннотация

Исследованы углеродные волокна (УВ) на основе ПАН после термообработки (ТО) 1000–3200°C методом рентгеноструктурного анализа (РСА). Подтверждена зависимость уменьшения среднего межплоскостного расстояния d_{002} , рост размера областей когерентного рассеяния (ОКР) в заданном направлении (L_c , L_a) при повышении ТО. Зависимость L_c от T представляет собой квадратичную функцию.

Вне зависимости от предыстории получения ПАН-волокна и дальнейших условий переработки его в УВ данные РСА имеют различия, наблюдается ступенчатый характер изменения размеров ОКР (L_a) в интервалах температур 2000-2100°C, 2200-2500°C, 2550-2750°C. А при температурах выше 2800 °C наблюдается каталитическое влияние величины паров кремния на совершенствование углеродной структуры, т.е. увеличение размера L_a с увеличением содержания кремния в высокопрочных (ВП)УВ.

Профили рефлекса (002) ассиметричны, что может свидетельствовать о наличии нескольких структурных составляющих. Сделано предположение, что более упорядоченную структуру можно отнести к оболочке филамента, а менее - к его сердцевине (т.е. ядру). Приведены расчетные данные РСА рефлекса (002) после разделения на две структурные составляющие. Показано, что после высокотемпературной обработки (ВТО) 3200°C

соотношение размеров L_c ядра и оболочки отличаются в 4,2 раза в ТО УВ на основе УВ «УМТ42»; в 3,8 раза – в ТО УВ на основе УВ «Т-700»; в 4,7раза – в ТО УВ основе УВ «Ровилон – 5».

Ключевые слова: углеродное волокно, рентгеноструктурный анализ, микроструктура, высокотемпературная обработка, содержание кремния в УВ.

Введение

Углеродное волокно (УВ) – жгут из элементарных волокон, филаментов. Филамент УВ имеет фибриллярное строение, где ориентация кристаллитов углерода находится в одном направлении вдоль оси волокна. УВ является материалом, определяющим общий технический прогресс, в частности, в космической отрасли, авиастроении, ветроэнергетике, водородной энергетике, медицине [1-5]. УВ обладают высокой прочностью (до 11 ГПа), модулем упругости (до 900 ГПа) [6,7]. Эти свойства обусловили широкое применение в качестве армирующего компонента в углерод-углеродных композиционных материалах и углепластике [5,8,9].

Для производства УВ широко используется полиакрилонитрил - ПАН прекурсор, из которого формируют текстильную структуру – жгут, термообработками которого получают УВ [1-4,11,18,19,21,25]. В состав ПАН–прекурсора входит акрилонитрил и сополимеры, которые, в зависимости от производителя, имеют различный химический состав [1-9,11,17-21,25]. Производство ПАН-прекурсора обычно располагается в одном технологическом цикле с остальными стадиями производства УВ.

Значительное влияние на физико-механические свойства УВ оказывают процессы трансформации структуры, протекающие при термообработках: окислительная термостабилизация (180–270°C), карбонизация (700–1500°C) и графитация (2200–3000 °C) [1-4,8-13, 25]. Рентгеноструктурный анализ является одним из методов, позволяющих эффективно определять параметры тонкой кристаллической структуры УВ.

В данное время окончательно не выяснено влияния кремния на структуру УВ. Кремний, содержащийся в некоторых видах сополимеров ПАН прекурсора и в составе кремнийорганического замасливателя [25], на некоторых видах УВ оказывает негативное влияние на рост модуля Юнга [15].

Ранее нами было установлено [15], что увеличение содержания кремния в высокопрочных УВ (ВПУВ) отрицательно влияет на рост модуля Юнга УВ, прошедших высокотемпературную термообработку (ВТО) - графитацию (рис. 1а).

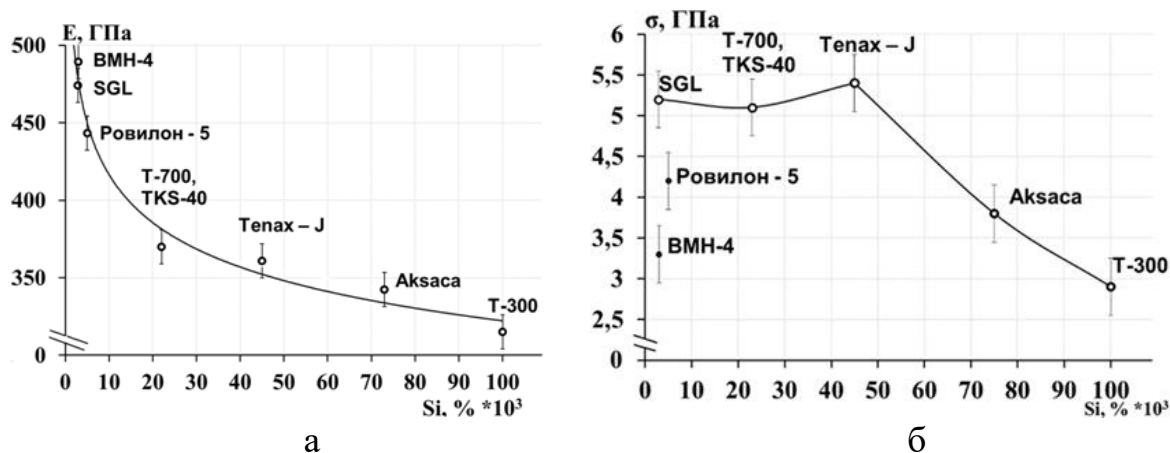


Рисунок 1 – Зависимости величины модуля Юнга УВ (а) и величины нагрузки на разрыв УВ (б), полученных при $T=3000^{\circ}\text{C}$ и вытяжке +6 %, от содержания кремния в ВПУВ

В публикации [15] предложен механизм формирования структуры УВ при ВТО 3000°C с учетом присутствия кремния в исходном сырье. Надо отметить, что прочность УВ остается на высоком уровне [10,12,14-16]. Прочностные характеристики УВ, прошедших графитацию с вытяжкой 6% [10,15] имеют вид убывающей кривой с увеличением содержания кремния. Несмотря на то, что прочность на растяжение филаментов высокомодульных УВ (ВМУВ) марок «Ровилон-5» [17-19] и «ВМН-4» [20,21] имеет невысокие значения по сравнению с зарубежными аналогами (рис. 1б), значения модуля Юнга для этих ВМУВ хорошо согласуются с общей динамикой уменьшения, зависящей от содержания кремния в ВПУВ (рис.

1а). Вероятно, это связано с недостатками в технологии формования и получения ПАН-волокна.

Нами было показано также [10], что снижение прочностных характеристик графитированных УВ зависит от времени нагрева и времени ВТО, а также от величины нагрузки при вытяжке, что согласуется с данными других авторов [9,14-16,22,25]. При этом происходит рост размеров кристаллитов, что отрицательно влияет на прочность УВ, поскольку в результате возрастают внутренние напряжения в его структуре. [9,11,12,16]. Снижение прочности УВ происходит при превышении так называемых «пороговых» значений модуля Юнга, [15] характерных для каждого вида ВПУВ, и зависит от исходного содержания кремния в этих УВ.

Оборудование, методы исследования и материалы

ВТО УВ проводили на экспериментальной линии ЛПУ-1, разработанной в АО «НИИГрафит», с незначительной ориентационной вытяжкой, которая обеспечивала натяжение УВ без провисания во время ВТО [14,23]. Протяжку осуществляли посредством подающих и принимающих механизмов: подающего шпулярника, приёмно-намоточного устройства, транспортирующих семивальцев. Скорость протяжки регулировали частотным преобразователем, усилие нагрузки на жгутик УВ измеряли тензодатчиком. Измерение температуры осуществляли оптическим пирометром ЭОП-66 с использованием модели чёрного тела.

Для выяснения структурообразования кристаллической структуры УВ при относительно низких температурах ВТО использовали окисленное ПАН – волокно. В данной работе исследовали УВ разных производителей с различной предысторией получения и значительной разницей содержания в них кремния.

1. УВ «УМТ42-12К-ЕР» производства фирмы Umatex, содержание кремния в УВ - 0,3 масс% [24], далее УВ «УМТ42».

2. УВ «Т-700» производства фирмы Торей (Тогауса), режим получения которого рассмотрен в публикации [25]; содержание кремния в УВ - 0,02 масс%.

3. УВ марки: «Ровилон – 5» (АО «НИИГрафит»), с содержанием кремния в УВ - 0,005 масс% [17].

Предшественник УВ марки «Ровилон–5», окисленное на установке АЖН-144 (ООО «ЗУКМ») ПАН – волокно, первоначально разработанное в АО «ВНИИСВ», ранее производимое на ООО «Саратоворгсинтез» [18,19], предназначенное для получения УВ «Ровилон–5», режим получения рассмотрен в публикации [26], использовали для выяснения формирования углеродной структуры в УВ при низких температурах карбонизации. Далее по тексту обозначается как ПАН «Ровилон–5».

Содержание кремния определяли по стандартным методикам АО «НИИГрафит»: ГОСТ 23463-79; МИ 00200851-323-2009.

Все перечисленные волокна проходили ВТО в идентичных условиях: в инертной среде (аргон), практически без вытяжки, а также при одинаковом тепловом воздействии на волокна.

Рентгеноструктурный анализ (РСА) проводили на порошковом дифрактометре ДИФРЕЙ-401 (ЗАО «Научные приборы», Россия) с острофокусной рентгеновской трубкой (Со-анод), с изогнутым координатно-чувствительным детектором и с одновременной регистрацией дифракционной картины в большом интервале углов.

Большое влияние на рентгеноструктурные характеристики оказывает пробоподготовка, от нее зависит качество и воспроизводимость измерений [27]. Для уменьшения влияния ориентации филаментов на интенсивность дифракционного максимума (002) жгуты УВ предварительно измельчали в агатовой шаровой мельнице «Fritsch» в течение 15 минут. Время измельчения выбирали таким образом, чтобы уменьшить вариацию интенсивности дифракционного максимума (002) при укладке порошкообразного образца. Полученный порошок рассеивали до фракции -

50/+20мкм. Образец подпрессовывали в кювете под давлением 0,2 МПа. Использовали кювету с углублением 0,5 мм и диаметром 10 мм [28, 29].

Определяли следующие рентгеноструктурные параметры: среднее межплоскостное расстояние d_{002} рассчитывали по положению центра тяжести линии (002) из уравнения Вульфа-Брэгга, средний размер ОКР в заданном направлении (L_c , L_a) рассчитывали по полуширине дифракционных максимумов, используя модифицированную формулу Селякова-Шеррера [29]. Для определения L_a по рефлексу (100) необходимо предварительно разделить рефлексы (100) и (004) и, подбирая аппроксимирующую функцию к рефлексу (100), определить физическое уширение рефлекса. Профиль асимметричного дифракционного максимума (002) делили на две компоненты, описываемые функцией Войта. Суммарный профиль разложения совпадает с экспериментальным.

Расчет рентгеноструктурных характеристик проводился по программе для рентгеновского анализа поликристаллов, разработанной в НИТУ МИСИС [15].

Результаты и обсуждение

Высокопрочные УВ получают в результате проведения карбонизации термоокисленного ПАН-волокна при температурах 700–1500°C. В ходе ТО формируется кристаллическая структура УВ, но кристаллиты имеют очень небольшие размеры (1 – 3нм), рефлексы на рентгенограммах обусловлены отражением от двумерных кристаллитов [1-4,12,30,31,33].

В процессе карбонизации окисленного ПАН «Ровилон–5» (образец 3) при температуре выше 1650°C наблюдается значительное совершенствование структуры (рис. 2), что соответствует переходу в ВПУВ, режим получения согласуется с данными [3,8-13,25,26,30,33].

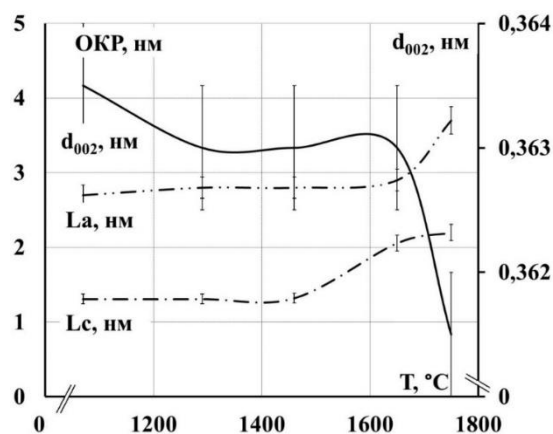


Рисунок 2 – Параметры РСА УВ из окисленного ПАН «Ровилон–5»

В ходе графитации (2200–3000°C) структура карбонизованного УВ трансформируется: происходит повышение степени совершенства кристаллической структуры УВ, уменьшение межслоевого расстояния и рост размеров ОКР (рис. 3). Полученные результаты согласуются с данными других авторов [1-4,8,12,16, 30-32].

Можно выделить три стадии изменения структуры УВ: до температуры 1750°C наблюдается небольшая скорость изменения d_{002} , L_c и L_a ; при температуре 1970–2700°C наблюдается максимальная скорость снижения d_{002} и средняя скорость роста L_c и L_a ; при температуре 2800–3000°C замедляется снижение d_{002} и при этом наблюдается увеличение скорости роста L_c и L_a . Стоит отметить перестройку структуры L_a при температурах ТО 2000-2100°C, 2200-2500°C, 2550-2750°C [11,33-37], которая зависит от текстурирования УВ [1-4,11,13,30].

При температурах ТО 2800-3200°C заметных отличий в параметрах d_{002} и L_c УВ не наблюдается, однако значения L_a различаются: наблюдается динамика роста размера L_a с увеличением содержания кремния в исходном ВПУВ, что может быть связано с каталитическим действием кремния [36] (рис. 3).

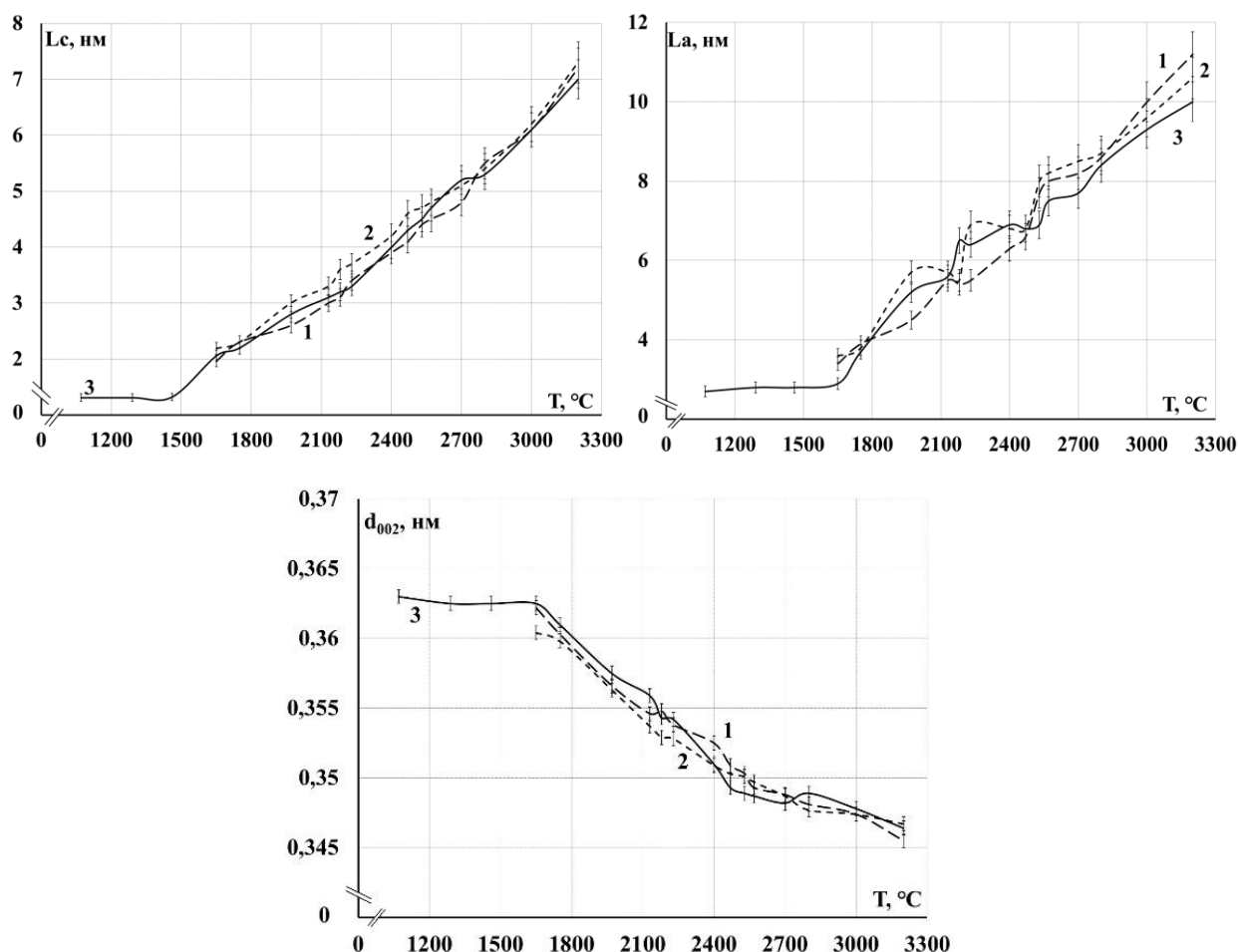


Рисунок 3 – Звисимость рентгеноструктурных параметров УВ от температуры термообработки
 1 - УВ «УМТ-42», 2 - УВ «Т-700», 3 – УВ из ПАН «Ровилон–5»

Для образца № 3 увеличили температурный диапазон ТО, т.к. для этого образца использовали его предшественник - окисленное волокно ПАН «Ровилон–5», при относительно низких температурах термообработки (ТТО), которые ниже заявленных в ТУ [17]. Для остальных образцов УВ начальной температурой являлась температура ТО производителя [25,45]. Размеры L_c и L_a для образца № 3 увеличиваются в диапазоне температур от 1070 до 3200°C - в 5,3 и 3,7 раза, соответственно.

Структурные параметры УВ, прошедших ТО в диапазоне 1650 – 3200°C, представлены в табл. 1.

Таблица 1 – Зависимость размеров ОКР УВ (L_c и L_a) от ТТО

Марка УВ	T_1 °С	T_2 °С	L_{c1} нм	L_{c2} нм	L_{a1} нм	L_{a2} нм	L_{c2}/L_{c1}	L_{a2}/L_{a1}
«УМТ-42»	1650	3200	1,96	7,2	3,4	11,2	3,7	3,3
«Т-700»			2,19	7,3	3,6	10,6	3,3	2,9
УВ из окисленного ПАН «Ровилон-5»			2,06	7,0	2,9	10,0	3,4	3,4

Для уточнения взаимосвязи размера ОКР L_c и температуры ТО построена зависимость $\sqrt{L_c}$ от T (рис. 4), величина достоверности аппроксимации составляет более 0,99 (табл. 2). Полученные данные показывают, что метод РСА может быть применен в качестве структурно-чувствительного метода определения температуры термообработки УВ.

Таблица 2 – Зависимость $\sqrt{L_c}$ от T и величина достоверности аппроксимации

№	Марка УВ	$L_c = f(T)$	R^2
1	«УМТ-42»	$0,0008 \cdot T + 0,0254$	0,992
2	«Т-700»	$0,0008 \cdot T + 0,1890$	0,995
3	УВ из окисленного ПАН «Ровилон-5»	$0,0008 \cdot T + 0,0832$	0,995

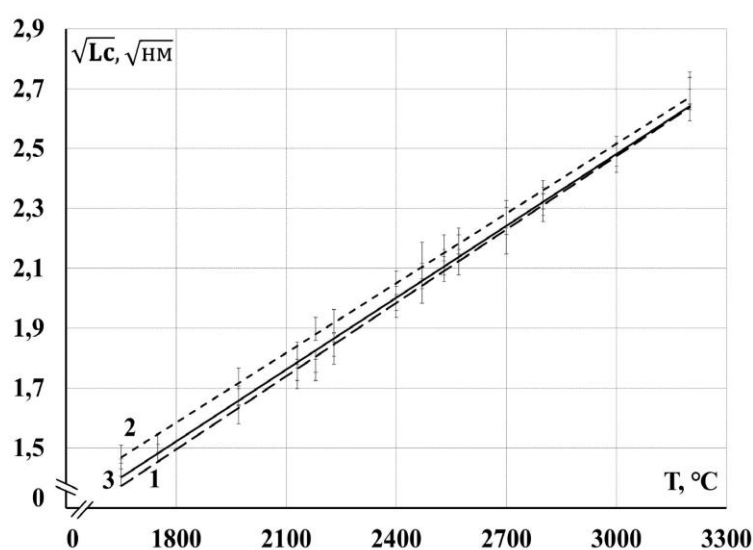


Рисунок 4 – Зависимость $\sqrt{L_c}$ от температуры ТО УВ
1 - УВ «УМТ-42», 2 - УВ «Т-700», 3 - УВ из окисленного ПАН «Ровилон-5»

Профили рефлекса (002) ассиметричны, что может свидетельствовать о наличии нескольких метастабильных состояний структуры. Поэтому получаемые значения межплоскостного расстояния по центру тяжести и средние размеры областей когерентного рассеяния не отражают реальную структуру материала. Расчет рентгеноструктурных параметров при разделении профиля на две структурные составляющие приведен на рис. 5. Некоторые авторы приводят расчет по максимуму (002), не учитывая менее упорядоченную структурную составляющую [3], эти данные согласуются с рассчитанными нами значениями d_{002} для более упорядоченной составляющей.

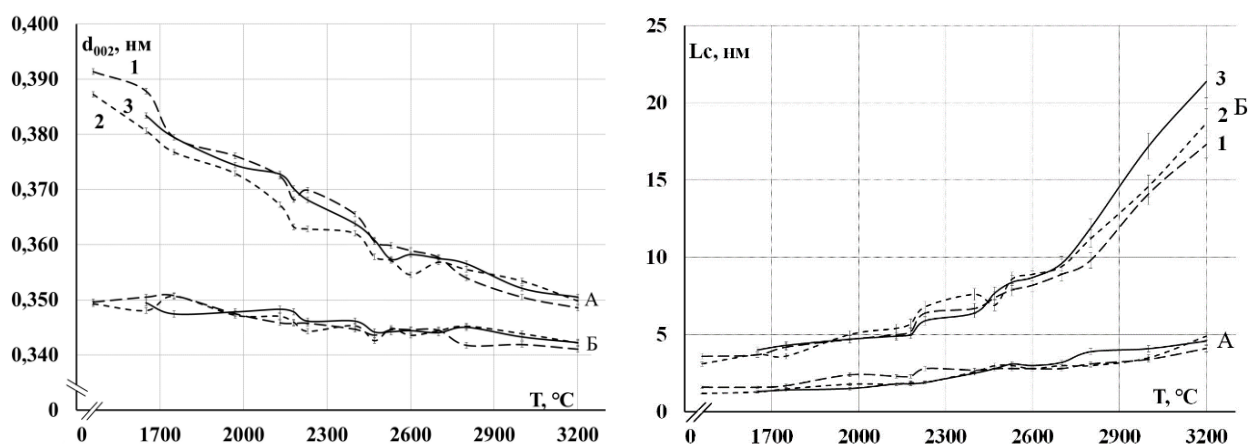


Рисунок 5 – Зависимость рентгеноструктурных параметров от температуры термообработки УВ: 1 - УВ «УМТ-42», 2 - УВ «Т-700», 3 - УВ из окисленного ПАН «Ровилон-5».

А - менее упорядоченная составляющая, Б - более упорядоченная составляющая

Для кристаллической структуры УВ с ростом температуры ТО характерна значительная неоднородность. Для менее упорядоченной составляющей (с меньшим значением d_{002}) характерно значительное уменьшение межслоевого расстояния, при этом размеры кристаллитов изменяются незначительно. У более упорядоченной составляющей размеры и скорость роста кристаллитов больше при незначительном изменении d_{002} .

Можно предположить, что более упорядоченная структура относится к оболочке филамента, а менее - к сердцевине (ядру) [2, 37-42].

В предыдущих наших работах [42,43] методом рамановской спектроскопии показано, что графитация УВ при 3000°C увеличивает размер кристаллитов в направлении L_a оболочки филамента примерно в 4,6 раз больше, чем в его ядре. По нашим данным, после ВТО 3200°C соотношение размеров L_c ядра и оболочки исследованных волокон отличается: в 4,2 раза - УВ «Umatex», в 3,8 раз - УВ «Т-700»; в 4,7 раз - УВ «Ровилон – 5».

При температуре выше 2400°C наблюдается трансформация менее упорядоченной составляющей в структуру G_0 , а более упорядоченной - в G_1 , как было показано В.Г. Нагорным [44].

Из рассчитанных рентгеноструктурных параметров определено число слоев в пакете (N) для «ядра» и «оболочки» (рис. 6):

$$N = L_c/d_{002}+1$$

$$N = L_c/d_{002}+1 \quad (1)$$

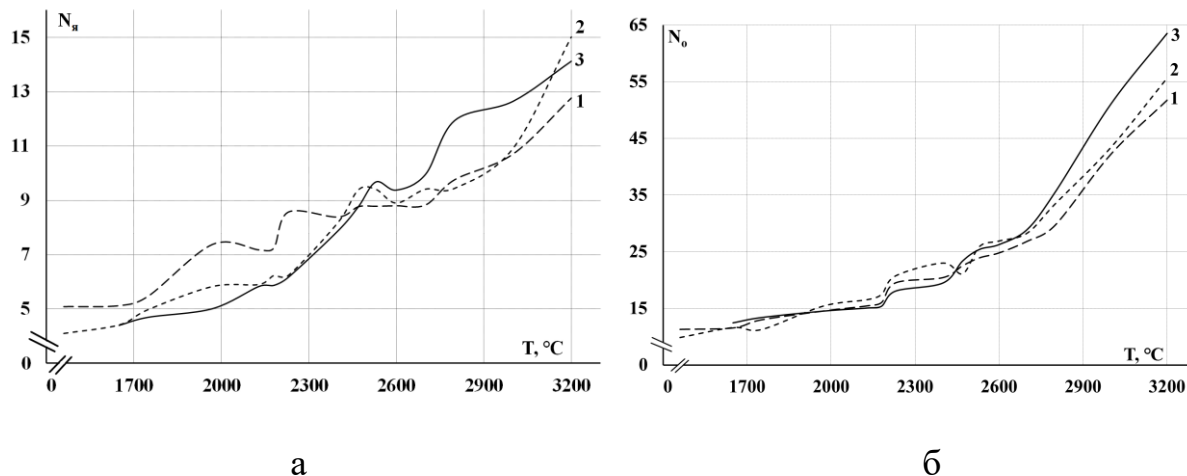


Рисунок 6 – Зависимость числа слоев в пакете от температуры термообработки УВ: (а) ядро; (б) оболочка: 1 - УВ «УМТ-42», 2 - УВ «Т-700», 3 - УВ из окисленного ПАН «Ровилон–5»

Стоит обратить внимание на ступенчатый рост числа слоев (N) в пакете при ВТО, так скорость изменения $N_я$ и $N_об$ минимальна в области температур 1200-2200°C для всех УВ, при температурах 2250-2700°C - для УВ №1, при температурах 2450-2700°C - для УВ №2 и №3 [11,33-37].

Выводы

Установлено, что на изменение структурных параметров углеродных волокон большое влияние оказывает предварительная подготовка ПАН – волокна на стадии его получения, поэтому структура образца №2 «Т-700» более совершенна по сравнению с образцами №1 и №3 после ТО до 2800°C.

Каталитическое влияние кремния проявляется при ТО выше 2800°C изменением размеров ОКР УВ: активный рост L_a и уменьшение скорости роста L_c в интервале температур 2800 - 3200°C. Данная зависимость проявляется при разделении профиля (002) на структурных составляющих.

Список использованной литературы

1. Конкин А.А. Углеродные и другие жаростойкие волокнистые материалы. М: Химия, 1974. 281с.
2. Morgan P. Carbon fibers and their composites. - London/Taylor and Francis, 2005. – 1166 p.
3. Frank E. Carbon Fibers: Precursor Systems, Processing, Structure, and Properties/ E. Frank, L.M. Steudle, D. Ingildeev [et al] // Angew Chem. Int. Ed Engl. - 2014. - v. 53. - №21. - PP. 5262 – 5298.
4. Park S.J. Carbon fibers. Springer Series in Materials Science. - Springer Netherlands, 2015. v. 210. - 330 p.
5. Chand S. Review Carbon Fibers for Composites // Journal of Materials Science. - 2000. - v. 35. - №6. - PP. 1303-1313.
6. Компания «TORAY»: Доступ свободный поисковик Рунета, Google [Электронный ресурс] URL: <http://cs2.toray.co.jp/news/toray/en/newsrrs02.nsf/0/B126D9D8433675EE49257D11001770C5>
7. Naslain, R. (2000). Carbon Fibers From Pan and Pitch. In: Wallenberger, F.T., Naslain, R., Macchesney, J.B., Ackler, H.D., Wallenberger, F.T. (eds)

Advanced Inorganic Fibers. Materials Technology Series, vol 6. Springer, Boston, MA. https://doi.org/10.1007/978-1-4419-8722-8_9.

8. Johnson D.J. Recent Advances in Studies of Carbon Fibre Structure [and Discussion] / D. J. Johnson and Ch. Frank // Philosophical Transactions of the Royal Society of London, Series A: Mathematical, Physical and Engineering Sciences. - 1980. - v. 294. - №1411. - PP. 443-449.

9. Xiao H. The effect of heat treatment temperature and time on the microstructure and mechanical properties of PAN-based carbon fibers/ H. Xiao, Y. Lu, W. Zhao, [et al] // Journal of Materials Science. - 2014. -v 49(2). - PP. 794–804.

10. Вербец Д.Б., Самойлов В.М., Бубненко И.А. Лабораторная линия получения высокопрочных и высокомодульных углеродных волокон//Тезисы докладов XXII Научно-технической конференции молодых ученых и специалистов, посвященной 60 летию полета Ю.А. Гагарина, 75-летию ракетно-космической отрасли и основания ПАО «РКК «Энергия», (Королев, 13-17 сент. 2021.). – Королев, 2021. – С. 55-57.

11. Варшавский В.Я. Углеродные волокна. М.: Варшавский, 2007. 500 с.

12. Li D. Effect of microstructure on the modulus of PAN-based carbon fibers during temperature treatment and hot stretching graphitization/ D. Li, H. Wang, X. Wang // J. Mater. Sci. - 2007. - v. 42. - PP. 4642 – 4649.

13. Беляев С. С. Особенности формирования углеродных структур при термической обработке полиакрилонитрильного волокна: Автореф. дисс. ... канд. хим. наук / С. С. Беляев. – Москва, 2011. – 24 с.

14. Патент № 2634450 Российская Федерация, МПК D01F 9/12, D01F 11/16 Способ упрочнения углеродного волокна: №2016129586: заявл. 20.07.2016: опубл. 30.10.2017 Бюл. № 31 / Маянов Е.П., Вербец Д.Б., Бахаева Е.В. и др.; заявитель АО «НИИГрафит».

15. Вербец Д.Б., Самойлов В.М., Бубненко И.А. и др. Изменение структуры и свойств углеродных волокон при графитации с использованием

вытяжки или галогенсодержащей среды // Научно-исследовательскому институту конструкционных материалов на основе графита – 60 лет. Сборник статей. М.: Научные технологии. – 2020. - с. 86 – 102.

16. Ozbek S., Isaac D.H. Carbon fiber processing: effects of hot stretching on mechanical properties // *Materials and Manufacturing Processes*. - 1994. - v. 9(2). - PP. 199-219.

17. Жгут углеродный высокопрочный марки «Ровилон – 5,0». Технические условия ТУ 1916 – 027 – 00200851 – 2009.

18. Устинова Т.П., Зайцева Н.Л. ПАН-волокна: технология, свойства, применение. Саратов: СГТУ, 2002. 40 с.

19. Патент № 2122607 Российская Федерация, МПК D01F6/40 Способ получения полиакрилонитрильных жгутов, пригодных для производства высокопрочных углеродных волокон: № 96110452/04: заявл. 23.05.1996: опубл. 27.11.1998/ Серков А.Т., Матвеев В.С., Перепелкин К.Е. и др.; заявитель ВНИИ полимерных волокон с опытным заводом.

20. Жгут углеродный марки «ВМН - 4». Технические условия ТУ 1916-122-00200851-2009.

21. Патент № 2372423 Российская Федерация, МПК D01F9/22 Способ получения высоко модульного углеродного волокна: № 2008101487/04: заявл. 14.01.2008: опубл. 10.11.2008 Бюл. № 20/ Балахонов Ю. А., Подкопаев С. А., Степаненко А. А. и др.; заявитель ООО «Завод углеродных и композиционных материалов».

22. Xiao H. A comparison of the effect of hot stretching on microstructures and properties of polyacrylonitrile and rayon-based carbon fibers / H. Xiao, Y. Lu, W. Zhao // *J Mater Sci*. - 2014. – v. 49. - PP. 5017–5029.

23. Патент № 2639910 Российская Федерация, МПК D01F 9/22, B01L 7/00, G01L 1/08, СПК D01F 9/22, B01L 7/00, G01L 1/08 Лабораторная линия получения и исследования углеродных волокон: 2016136195: заявл. 08.09.2016: опубл. 25.12.2017 Бюл. № 36 / Бучнев Л.М., Вербец Д.Б., Сергеев Д.В. и др.; заявитель АО «НИИГрафит».

24. Компания ООО "Алабуга-Волокно": Доступ свободный поисковик Рунета, Google [Электронный ресурс] URL:<http://umatex.com>

25. Патент № 2515856 Российская Федерация, МПК D01F6/18, D01F9/22 (2014.05) Способ получения полиакрилонитрильного волокна и способ получения углеродного волокна: № 2013129751/05: заявл. 28.11.2011: опубл. 20.05.2014, Бюл. № 14 / Итикава Т., Оти Т., Кисиро А. и др.; заявитель ТОРЭЙ ИНДАСТРИЗ, ИНК.

26. Вербец Д.Б., Бучнев Л.М., Эйсмонт З.В., и др. 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». - 2014. - т.57. - вып.5. с.43-48.

27. 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.

28. Патент №2685440 Российская Федерация, МПК G01N 23/20, СПК G01N 23/20 Способ исследования различий структурного состояния углеродных волокон после различных термомеханических воздействий методом рентгеноструктурного анализа: 2018118388: заявл. 18.05.2018: опубл. 18.04.2019 Бюл. № 11 / В.М. Самойлов, И.А. Бубненко, Д.Б. Вербец и др.; заявитель АО «НИИГрафит».

29. Вербец Д.Б., Бубненко И.А., Дзидзигури Э.Л. и др. Методика пробоподготовки для исследования структурных параметров кристаллической структуры углеродных волокон после различных термических воздействий методом рентгеноструктурного анализа // Химические волокна. – 2020. - №1. - С. 61-66.

30. Тюменцев В.А., Фазлитдинова А.Г., Подкопаев С.А. Влияние температуры термомеханической обработки на гетерогенную природу углеродного волокна // Журнал технической физики. – 2019. - № 89(12). – с. 1862.

31. Lu J. Microstructure and properties of polyacrylonitrile based carbon fibers / J. Lu, L. Weiwei, H. Kang [et al.] // Polymer Testing. – 2020. - v. 81. PP. 106267.
32. Yang F. Effect of amorphous carbon on the tensile behavior of polyacrylonitrile (PAN)-based carbon fibers / F. Yang, G. Hu, , H. He, [et al.] // J Mater Sci. – 2019. - v. 54, PP. 8800–8813.
33. Шулепов С.В. Физика углеграфитовых материалов. Челябинск, 1968. 342 с.
34. Бубненко И.А., Кошелев Ю.И., Вербец Д.Б и др. Опыт разработки пористых среднезернистых графитов для объемного силицирования на основе пековых коксов// Докл. 13-я Межд. конф. «Углерод: фундаментальные проблемы науки, материаловедение, технология», (г. Москва, 24 – 26.11.2021 г.). – Москва, 2021. – С. 45-46.
35. Бубненко И.А., Сорокин А.И., Котосонов А.С. и др. Особенности графитации углерода на основе изотопа C^{13} // Химия и химическая технология. - 2010. - Т 53. - Вып. 10. - С. 64 – 68.
36. Ōya A. Catalytic Graphitization of carbons by various metals/ A.Ōya, S.Ōtani // Carbon. – 1979. v. 17(2). PP. 131-137.
37. Bennett S.C. Strength structure relationships in PAN-based carbon fibres./ S.C. Bennett, D.J. Johnson, W. Johnson // Journal of Materials Science.- 1983. - v. 18(11). - PP. 3337 – 3347.
38. Li W. Structural features of polyacrylonitrile-based carbon Fibers. / W. Li, D. Long, J. Miyawaki [et al.]// Journal of Materials Science. – 2012. - v. 47(2). - PP. 919 – 928.
39. Liu X. Nanoscale dynamic mechanical imaging of the skin–core difference: From PAN precursors to carbon fibers/ X. Liu, C. Zhu, J. Guo [et al.] // Materials Letters. – 2014. - v. 128. PP. 417 – 420.
40. Liu F. Study on the skin-core evolvement of carbon fibers as a function of heat treatment temperature by Raman spectroscopy/ F. Liu, L. Fan, H. Wang [et al.]// Spectroscopy and spectral analysis. – 2008. - v. 28(08). PP. 1819-1822.

41. You T. Synchrotron study on the evolution of the radial structural distribution of carbon fiber monofilaments during heat treatment process / T. You, W. Liu, Y. Sha [et al.]// The Royal Society of Chemistry. – 2020. - v. 10. PP. 18252-18258.

42. Самойлов В.М., Находнова А.В., Осмова М.А. Рамановская спектроскопия и кристаллическая структура высокопрочных и высокомодульных углеродных волокон на основе полиакрилонитрила // Композиты и наноструктуры. – 2019. - т. 11, - вып. 2(42). с. 69-76.

43 Samoilov V. M. Influence of Graphitization Conditions at 3000°C on Structural and Mechanical Properties of High-Modulus Polyacrylonitrile-Based Carbon Fibers. / Samoilov V. M., Verbets D. B., Bubnenkov I. A. [et al.] // Inorganic Materials: Applied Research. – 2018. – v .9(5). PP. 890–899.

44. Нагорный В.Г. Некоторые типы дефектов структуры в процессе графитации углерода // Сб. тр. Конструкционные материалы на основе углерода. М.: Металлургия. – 1980. - № 15. С 32-45.

45. Патент № 2 724 302 Российская Федерация. МПК G01N 23/20 (2020.02); G01K 13/00 (2020.02); G01N 21/65 (2020.02); C01B 32/20 (2020.02) Способ определения эффективной температуры высокотемпературной обработки углеродных материалов: 2019124122: заявл. 31.07.2019: опубл. 22.06.2020 Бюл. № 18. Самойлов В.М., Находнова А.В., Вербец Д.Б. и др.; заявитель АО «НИИГрафит».

**ТЕРМОМЕТРИЯ ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНОЙ ПЕЧИ С
ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ ДАТЧИКОВ ИЗ УГЛЕРОДНЫХ ВОЛОКОН ПРИ
ТЕМПЕРАТУРАХ ОТ 1000 ДО 2800 °С**

**Вербец Д.Б., Находнова А.В., Самойлов В.М., Маркова И.Ю.,
Волков В.В., Бубненко И.А., Сеницын Д.Ю., Кошелев Ю.И.**

АО «НИИГрафит», г. Москва

DBVerbets@rosatom.ru

Аннотация

Получены конфигурации температурных полей трубчатого нагревателя высокотемпературной печи в интервале температур 1000 – 2800°С, определена зона эффективного температурного воздействия при получении различных углеродных материалов (углеродные волокна, искусственные графиты, углерод-углеродные композиционные материалы). Проведён сравнительный анализ способов измерения температуры, определена оптимальная температурная нагрузка на нагреватель из углеродного материала в его критической зоне. Измерение температуры проводили различными методами: оптическим пирометром, вольфрам-рениевой термопарой и при помощи рамановской спектроскопии.

Ключевые слова: высокотемпературная обработка, углеродный материал, градиент температуры, образец-свидетель, углеродное волокно.

Введение

Конструкционные углеродные материалы (УМ) чрезвычайно востребованы в современном авиа- и ракетостроении, ветроэнергетике, а также в автомобилестроении и производстве спортивного инвентаря премиум-класса [1-5]. Среди таких материалов: углеродные волокна (УВ) [6,7], углерод-

углеродные композиционные материалы (УУКМ) и полимерные композиционные материалы (ПКМ) 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 используются высокотемпературные термообработки (ВТО) в интервале температур от 1000 до 3000°С в неокислительной атмосфере - в вакууме или инертной среде [6-11].

В технологии изготовления УМ с заданными характеристиками часто возникает задача определения температурного профиля нагревателя. Например, при необходимости проведения нескольких серий ВТО экспериментального УМ и обеспечения максимальной воспроизводимости результатов. В нашем случае эксперименты проводили на модернизированной лабораторной печи Таммана, имеющей консольный трубчатый нагреватель, предназначенный для термообработки транспортируемого через него длинномерного материала (волокон). Также возможно использование данной печи для ВТО одного или нескольких образцов экспериментального УМ с заданной конечной температурой ВТО в интервале от 1000 до 2800°С в инертной атмосфере, размещаемых в зоне максимальной температуры, для определения которой требуется знать кривую распределения температур внутри нагревателя.

Целью процесса ВТО является получение углеродного материала с определённой кристаллической структурой, которая обеспечивает необходимый комплекс эксплуатационных характеристик [6 - 15].

Измерения температур при проведении процессов ВТО могут 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 ВТО УМ в диапазоне 1000-3000°С 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 [6,7,25];

- 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°С в значительных по объёму пространствах, в том числе и в таких местах, где технически невозможно провести замеры оптическими методами или с помощью термопар [26].

Так, высокотемпературные вакуумные печи могут иметь рабочее пространство от 1 до 5 м³ [11]. Печи 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 УМ или температурных полей в рабочих объёмах высокотемпературных печей, использующихся в производстве УМ, не существует. Поэтому при проведении высокотемпературных процессов при получении УМ используются преимущественно косвенные методы определения температуры ТО (ТТО), когда термопарой или оптическим пирометром измеряют температуру только в определённом месте печи [6,7,24,27], или даже расчётные методы определения ТТО по потребляемой

мощности, например, при графитации заготовок конструкционного графита или графитовых электродов [28-31].

При необходимости более точных и надёжных измерений прибегают к использованию образцов-свидетелей, которые размещают в рабочем пространстве печи для прохождения ВТО вместе с обрабатываемым материалом. После извлечения из печи на образцах-свидетелях проводят измерение какого-либо свойства, а затем, по предварительно установленной зависимости данного свойства от ТТО, определяют «эффективную» температуру в том месте печи, где находился образец-свидетель [32- 34].

Целью данной работы было:

- определение профиля температур в различных зонах резистивного нагревателя по параметрам рамановской спектроскопии образцов-свидетелей;
- сравнение температурных профилей зон нагревателя, полученных с использованием различных методов измерения температуры.

Материалы и методы исследования

Процесс ВТО проводили в интервале от 1000 до 2800°C, в инертной среде. Для ВТО волокна использовали электровакуумную печь (ЭВП), представляющую собой модернизированную печь Таммана [35,36], смонтированную в охлаждаемом стальном корпусе (рис. 1а). Графитовый нагреватель трубчатой формы консольного типа специальной конструкции (рис. 1б) из среднезернистого графита ГМЗ имел общую длину 575 мм, при этом один конец нагревателя охлаждался через систему водяного охлаждения токоподводов. Нагреватель обеспечивал устойчивую работу при температурах до 2600°C. При температурах выше 2600°C происходит активная сублимация углерода, что приводит к разрушению нагревателя на участке активной сублимации углерода (данный участок нагревателя можно назвать критической зоной). Работы по изучению динамики сублимации

углерода при высоких температурах проведены в АО «НИИГрафит» под руководством Л.М. Бучнева [37, 38].

При этом рабочая зона нагрева имела длину порядка 200 мм. В пределах рабочей зоны значения ТТО различались не более чем на 50°C относительно значений максимальной температуры [26].



а

б

Рисунок 1 – Общий вид модернизированной печи Таммана (а) и цилиндрический графитовый нагреватель (б)

Измерения температуры осуществлялись прецизионным оптическим пирометром ЭОП-66 при температурах от 800 до 3000°C. Измеряли температуру на боковой поверхности нагревателя на расстоянии примерно 1/3 его общей длины со стороны охлаждаемых токоподводов. Дополнительные измерения температурного поля внутри нагревателя проводили вольфрам-рениевой термопарой (ТВР) при температурах до 2500°C.

Для измерения температуры при помощи образца-свидетеля было использовано ПАН-волокно ранее серийно производимое на ООО «Саратоворгсинтез», первоначально разработанное в АО «ВНИИСВ», прошедшее процесс окислительной термостабилизации на ООО «ЗУКМ». Диапазон измерения посредством образца-свидетеля из УВ на основе ПАН от 900 до 3200°C [39]. Образец-свидетель представляет собой жгут окисленного

ПАН-волокна, длина которого соответствует длине нагревателя. После окончания процесса образец-свидетель целиком извлекали из печи и измеряли методом рамановской спектроскопии значения параметра I_D/I_G .

Рамановские спектры с различными температурами обработки регистрировали 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 CCD детектором. Размеры пятна лазера при увеличении $\times 100$ составляли $0,5\text{ мкм}$. Мощность лазерного излучения 1 мВт . Возбуждающее излучение твердотельного Nd:YAG-лазера с диодной накачкой имело длину волны 532 нм . Методика исследования подробно описана нами ранее [39-42].

Далее с использованием калибровочной зависимости (рис. 2) вычисляли значения «эффективной» температуры ВТО по всей длине рабочего пространства нагревателя.

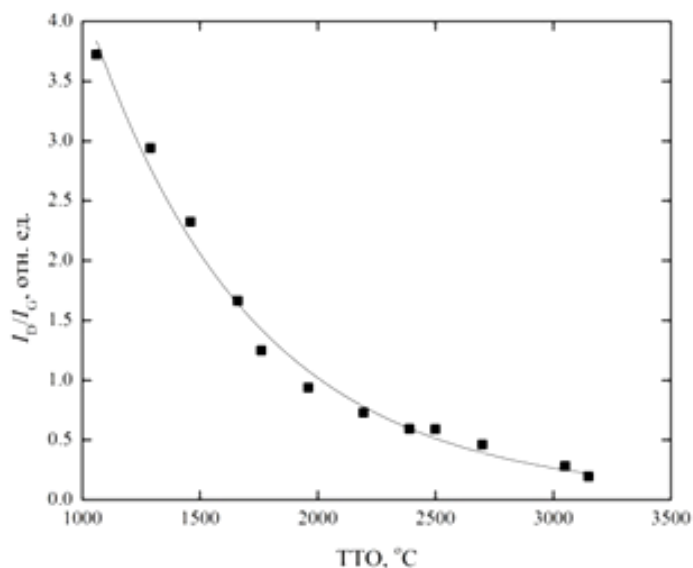


Рисунок 2 – Калибровочная зависимость параметра I_D/I_G для УВ на основе ПАН

Надо отметить, что при использовании рамановской спектроскопии для определения температурного поля, достаточно подкладывать жгут образца-свидетеля, не требуется никаких манипуляций по перемещению термопары

или модели «абсолютно чёрного тела», необходимой при работе с оптическим пирометром в рабочей зоне печи.

Результаты и обсуждение

На рисунке 3 показаны зависимости распределения температурного поля по нагревателю печи ЭВП от конечной температуры, полученные при измерении температуры различными методами. Измеренное температурное поле внутри нагревателя изменяется от конечной температуры (рис. 3). Кривая распределения температур имеет форму несимметричной параболы с максимумом температур.

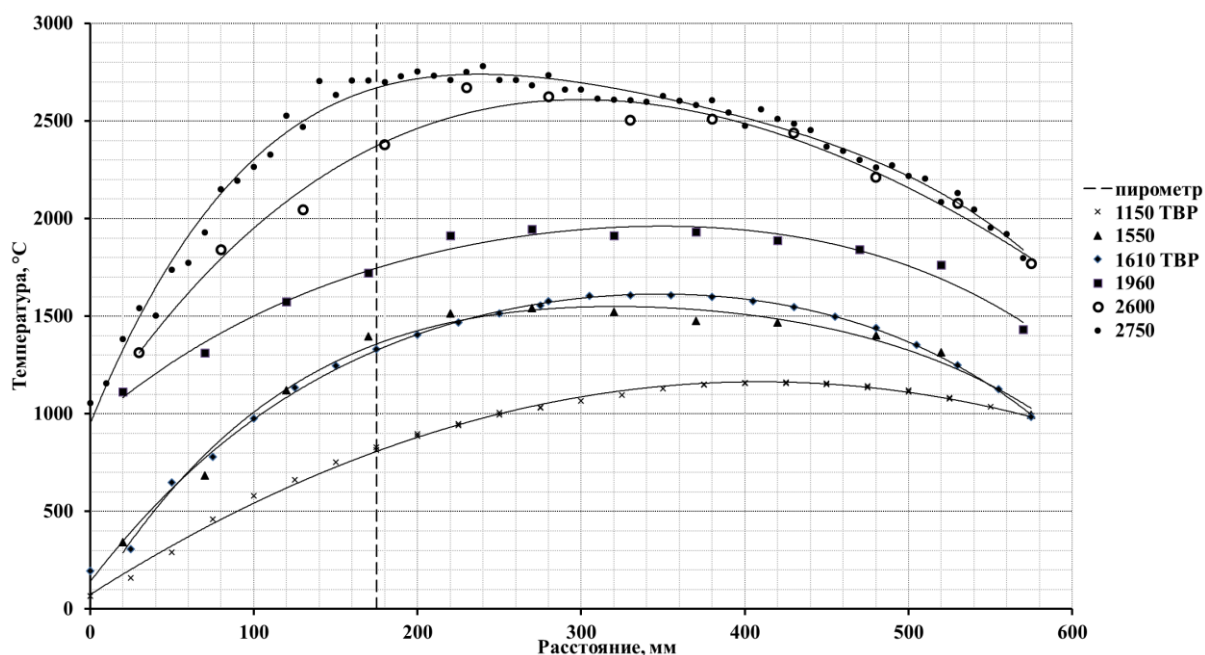


Рисунок 3 – Зависимости распределения температуры в нагревателе печи ЭВП от конечной температуры, полученные при измерении температуры различными методами

Положение смотрового отверстия для измерений оптическим пирометром обозначено на рисунке 3 пунктирной линией. Смотровое отверстие имеет форму модели «абсолютно чёрного тела». При температуре 2800 °C, максимум температурного поля, полученный расчётным методом, совпадает с местом измерения температуры. При температурах ниже 2800 °C

максимум температурного поля смещается в сторону консольной части нагревателя от водоохлаждаемых токоподводов.

Данные, полученные измерением ТВР и раман-спектроскопией, дали хорошо согласуемые результаты.

Исходя из температурных зависимостей (рис. 3), следует, что продольный градиент температуры изменяется от 5 град/мм при температуре 1000°С до 14 град/мм при температуре 2800°С. Установлено, что оптимальным значением температуры для нагревателя в критической зоне является 9 град/мм, исходя из градиента температуры при 2600°С.

На рисунке 4 представлены зависимости распределения температур внутри нового и изношенного нагревателей, т.е. отработавшего длительное время при температурах выше 2600°С.

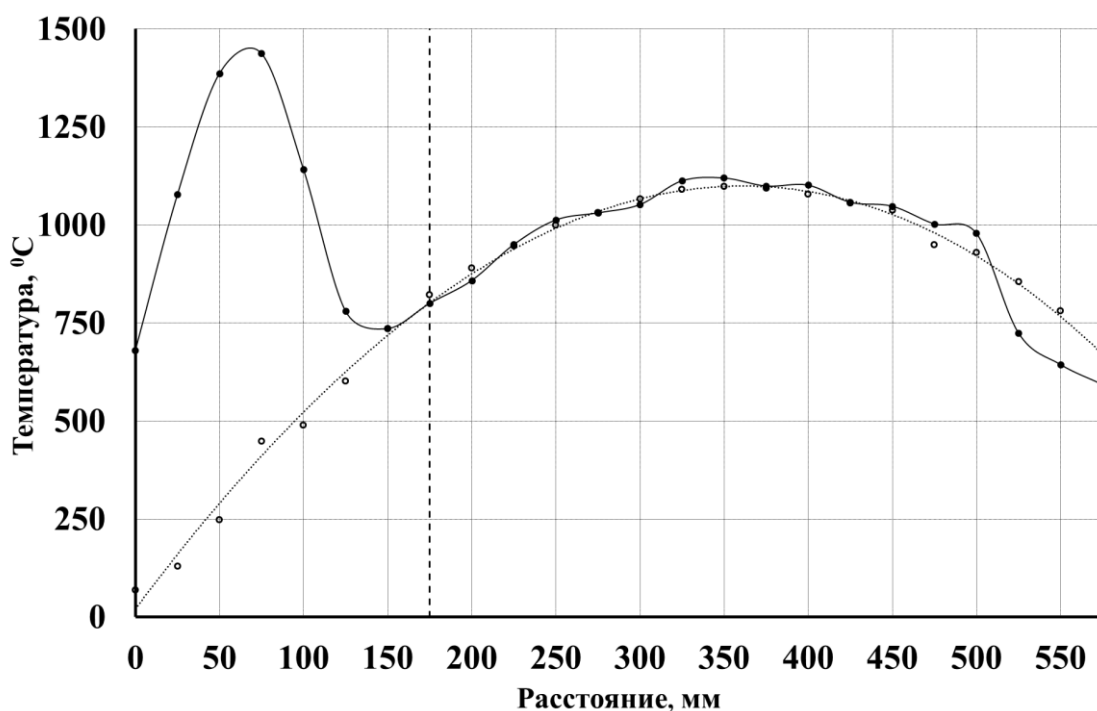


Рисунок 4 – Зависимости распределения температуры при износе нагревателя печи ЭВП от конечной температуры, измеренной различными методами

При длительной работе при высоких температурах ($T \geq 2600^\circ\text{C}$) материал нагревателя подвергается эрозии, за счёт сублимации углерода. Меняется электросопротивление нагревателя, нарушатся его конфигурация,

уменьшается поперечное сечение в месте его максимальной тепловой нагрузки, и в итоге изменяется кривая распределения температур.

Изменение кривой распределения температур наблюдается в режиме работы нагревателя на стадии нагрева печи во всём диапазоне температур (от 900 до 2800°C). На графике хорошо видно, что на участке нагревателя со стороны водоохлаждаемых токоподводов значение температуры значительно превышает установленное для термообработки. Это надо учитывать при относительно низкой температуре ВТО образцов УМ, во избежание его перегрева. Особенно сильная эрозия проявляется образованием эрозионного кольца в критической зоне, на расстоянии около 60–70 мм от водоохлаждаемых токоподводов. На этом месте в итоге и происходит разрушение нагревателя.

Выводы

В результате проведённой работы получено распределение температурного поля по длине нагревателя, выполненного в виде консольной закреплённой трубы, в зависимости от его максимальной температуры. Определены зоны максимальной тепловой нагрузки при каждой температуре.

Установлено, что применение метода рамановской спектроскопии по образцам-свидетелям позволяет фиксировать изменение температурного поля нагревателя и оценивать его работоспособность.

Показана возможность определения расположения критической зоны – места разрушения нагревателя. Рассчитано оптимальное значение продольного градиента температуры - 9 град/мм в критической зоне при максимальной температуре нагревателя 2600°C. Для данной конструкции нагревателя критическая зона находится на расстоянии 60 - 70 мм от водоохлаждаемых токоподводов.

Место измерения температуры оптическим пирометром, установленное расчётным путём, совпадает с максимумом распределения температур на нагревателе при температуре 2800°C. При более низких температурах

максимум температурного поля смещается в сторону консольной части нагревателя.

Список использованной литературы

1. Elias P. Koumoulos, Aikaterini-Flora Trompeta, Raquel-Miriam Santos, Marta Martins Cláudio Monterio dos Santos, Vanessa Iglesias, et al. 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.
2. Mark Holmes. Global carbon fibre market remains on upward trend. Reinforced plastics. 2014, november/December, 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. Варшавский В.Я. Углеродные волокна. Москва 2005 г. 500 с.
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. Свойства конструкционных материалов на основе углерода. Под ред. Соседова В.П., М.: Металлургия. 1975. 336 с.
10. Островский В.С., Виргильев Ю.С., Костиков В.И., Шипков Н.Н. Искусственный графит. М. Металлургия. 1986. 272с.

11. Елисеев Ю.С., Крымов В.В., Колесников С.А., Васильев Ю.Н. Неметаллические композиционные материалы в элементах конструкций и производстве авиационных газотурбинных двигателей. М.: Изд-во МГТУ им. Н.Э. Баумана, 2007. 368 с.
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, pp. 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. Зайцев Г.Г., Воронцов В.А., Самойлов В.М., Данилов Е.А., Конюшенков А.А., Северов А.А. Влияние термообработки на теплофизические и механические свойства углерод-углеродного композиционного материала с ортогональным пространственным армированием. Композиты и наноструктуры. 2018. Том 10. № 2 (38). С. 73-78.
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. Температурные измерения. Справочник. Под ред. Геращенко О.А. Киев: Наук. думка, 1989. 447 с.
17. Физические величины. Справочник. Под ред. Григорьева И.С., Мейлихов Е.З. М. Энергоатомиздат, 1991. 766 с.
18. Спектральная пирометрия. Магунов А.Н. М.: Физматлит. 2012. 248 с.
19. Излучательные свойства твердых материалов: справочник / под общ. ред. Шейндлина А.Е. М.: Энергия. 1974. 472 с.

20. Туманов Ю.Н. Плазменные, высокочастотные, микроволновые и лазерные технологии в химико-металлургических процессах. М.: Физматлит-2010-968 С.

21. Соседов В.П., Чалых Е.Ф. Графитация углеродистых материалов. -М.: Металлургия, 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. Самойлов В.М., Вербец Д.Б., Бубненко И.А., Степарёва Н.Н., Николаева А.В., Данилов Е.А., Пономарёва Д.В., Тимошук Е.И. «Влияние условий графитации при 3000⁰С на кристаллическую структуру и свойства высококомодульных углеродных волокон на основе полиакрилонитрила»// Перспективные материалы. 2018. № 2. стр. 46-59.

26. Самойлов В.М., Находнова А.В., Осмова М.А., Вербец Д.Б., Бубненко И.А., Степарева Н.Н., Гареев А.Р., Фатеева М.А., Овсянников Н.Е. Определение конфигурации температурных полей и эффективной температуры высокотемпературной обработки углеродных материалов методом рамановской спектроскопии по образцам-свидетелям. Сборник трудов «НИИ конструкционных материалов на основе графита 60 лет». М. 2020.

27. Патент RU 2 608 572 С2 G01K 7/02 С01В 31/04 Способ определения температуры зерна печи графитации Опубликовано: 2017.01.23.

28. Карвацкий А.Я., Панов Э.Н., Педченко А.Ю., Лелека С.В., Лазарев Т.В.,

Деркач В.В., 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.

29. Беленченко В.М. Моделирование физико-химических процессов высокотемпературной обработки углеродных изделий в печах Ачесона. Химия тверд. Топлива. 2009. № 1. С. 51-57.

30. 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. v. 90. pp. 1021-1031.

31. Панов Е.Н., Кутузов С.В., Лелека С.В., Шилович И.Л., Боженко М.Ф. Расчетно-экспериментальное определение температурных полей керна в П-образных печах графитизации постоянного тока. Промышленная теплотехника, 2007, Т.29, номер 2, с.22-28.

32. Котосонов А. С. Диамагнетизм углеродных волокон. Физика твердого тела. 1991. Том 33. № 9. с.2616-2621.

33. Варшавский В.Я., Маянов Е.П., Свиридов А.А., Габерлинг А.В. Полиакрилонитрильные волокна и углеродные волокна на их основе как наноструктурированные материалы. (Обзор). Композиты и наноструктуры. 2009. № 4. с.19-27.

34. RU 2 432 422 C2 Огнестойкое волокно, углеродное волокно и способ их получения. Публикация заявки РСТ: WO 2007/018136 (15.02.2007). Дата публикации заявки: 20.09.2009 Бюл. № 26.

35. 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.

36. 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.

37. Бучнев Л.М., Смыслов А.И., Дмитриев И.А., Кутейников А.Ф., Шипков Н.Н. Исследование скорости испарения квазимонокристалла графита в интервале температур 2500-2800 К. «Конструкционные материалы на основе углерода» сборник трудов. № 17. 1983г. стр. 97-102.

38. Бучнев Л.М., Смыслов А.И., Дмитриев И.А., Кутейников А.Ф., Костиков В.И. Экспериментальное исследование энтальпии квазимонокристалла графита и стеклоуглерода в интервале температур 300-3800 К. Теплофизика высоких температур. Т. 25. № 6. 1987 г. стр. 1120-1125.

39. Патент RU 2724302 C1 G01N 23/20 C01B 32/20 «Способ определения эффективной температуры высокотемпературной обработки углеродных материалов». Опубликовано: 22.06.2020 Бюл. № 18.

40. 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.

41. 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.

42. Вербец Д.Б., Самойлов В.М., Бучнев Л.М., Находнова А.В., Бубненко И.А., Степарева Н.Н. Влияние условий вытяжки и газовой среды при графитации на кристаллическую структуру и свойства высокомодульных углеродных волокон на основе полиакрилонитрила. *Изв. вузов. Химия и химическая технология*. 2018. Т. 61. Вып. 11. С. 10–18.

МЕХАНИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА НЕПРЕРЫВНЫХ БАЗАЛЬТОВЫХ ВОЛОКОН

Мостовой Г.Е., Фирсова Т.Д.

АО «НИИГрафит», г. Москва

TaDFirsova@rosatom.ru

Аннотация

В статье представлены результаты измерения механических свойств непрерывных базальтовых волокон. Приведены сведения об особенностях их деформирования, а также дано сравнение с характеристиками углеродных и стеклянных волокон.

Ключевые слова: непрерывные базальтовые волокна, филаменты, прочность, модуль упругости.

Базальтовые волокна всё шире применяются в различных отраслях промышленности из-за их высокой термо- и коррозионной стойкости, стойкости к истиранию, к сопротивлению ультрафиолетовому излучению и высокоэнергетическому электромагнитному излучению [1,2,3,4,5].

Непрерывные базальтовые волокна (НБВ) эффективны в текстильной переработке. Сумма предела прочности на растяжение в обоих направлениях (продольное 0° и поперечное 90° направление) оказалась на 19,3% выше (более прочной) в случае базальтовой ткани, чем у Е-стеклоткани.

В связи с широким применением базальтового волокна на таких рынках, как строительство, автомобилестроение, ветроэнергетика, электроника, морское судоходство и другие, ожидается, что мировой рынок базальтовых волокон к 2025 году достигнет 400 миллионов долларов, увеличившись на 12% в период с 2018 по 2025 год.

Для получения дискретных и непрерывных базальтовых волокон плавление базальтового сырья обычно проводят в печах, работающих на газовом и жидком топливе, что создает экологические проблемы. В настоящее время экологический контроль промышленного производства становится всё более жёстким. По этой причине для получения дискретных базальтовых волокон (базальтовой ваты) в ряде стран, в том числе в Китае и США, отказываются от плавильных печей с газовым нагревом и используют электронагрев для расплавления сырья. Электроплавильная печь становится эффективным выбором, особенно для стран с низкой стоимостью электроэнергии, а также в регионах, отдаленных от газовых магистралей [6, 8, 9, 10, 11, 12, 13].

Экспериментальная установка с экологически безопасным электрическим нагревом печи для получения непрерывных базальтовых волокон была внедрена и эксплуатировалась в АО «НИИГрафит». Установка была разработана НПК «Терм» АО «Стеклопластик» (п. Андреевка МО).

Методика исследования

Объектом исследования в данной работе являлись НБВ, полученные на опытной установке с электронагревом. Для производства волокон использовано базальтовое сырьё Сельцевского месторождения, состава %: SiO₂ – 54,7, Al₂O₃ – 8,75, FeO – 4,28, Fe₂O₃ – 3,67, CaO – 8,57, MgO – 3,09, MnO – 3,09, Na₂O – 2,70, K₂O – 1..53, P₂O₅ – 0,15, TiO₂ – 1,14. Установка обеспечивает необходимую гомогенизацию базальтового расплава. Расплав проходит через фильерный узел, на выходе из калиброванных отверстий которого образуются капли. Из капель оператор формирует волокна (филаменты) и соединяет их в комплексную нить, которая после нанесения замасливателя наматывается на бобину. В данном случае комплексная нить, в соответствии с количеством калиброванных отверстий, состояла из 198 волокон (филаментов). Механические свойства базальтовых филаментов определяли

на разрывной машине фирмы Zwick / Roell по методике ГОСТ 6943.5-79 [14]
при скорости перемещения активной траверсы $V = 2$ мм / мин.

Результаты и обсуждение

В работе приведены результаты механических испытаний НБВ диаметром $11,2 \div 15,8$ мкм (табл. 1).

Таблица 1 – Механические свойства НБВ

№ бобины	d,	ϑ_d ,	σ_b ,	ϑ_{σ} ,	E,	ϑ_E ,	$\varepsilon_{пр}$,	ϑ_{ε} ,
	мкм	%	МПа	%	ГПа	%	%	%
1,1	12,3	12,0	2737	32,7	76	11,3	4,19	36,3
1,2	13,4	18,6	2933	28,4	84,2	8,6	4,01	31,2
1,3	13,6	15,6	2560	33,6	79,9	8,8	3,63	35,3
1,4	13,1	15,5	2504	27,7	73,6	10,9	3,79	29,8
1,5	13,9	9,9	2838	18,5	82,6	10,5	4,53	27,2
2,1	11,2	20,7	2666	30,3	77,4	10,9	3,81	30,2
2,2	12,3	12,8	3588	25,5	79,8	9,5	5,61	23,8
2,3	12,6	14,9	2913	26,9	77,5	10,2	4,34	26,3
2,4	12,7	13,8	3403	13,3	76,6	11,5	5,45	20,0
2,5	11,3	16,5	2977	24,8	81,4	11,9	4,2	31,4
3,1	13,2	13,6	2844	25,7	72,4	11,5	4,91	30,5
3,2	12,6	19,8	2636	34,7	66,7	16,0	5,01	36,0
3,3	12,3	17,8	2729	35,2	73,0	8,9	4,61	41,3
3,4	12,2	11,5	2545	22,6	68,3	13,6	4,21	23,8
3,5	11,9	19,3	3219	23,9	76,8	11,6	5,08	27,4
3,6	11,3	12,4	2563	23,5	66,2	10,0	4,34	26,1
4,1	14,1	19,1	3112	10,2	83,9	4,9	4,42	18,3
4,2	14,7	16,3	2719	20,2	78,4	10,1	4,07	23,1
4,3	12,7	18,9	2443	23,8	79,9	12,5	3,61	27,7
4,4	14,1	24,1	2618	35,5	79,8	14,2	3,91	32,8
4,5	13,4	18,7	2756	22,0	83,1	11,1	4,14	26,6
4,6	12,0	20,0	2491	20,8	76,3	11,8	3,75	20,2
5,1	15,8	15,3	2200	29,3	76,6	9,3	3,28	22,6
5,2	12,5	18,0	2345	22,3	75,5	8,3	3,71	27,8
5,3	14,5	17,9	2160	29,6	71,8	14,8	3,44	29,4
6,1	13,1	14,5	3141	14,4	82,2	9,0	4,88	17,2
6,2	13,6	16,2	2732	25,2	84,1	12,1	4,26	26,3
6,3	14,0	17,1	2215	27,1	75,4	10,1	3,29	27,1
6,4	12,7	18,9	2741	23,6	75,1	13,2	3,97	22,9
6,5	13,8	15,9	2950	38,0	74,1	12,7	3,98	37,3
6,6	13,1	18,3	2709	28,5	77,1	12,6	4,16	31,7
7,1	12,3	12,0	2737	32,7	76,0	11,3	4,19	36,3

Особенности распределения значений диаметров поперечного сечения НБВ

Результаты измерений диаметров волокон, представленные в таблице 1, показали, что изменчивость коэффициента вариации значений диаметров для исследованных бобин колеблется в пределах $\Delta V = (9,9 \div 24,1)\%$. Полученную совокупность усреднённых значений диаметров волокон d для каждой бобины можно описать с помощью закона Гаусса (закона нормального распределения). Графически эта зависимость представлена на рис.1 гистограммой одномодального распределения значений диаметров и кривой нормального распределения, что типично для образцов с наличием дефектов одного типа. В данном случае этот факт указывает на то, что образцы были отобраны из однородного базальтового расплава.

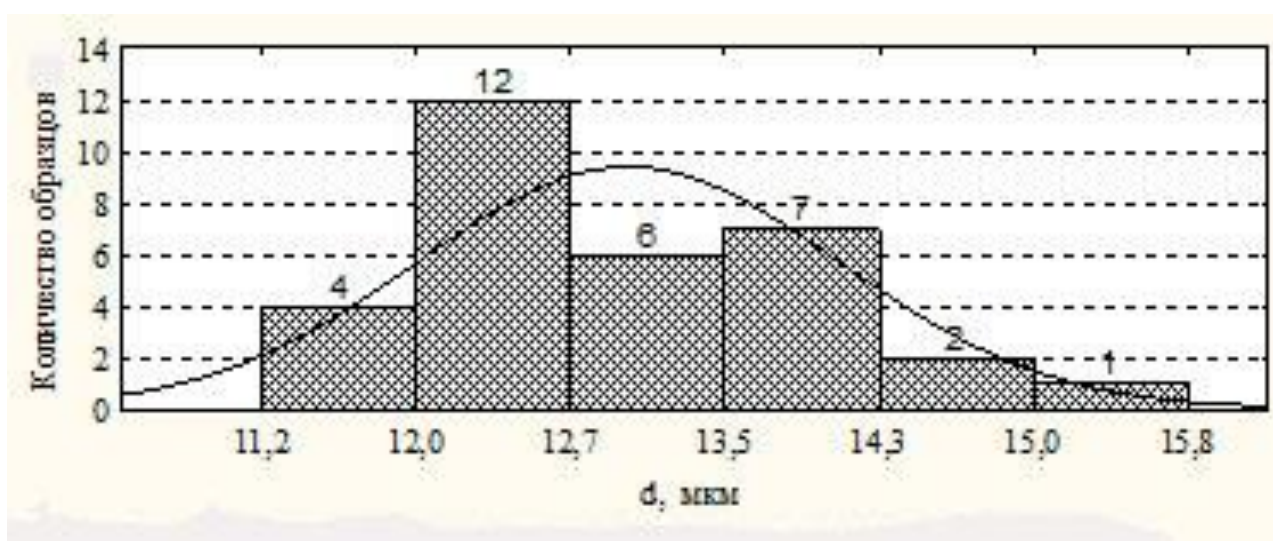


Рисунок 1 – Гистограмма и диаграмма нормального распределения значений диаметров базальтовых волокон

Особенности распределения значений прочности НБВ

Статистический анализ полученных и представленных в табл.1 значений прочности волокон показал, что их распределение аналогично распределению значений диаметров (рис.2).

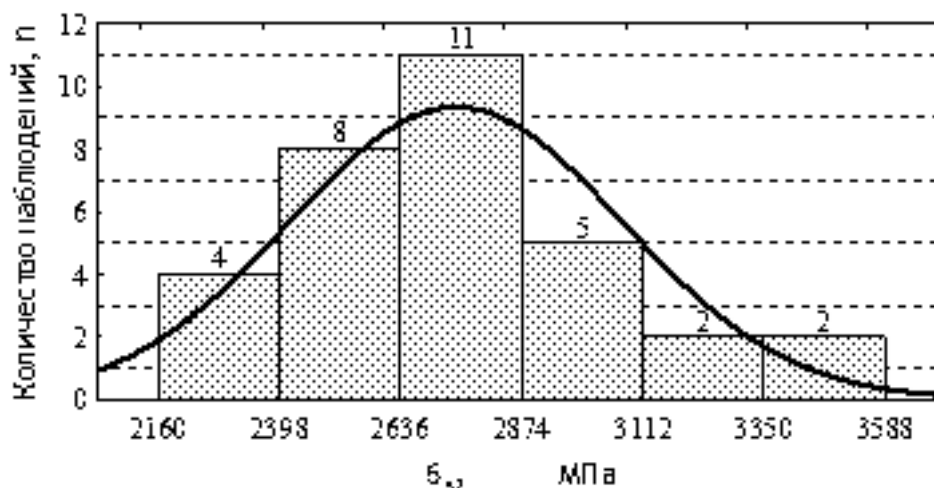


Рисунок 2 – Гистограмма и кривая нормального распределения значений предела прочности σ_b базальтового волокна

Проверка на наличие масштабной зависимости прочности НБВ от их диаметра показала фактически её отсутствие, так как коэффициент корреляции составил только $r(\sigma_b, d) = -0.2877$. Графически эта зависимость представлена на рис.3.

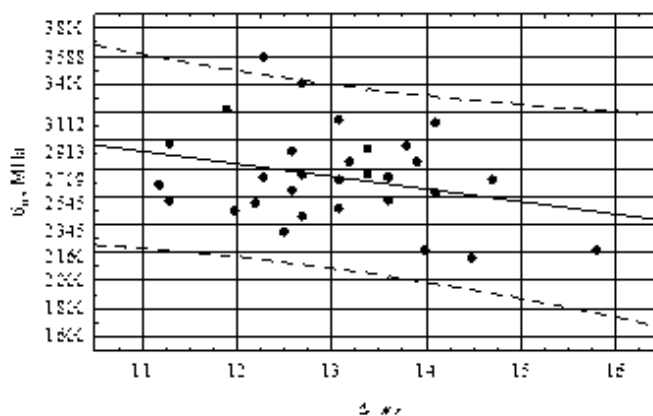


Рисунок 3 – Зависимость прочности НБВ от диаметра филамента

В аналитическом виде полученную экспериментальную масштабную зависимость в диапазоне значений можно записать в виде уравнения (1):

$$\sigma_b(d) = 3909.54 - 87.80 \cdot d \quad (1)$$

Данная зависимость позволяет предположить возможное пропорциональное изменение прочности базальтового волокна при изменении его диаметра в указанном диапазоне Δd .

Особенности распределения значений модуля упругости НБВ

В отличие от прочности, модуль упругости является более консервативной характеристикой материала. Если коэффициенты вариации значений прочности исследованных базальтовых филментов менялись в пределах $\Delta V_6 = (10,2 \div 38,0) \%$, то для модуля упругости изменения коэффициентов вариации находятся в меньших пределах: $\Delta V_E = (4,9 \div 16,0) \%$.

Статистический анализ представленных в табл.1 значений модуля упругости показал, что распределение значений модуля упругости также подчиняется закону нормального распределения (рис 4).

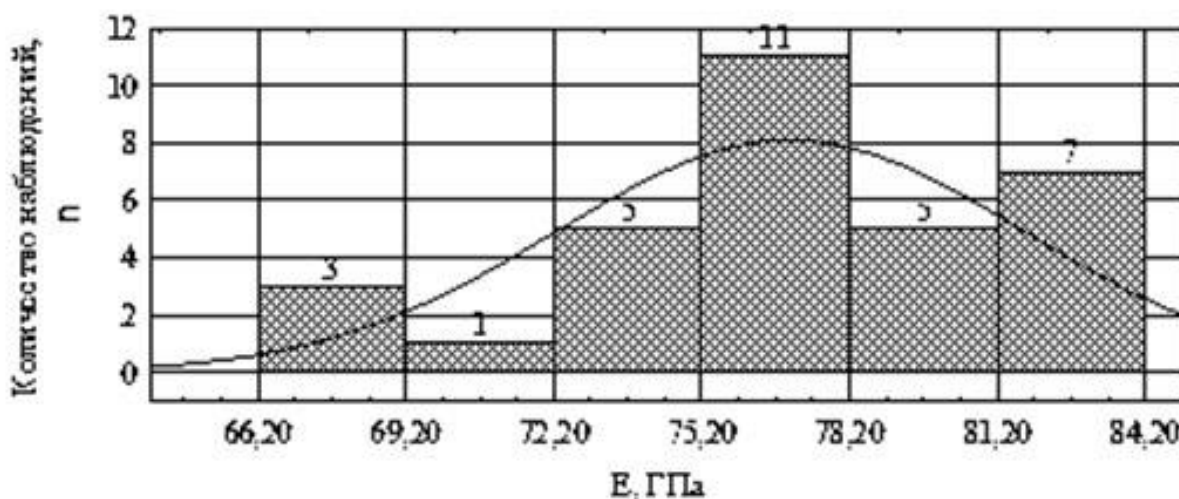


Рисунок 4 – Гистограмма нормального распределения значений модуля упругости базальтовых волокон

Масштабная зависимость модуля упругости от величины диаметра поперечного сечения НБВ

Оценка масштабной зависимости значения модуля упругости от изменения величины диаметра базальтовых волокон показала, что она практически отсутствует, так как коэффициент вариации $r(E,d) = +0.2661$ (рис.5):

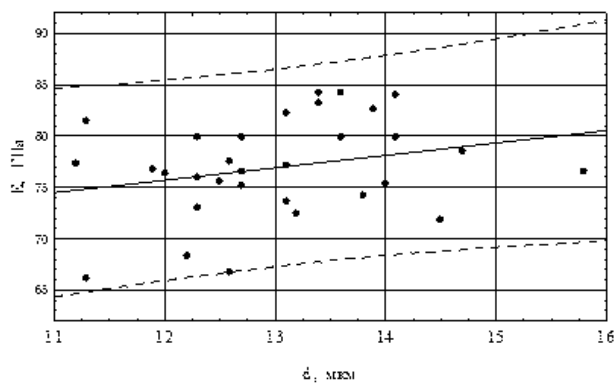


Рисунок 5 – Зависимость модуля упругости базальтовых волокон от изменения их диаметра поперечного сечения

Представленную на рис.5 графическую зависимость можно описать линейным уравнением (2):

$$E = 61.21 + 1.21 \cdot d \quad (2)$$

Данное уравнение описывает возможный вариант линейного изменения модуля упругости при изменении диаметра базальтового волокна в диапазоне $\Delta d = (10.5 \div 16.5)$ мкм.

На рис.6 представлена графическая зависимость модуля упругости базальтовых волокон от изменения прочности. В аналитическом виде она описывается уравнением (3):

$$E = 62.473 + 0.0053 \cdot \sigma \quad (3)$$

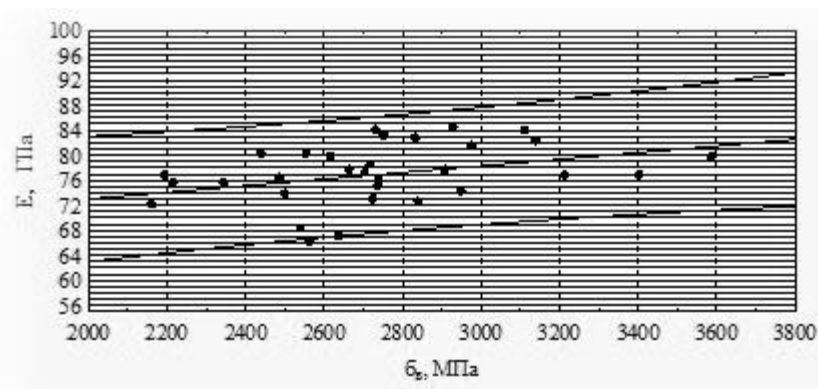


Рисунок 6 – Зависимость модуля упругости базальтовых волокон от изменения их прочности

Поскольку анализ показал, что коэффициент вариации между этими характеристиками равен $r(E, \sigma_b) = +0.3624$, то полученную линейную зависимость также необходимо рассматривать как возможный вариант для прогноза изменения модуля упругости при изменении прочности в диапазоне (2000 – 3800) МПа.

Влияние изменения величины предельной деформации на изменение модуля упругости базальтовых волокон

Представляет интерес также исследование влияния изменения величины предельной деформации на изменение модуля упругости базальтовых волокон. Поскольку диаграммы деформирования базальтовых волокон при растяжении нелинейны, то прямая зависимость модуля упругости от изменения предельной деформации практически отсутствует (рис.7): коэффициент корреляции $r(E, \epsilon_{пр}) = -0,0129$.

На рис.7 представлен графический вариант линейной зависимости модуля упругости от изменения величины предельной деформации.

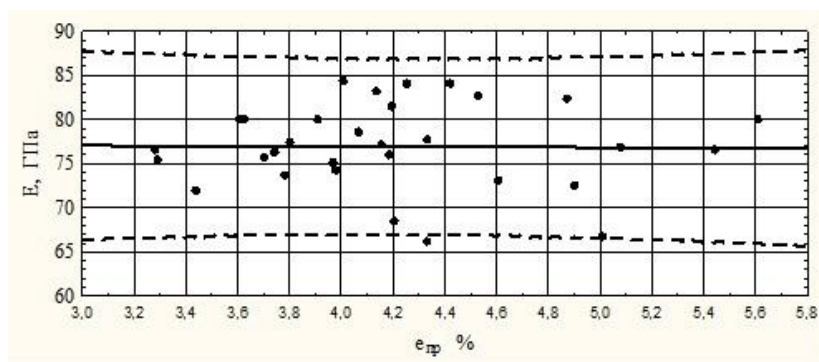


Рисунок 7 – Зависимость модуля упругости НБВ от изменения предельной деформации

Уравнение для представленной линейной зависимости указанных характеристик (4)

$$E = 77.3754 - 0.1062 \cdot e_{пр} \quad (4)$$

В данном случае представленная зависимость также описывает вероятную зависимость, поскольку коэффициент корреляции $r(E, e_{пр}) = -0.0129$.

На рисунок 8 представлена графическая зависимость другой силовой характеристики волокон (предела прочности) от изменения величины предельной деформации.

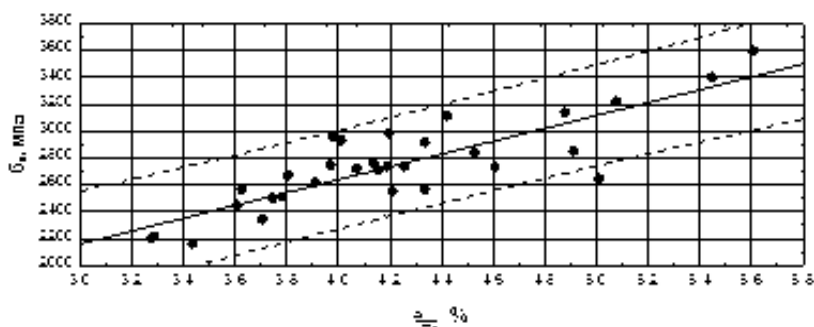


Рисунок 8 – Зависимость прочности НБВ от изменения предельной деформации

Уравнение данной прямой (5):

$$\sigma = 728.9 + 478,0 \cdot \epsilon_{\text{пр}} \quad (5)$$

В отличие от упругой характеристики начального участка нелинейной диаграммы деформирования (модуля упругости), несущая способность исследованных образцов, характеризуемая так называемым пределом прочности, сильно зависит от общей деформационной составляющей, о чем свидетельствует величина коэффициента вариации между ними: $r(E, \epsilon_{\text{пр}}) = +0,8449$.

Проведенные нами исследования показали сопоставимость НБВ по величине модуля упругости с высокомодульными стеклянными волокнами, а по пределу прочности - с волокнами из Е-стекла и со многими марками углеродных волокон на основе полиакрилонитрила типа УКН-5000, Кулон и др. [12,14].

В отличие от стеклянных и углеродных филаментов (рисунок 9, кривые 3, 4 и 5), у базальтовых филаментов четко выражена нелинейность диаграмм деформирования (рисунок 9, кривые 1 и 2).

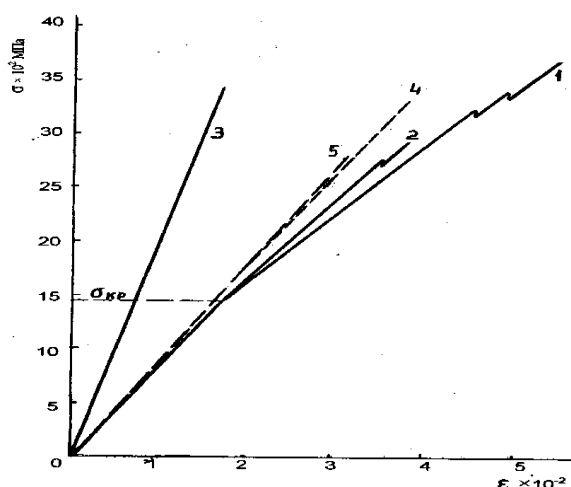


Рисунок 9 – Диаграммы деформирования непрерывных волокон:
1 - базальтовые филаменты, полученные из расплава в электропечи;

- 2 - базальтовые филаменты, полученные из расплава в газовой печи;
3 – углеродные филаменты УКН-5000; 4 и 5 – филаменты Е - стекла.

На диаграммах есть перегиб в точке, соответствующей $\sigma_{кр} = (0.4 \div 0.6) \cdot \sigma_{в}$. При нагружении выше точки перегиба наклон линейной диаграммы уменьшается и составляет ≈ 0.9 от первоначального наклона. Дальнейшее деформирование после перегиба происходило также практически линейно до нагрузок, равных $\approx 0,9\sigma_{в}$, после достижения которых происходит процесс разрушения, диаграмма деформирования которого носит пилообразный характер.

Нелинейная форма диаграмм деформирования базальтовых волокон обусловлена, вероятно, их радиальной структурной неоднородностью («оболочка – ядро»), возникновение которой объясняется особенностями химического состава и процесса охлаждения базальтовых волокон.

Горные породы, из которых получают НБВ, являются железосодержащими силикатными системами. Характерной особенностью железосодержащих силикатных систем является превышение скорости твердения и охлаждения внешних слоев по отношению к скорости твердения внутренних слоев, на что оказывают влияние оксиды железа (FeO и Fe_2O_3), так как в наружных слоях происходит поглощение инфракрасных лучей, в то время как скорость твердения и охлаждения расплавов из обычных стекол зависит, в основном, от теплоемкости и теплопроводности [15]. При определенной скорости охлаждения базальтового расплава, в нем образуются центры кристаллизации. Поскольку волокно формируется из капли базальтового расплава, обладающего высокой вязкостью и низкой теплопроводностью, то при вытяжке, т.е. при формировании филаментов происходит частичное текстурирование поверхностных слоев (оболочки) филаментов и их кристаллизация, что приводит к появлению эффекта экрана: охлаждение внутренней части (ядра) замедляется, и текстурирование в ней практически не происходит [15].

Относительно низкий модуль упругости НБВ (70 – 90 ГПа), который в 3÷4 раза меньше модуля упругости углеродных волокон, а также заметное увеличение деформации обуславливают, по всей вероятности, более низкую скорость распространения микротрещин по сравнению со скоростью распространения микротрещин в углеродных волокнах. Это приводит к замедлению процесса накапливания дефектов. Различная скорость накапливания дефектов в наружных и внутренних слоях филаментов приводит к тому, что на диаграммах деформирования базальтовых филаментов, в отличие от углеродных, фиксируется два процесса. Первый - начальный, практически упруго-линейный, когда деформации оболочки и сердцевины равны, и второй – когда в оболочке НБВ появляются поперечные микротрещины. Поэтому поверхностные слои частично перестают воспринимать нагрузку, которая затем перераспределяется между текстурированными и нетекстурированными фрагментами структуры филаментов. Вследствие меньшей аксиальной текстурированности структуры в ядре и её большей деформативности процесс перераспределения нагрузки сопровождается замедлением процесса трещинообразования, и наклон кривой деформирования уменьшается – появляется перегиб на диаграмме деформирования.

При нагрузках, близких к разрушающим, на диаграммах появляются ступеньки (рисунок 9, кривые 1 и 2), которые соответствуют началу макроразрушения из-за образования и развития на поверхности волокон поперечных трещин.

Заключение

Проведенные исследования механических свойств НБВ показали, что наличие текстурированной оболочки филаментов не является определяющим фактором при оценке влияния дефектов на механические свойства базальтовых волокон.

Выявленные линейные зависимости между механическими характеристиками и масштабные зависимости НБВ от диаметра волокон дают возможность оптимизировать технологический процесс для получения высокопрочных НБВ с прочностью свыше 4000 МПа.

СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННОЙ ЛИТЕРАТУРЫ

1. Демешкина А.К., Шваб А.А. Экспериментальное исследование механических свойств непрерывных базальтовых волокон применительно к производству композиционных материалов. Вестник Самарского государственного технического университета. Сер. Физ.-мат. науки. 2011. № 3(24). С. 185-188.

2. Рыбин В.А. Физико-химическое исследование базальтового волокна с защитными щелочностойкими покрытиями. Дисс. на соискание учёной степени канд. хим. наук. Новосибирск. 2016.

3. Скопинцев В. Д., Фирсова Т. Д., Винокуров Е. Г. Металлизированные углеродные и базальтовые ткани для экранирования электромагнитного излучения. Журнал прикладной химии. 2015. Т. 88. Вып. 12. С. 1729 – 1733.

4. Оснос С.П. О характеристиках базальтовых волокон и областях их применения. Композитный мир. - № 3. 2010. С. 71-76.

5. Таймодина А.Е., Колпакова В.П. Применение базальтовых волокнистых фильтров для охраны окружающей среды от загрязнения выбросами АО «УК ТМК». Молодой ученый, N20(310). Май, 2020 г.

6. ГОСТ 31309-2005. Межгосударственный стандарт. Материалы строительные теплоизоляционные на основе минеральных волокон. Общие технические условия. Building heat-insulating mineral fibers materials. General specifications.

7. Арзамасцев С.В. Закономерности технологии базальто - и фосфогипсополненных полимерных композиционных материалов. Дисс. на соискание учёной степени докт. техн. наук. Саратов, 2011 г.

8. Харун М., Коротеев Д.Д., Дхар П., Ждеро С., Елробо Ш. Строительная механика инженерных конструкций и сооружений. 2018. 14(5). С. 396-403.

9. Варюхин В.В. Розов Р.М., Устинова Т.П. Исследование влияния базальтовых волокон на процессы структурообразования и свойства катионообменного композита на их основе. Фундаментальные исследования. 2015.- № 2 - 21.- С.4648 – 4652.

10. Францев М.Э. Определение целесообразности использования армирующих материалов на основе базальтового волокна при создании отечественных судов из композитов. Транспортные системы. №1(7), 2018. С.15-24.

11. Далинкевич А.А., Гумаргалиева К. З., Мараховский А. В., Суханов С.С.

Современные базальтовые волокна и полимерные композиционные материалы на их основе (обзор). Конструкции из композиционных материалов. 2010. № 3. С.37-54.

12. Зимбицкий А.В., Стасюк Ю.В. Применение композиционных материалов в современном авиастроении, контроль за их состоянием в эксплуатации. Научный вестник МГТУ ГА. 2014. № 208. С.99-103.

13. ГОСТ 6943.5-79. Межгосударственный стандарт. Материалы текстильные стеклянные. Метод определения разрывного напряжения элементарной нити. Glass textile products. Method of filament rupture stress determination.

14. 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». 2014. Т.57. Вып.5. С.43-48.

15. Джигирис Д. Д., Махова М. Ф. Основы производства базальтовых волокон и изделий. Москва: Теплотехник. 2002. 413 с.

**РАЗРАБОТКА ТЕХНОЛОГИИ СОЗДАНИЯ
АРМИРУЮЩИХ СТРУКТУР УГЛЕРОД-УГЛЕРОДНЫХ
КОМПОЗИЦИОННЫХ МАТЕРИАЛОВ
МЕТОДОМ РАЗВЁРТОК НАМОТОК МОТАЛЬНЫХ ПАКОВОК**

**Панин М.И., Гареев А.Р., Карпов А.П., Корчинский Н.А.,
Радайкин Д.А., Слюсарев А.А., Ходнев А.Д.**

АО «НИИГрафит», г. Москва

MIPanin@rosatom.ru

Аннотация

В статье проведен сравнительный анализ процессов формирования армирующих тканых и намоточных структур для получения плоских армирующих компонентов углерод - углеродных композиционных материалов.

Рассмотрены пути оптимизации процессов армирования 2D и 2,5D углерод – углеродных композиционных материалов с помощью разверток намоток заданной структуры.

Обоснованы способы формирования армирующих структур композитов с помощью разверток намоток заданных структур, а также рассмотрены возможности получения толстостенных композиционных материалов одностадийным способом.

Показано, что развертки с заданной степенью замыкания намотки, выполняемые из углеродных нитей по предлагаемой технологии, позволяют варьировать области их применения. Сомкнутые намотки с большой степенью замыкания могут широко применяться в качестве армирующих компонентов самых плотноёмких композиционных материалов с высоким коэффициентом заполнения.

Ключевые слова: углерод - углеродные композиционные материалы, армирующие структуры, намотка, виток, паковка, развертка.

Введение

Способы армирования и изготовления 2D и 2,5D углерод-углеродных композиционных материалов (УУКМ) методом намотки («сухим» или «мокрым»), с последующим заполнением межфиламентарного пространства углеродной матрицей известны и применяются давно. В настоящее время они лежат в основе производств крупногабаритных цилиндрических элементов УУКМ и сводятся к обмоточным операциям формирования оболочек, имеющих ось вращения.

Теоретические положения процессов формирования мотальных паковок заданной формы и структуры намотки, приведённые в работах [1,2,3], позволяют создавать на базе намоток не только новые виды изделий композиционных материалов (фильтры, сотовые наполнители и т.д.), но и разрабатывать новые способы использования намоточных структур при производстве плоских изделий из композиционных материалов значительной толщины. Толщина намотки лимитируется только размерами оправки, на которой формируется паковка: она должна иметь начальный диаметр более чем в 20 раз превосходящий толщину формируемой паковки [4,5]. Выполнение данного условия необходимо для снятия внутренних напряжений с нитей в формируемом полотне при его развёртке на плоскость, а габариты развёрток ограничиваются возможностями мотального оборудования (способностью формировать паковки увеличенных габаритов).

Методы получения армирующих структур

Особый интерес, в данном случае, представляет метод создания многослойных и толстостенных армирующих структур конструкционных композиционных материалов путем развёртки многослойных намоток заданной структуры на плоскость. По сути, данные развёртки могут выполнять роль многослойных тканых препрегов, но формируемых более

производительным и дешевым одностадийным способом – намоткой неразрывной нити на оправку. Применение разверток намотки с использованием в послойной раскладке нитей различной структуры и сырьевого состава позволяет в широких пределах варьировать комбинации создаваемых конструкционных композитов, то есть создавать «слоёный пирог», но не отдельными слоями, а перевивкой нитей в смежных слоях намотки.

В работе [1] доказано, что только мотальные паковки сомкнутой структуры обладают самым высоким из всех текстильных структур коэффициентом заполнения объёма УУКМ волокнистым армирующим материалом, равным

$$k_3 = \frac{\pi}{4} = 0,785 .$$

Исследование прочностных характеристик различных структур намотки мотальных паковок и их разверток показывают, что они, главным образом, зависят от выбранного угла скрещивания витков и степени замыкания намотки p .

На рис. 1 показаны фотографии базовых структур намоток.

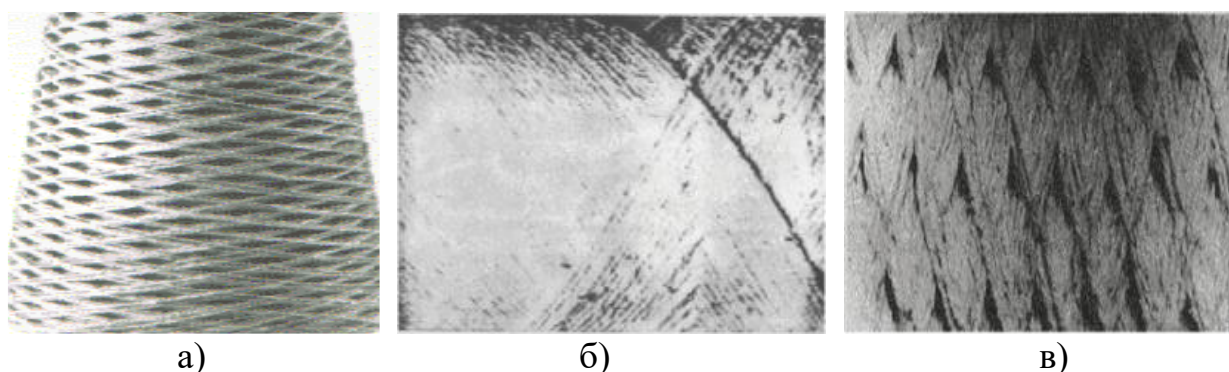


Рисунок 1. Базовые структуры намоток мотальных паковок:

а) замкнутая намотка; б) сомкнутая намотка; в) спиралевидная намотка

Все они могут иметь производные, в зависимости от выбранных и используемых на мотальном оборудовании при формировании изделия степени замыкания намотки p и угла скрещивания витков

Процессы формирования требуемых структур намотки мотальных паковок, заданной степени замыкания – p подробно изложены в работе [1], где приведена последовательность расчета величины передаточного отношения от нитераскладчика к приводу мотальной паковки для нитей любого вида и линейной плотности (условного диаметра).

Технология армирования толстостенных полимерных композиционных материалов методом развёрток намоток ограниченных линейных размеров (в зависимости от ширины раскладки и диаметра оправки) мотальных паковок не заменяет многослойные ткани, но для изготовления отдельных изделий может рассматриваться как альтернативная технологии 3D ткачества по следующим причинам.

- Заполнение углеродной матрицей межфиламентарного пространства структуры композита, армируемого сомкнутыми намотками, за счёт более уплотненного расположения филаментов выше, чем у тканых структур.
- Углеродное волокно трудно перерабатывается в ткачестве в связи с очень малым удлинением при разрыве – до 1% и ломкостью самих филаментов при изгибной или знакопеременной нагрузке. Это приводит к тому, что остаточная прочность углеродного волокна в конечном изделии может снижаться до 50% от исходной.
- В процессе формирования 3D тканей углеродные нити подвергаются многократному истирающему воздействию о направляющие рабочие органы ткацкого станка (глазки галев ремизок, бердо, и т.д.) и друг о друга, что снижает их прочностные характеристики.
- Процесс формирования тканых структур требует выполнения большого числа подготовительных операций (перемотка, сновка или аппретирование нитей), в течение которых углеродные волокна подвергаются многократному растяжению и истиранию, при которых теряется их механическая прочность.
- Если производителем ставится задача формирования прочных к разрыву по утку армирующих тканых структур, то этого можно добиться,

только выработывая ткани с натуральной кромкой на механических челночных ткацких станках (не закладной или обрезной), а не на бесчелночных «рапирных». В этом случае подготовка уточных паковок из углеродных нитей требует особого специфичного оборудования и специальных знаний по их формированию. Однако до настоящего времени такого оборудования в нашей стране не выпускается. Преимущества такого оборудования требуют соблюдения определённых условий их эксплуатации.

- Производительность ткацкого станка (с жаккардовой кареткой) значительно ниже производительности мотального оборудования, ввиду одностадийного способа формирования заготовок намоткой.

- Жаккардовое ткачество, при работе со шпулярника, требует строгого сохранения постоянства натяжения всех нитей основы, что возможно только при работе с питающих паковок увеличенных габаритов, причём одного диаметра, и идеальной настройке нитенатяжных приборов.

- При использовании зарубежных ткацких станков с рапирным механизмом прокладки утка в зеве (бесчелночное ткачество) неизбежно их обрезание у кромок тканей для формирования закладных кромок, что тоже снижает прочность к разрыву готовой ткани по утку.

- Изготовление 3D тканей из углеродных нитей возможно только на специальных «тяжёлых» ткацких станках с ЧПУ, которых машиностроительные предприятия страны пока серийно не выпускают. Импортное оборудование, применимое для формирования изделий данного направления, очень дорогое, хотя оно в малом количестве в нашей стране имеется, но для указанных целей не адаптировано и применяется [7]. К такому оборудованию относятся ткацкие станки специального назначения «ТЕХО» (Швеция).

Результаты и обсуждение

Все указанные выше аргументы позволяют обосновать эффективность применения иной, отличающейся от ткацкой, технологии армирования УУКМ сложных толстостенных структур, а именно с помощью развёрток намоток заданных структур мотальных паковок.

До сих пор исследователи текстильных структур, применяемых в качестве армирующих компонентов УУКМ, не принимали во внимание возможности формирования одним процессом - намоткой углеродных нитей на оправки p - сомкнутых структур, которые могут быть самыми различными по форме, габаритным размерам, а по прочностным свойствам не уступают тканым.

Структуры p -сомкнутых, p -замкнутых и p -спиралевидных намоток, а также их производные на полных основаниях могут отождествлять тканые переплетения, так как их такое же множество (при различных значениях степени замыкания намоток p), как и производных главных переплетений тканей (полотняного, сатинового и саржевого переплетения).

Проверка полученных положений была проведена на примере сравнительного анализа и расчета коэффициента заполнения нитями образцов ткани полотняного переплетения и развёртки двенадцатисомкнутой намотки тех же типоразмеров, полученных из углеродных нитей К6 [8]:

- а) углеродная ткань полотняного переплетения, метровой длины с шириной заправки $B_3 = 0,3$ м.
- б) намоткой углеродной нити двенадцатисомкнутой структуры, выполненную на модернизированной мотальной машине «FOSTER» (США) на специальную оправку диаметром $D_0 = 33,5$ см, и разрезанием полученной намотки вдоль образующей паковки, формируя развёртку заданных размеров, то есть намоточное, плоское (нетканое) полотно длиной 1 метр.

Заправочный расчёт ткани полотняного переплетения с заданной шириной заправки ($B_3 = 0,3$ м) показал, что поверхностная плотность ткани составляет:

$$M_1 = \frac{G}{L \cdot B_3}, \text{ (г/м}^2\text{)}, \quad (1)$$

где $B_3 = 0,3$ м - ширина тканого «препрега»;

$L = 1$ м - длина тканого «препрега»;

$\gamma = 1,75$ г/см³ - объёмная плотность углеродной нити К6;

$T = 380$ - линейной плотности углеродной нити К6 (текс.);

$G = 136,6$ г - масса образца тканого «препрега»;

$\delta = 0,06$ см - толщина ткани.

Тогда:

а) объёмная плотность тканого «препрега» составит

$$\delta_{\Gamma} = \frac{G}{B_3 \cdot L \cdot \delta} = \frac{136,6}{30 \cdot 100 \cdot 0,06} = 0,75 \text{ г/см}^3; \quad (2)$$

б) коэффициент заполнения ткани (объёмное заполнение ткани) E_v (%):

$$E_v = \frac{\delta_{\Gamma}}{\gamma_n}, \quad (3)$$

$$E_v = \frac{0,75}{1,75} = 0,43;$$

в) масса образца, сформированного развёрткой сомкнутой намотки того же объёма, составила $G_n = 211,5$ г;

г) коэффициент заполнения армирующим компонентом нетканого полотна, сформированного развёрткой сомкнутой намотки на оправку заданного размера, составляет $E_n = 0,67$, что значительно превышает значение коэффициента заполнения ткани.

Проведённые исследования показали, что полотно, полученное в виде развёртки намотки, как и ткань полотняного переплетения, имеет монолитную структуру, но коэффициент заполнения его объёма армирующим компонентом значительно выше. Данный способ армирования применим при создании цельных отдельных деталей композитов с термостойкой поверхностью.

При выборе технологии получения композиционного материала на базе развёрток намоток мотальных паковок специального назначения стоимость изготовления изделия будет минимальной. При разработке и реализации

новой технологии армирования толстостенных УУКМ методом развёрток намоток мотальных паковок специального назначения необходимо учитывать:

1. Толщину намотки базовой мотальной паковки и её структуру;
2. Технологические требования процессов, посредством которых предполагается придать развёртке намотки новую плоскостную или пространственную форму (раскрой развертки), и последовательные технологические операции до стадии получения конечного продукта;
3. Вопросы, связанные с экономией материала, выкладкой развертки на раскрой, её разметкой и далее укладкой на пропитку или в пресс-форму.
4. Особое значение при использовании развёрток в качестве «преформ» имеет толщина намотки базовой мотальной паковки, требуемой (формируемой) структуры, что следует учитывать при выборе способа пропитки и технологических параметров производства УПКМ.

Как известно [9], при развёртывании на плоскость цилиндрических тел (паковок) наружная поверхность будет сжиматься, а внутренняя растягиваться. Это явление необходимо учитывать при проектировании толщины стенок создаваемых изделий УУКМ. Для снижения влияния этого фактора на структуру армируемого развёрткой намоток композиционного материала, рекомендуется использовать известные теоретические положения «О прочностных характеристиках намотки канатов на барабан», изложенное в курсе «Грузоподъёмные машины» [10], предполагающего, что толщина стенки намотки S будет очень мала по сравнению с радиусом оправки, на которой формируется намотка, т.е. S должна быть меньше $1/20 R$, где R – радиус оправки. Данное положение следует учитывать при выборе типа мотального оборудования и его возможности формировать намотки на оправках увеличенных габаритов (большого диаметра).

Выводы

1. Технология создания 2D и 2,5D армирующих структур методом развёрток намоток мотальных паковок может успешно использоваться для получения изделий значительной толщины, при этом обеспечивается максимальное заполнение объёма композита волокнистым армирующим компонентом и углеродной матрицей, т.е. с максимальным коэффициентом заполнения.

2. Использование сомкнутых структур намоток с различной степенью замыкания, применяемых в качестве базы для получения разверток, значительно расширяет номенклатуру создаваемых изделий и области их использования.

3. Одностадийный способ формирования армирующих композиционных материалов структур при минимальном механическом воздействии на углеродные нити обеспечивает сохранение целостности волокон нити и их механическую прочность в готовом изделии.

4. Использование разверток намоток мотальных паковок при армировании композиционных материалов позволяет значительно снизить трудозатраты на их производство.

СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННОЙ ЛИТЕРАТУРЫ

1. Панин М.И. «Разработка композиционных материалов на базе мотальных паковок специального назначения». Диссертация кандидата технических наук МГТА им. А.Н. Косыгина 2012.

2. Палочкин С. В., Рудовский П. Н., Нуриев М. Н. Методы и средства контроля основных параметров текстильных паковок: монография. М. : Московский государственный текстильный университет им. А.Н. Косыгина, 2006. 240 с.

3. Рудовский П. Н., Киприна Л. Ю., Нуриев М. Н. Методика количественной оценки параметров структуры намотки // Вестник

Костромского государственного технологического университета. 2005. № 11. С. 27-30.

4. Рудовский П. Н. Анализ структуры намотки при фрикционном наматывании // Известия вузов. Технология текстильной промышленности. 1995. № 4(226). С. 56–59.

5. Рудовский П. Н. Управление сборкой пакета при случайной намотке // Melliand Textilberichte. 1997. № 3. С. 138-141

6. Панин М.И. Исследование прочностных характеристик мотальных паковок специального назначения с помощью разверто/ // Известия вузов. Технология текстильной промышленности. - 2010. - N 8 (329). – С. 40 – 44.

7. McHugh C. Fiber-reinforced composites [Electronic resource] / C. McHugh. - 2015. - Access mode: <https://ru.scribd.com/document/268004901/Fiber-reinforced-Composites-Textinfo>. (access date 22.05.2021)

8. Hull D. An introduction to composite materials / D. Hull, T.W. Clyne. - Cambridge, 1981. - 326 p.

9. Высоцкая Н.Н., Иерусалимский А.М., Невельсон Р.А., Федоренко В.А. Технические развёртки изделий из листового материала. Изд. Машиностроение 1968.272 с.

10. Грузоподъемные машины: Учебник для вузов по специальности «Подъемно-транспортные машины и оборудование»/Александров М. П., Колобов Л. Н., Лоб Н. А. — М.: Машиностроение, 1986 — 40

**ВЛИЯНИЕ СТРУКТУРЫ АРМИРОВАНИЯ,
ИЗГОТОВЛЕННОЙ МЕТОДОМ НАМОТКИ, НА
ФРИКЦИОННЫЕ СВОЙСТВА УГЛЕРОД-УГЛЕРОДНЫХ
КОМПОЗИЦИОННЫХ МАТЕРИАЛОВ**

**Панин М.И., Гареев А.Р., Корчинский Н.А.,
Слюсарев А.А., Загвоздина Л.И., Соболева Т.А.**

АО «НИИГрафит», г. Москва

MIPanin@rosatom.ru

Аннотация

Проведенный сравнительный анализ структур армирующих компонентов углеродных фрикционных материалов показал, что разработка новых структур для углеродных – углеродных композитов может быть реализована на основе сомкнутых намоток мотальных паковок увеличенных типоразмеров.

При формировании заготовок тормозных дисков намоткой углеродных нитей на опраку выбор вида структуры сомкнутой намотки должен учитывать направления вращения тормозного диска, чтобы обеспечить повышение его эксплуатационных свойств.

Обоснован выбор армирующей структуры композиционного материала из крестовых сомкнутых намоток с большим углом скрещивания витков, обеспечивающей получение фрикционного материала с высоким коэффициентом трения и заданным направлением отвода тепловых потоков из рабочей зоны.

Ключевые слова: фрикционный углеродный композит, армирующая текстильная структура, углеродная нить, намотка.

Повысить надежность и долговечность узлов трения можно за счет внедрения новых конструкционных материалов и армирующих структур.

Разработка углерод-углеродных композиционных материалов фрикционного назначения стала предметом многочисленных исследований как внутри страны, так и за рубежом. Несмотря на существенные достижения, они не соответствуют все более возрастающим критериям для материалов трибологического назначения: способности работать при высоких температурах в течение длительного времени и переменных динамических нагрузках. Таким образом, проблемы создания новых структур армирования композиционных материалов и достижения высокого качества пар трения остаются актуальными.

Проведен сравнительный анализ армирующих структур фрикционных композитов и предложен новый способ их изготовления. На основе результатов анализа технологических решений по получению углепластиков в качестве базовых армирующих структур для производства конструкционных углерод-углеродных материалов показано, как решить задачу оптимизации качественных параметров для удовлетворения предъявляемых требований. Многочисленные исследования [1,2,3,4] углеродных фрикционных материалов, применяемых для изготовления тормозных дисков, показывают, что состав и текстильная структура армирующего компонента во многом определяют свойства конечных изделий, такие как:

- коэффициент трения фрикционных пар (зависит от коэффициента заполнения);
- износостойкость и устойчивость к деформациям при переменной нагрузке (зависит от расположения и ориентации волокон «опережающей» или «отстающей» намотки);
- теплопроводность фрикционных материалов (зависит от угла скрещивания витков).

Фрикционные пары, сформированные из углерод-углеродных композиционных материалов, должны обладать особыми свойствами.

Вследствие того, что углеродные волокна имеют очень малый диаметр филамента (4-12 мкм) и большую удельную поверхность (до 2000 м²/г), создаются условия для сведения к минимуму внутренних и внешних диффузионных сопротивлений массообмену. В процессе изготовления композиционного материала необходимо обеспечить условия для глубокого проникновения пековой матрицы в пространство армирующей структуры. Интенсивность и качество этого процесса зависит от объемной доли армирующего компонента наполнителя и параметров пористости структуры. Кроме того, для достижения заданной плотности такие материалы могут быть дополнительно уплотнены, например, пиролизическим углеродом.

Описываемые композиционные материалы используются в многодисковых тормозах воздушных судов и гоночных автомобилей "Формулы-1".

Базой для формирования заготовок армирующих структур тормозных дисков высокой прочности и требуемых свойств из углеродных волокон являются иглопробивные тканые и нетканые полотна. Структура таких полотен определяется свойствами применяемых каркасных тканей и может иметь вполне определенные параметры: по виду и структуре применяемых нитей (числу филаментов), плотности тканей и коэффициентам заполнения её нитями основы и утка.

С целью увеличения количества прерывистых волокон в структуре заготовок в неё могут быть также добавлены слои из волокон или фетра для усиления связи между слоями. Основным недостатком данного способа армирования является низкий коэффициент заполнения материала армирующим углеродным компонентом, не превышающем $k_3 = 0,20$ (k_3 - объем, занимаемый волокнистым компонентом в объеме армирующей текстильной структуры композиционного материала). Фрикционная часть таких тормозных дисков содержит 10-15 об. % волокон, 65-75 об. % матрицы и 15-20 об. % остаточных пор [3]. Очевидно, что это обусловлено хаотичным расположением прерывных углеродных волокон в структуре армирующего

фрикционного материала. Всё это негативно сказывается на прочностных свойствах конечного продукта и его долговечности, что также ограничивает области применения такого материала.

Известно, что увеличение объемной доли наполнителя за счёт уменьшения связующего приводит к увеличению коэффициента трения [5].

Как установлено в работе [4], коэффициент заполнения объема формируемого тела вращения (паковки заданной формы) армирующим компонентом может задаваться величиной удельной плотности намотки γ , причем максимальное значение коэффициента заполнения $k_3 = 0,785$ обеспечивает сомкнутая структура намотки нитей, когда удельная плотность намотки нитей на цилиндрическую паковку равна $\gamma = \frac{1}{c^2}$, где c – объемная плотность нити и ее волокнистого состава, из которого она изготовлена.

Принимая во внимание все выше перечисленные требования, предъявляемые к структурам армирования фрикционных углерод-углеродных композитов, следует более подробно остановиться на возможностях применения для этих целей высокоплотных намоточных структур, которых большое множество (сомкнутые, замкнутые, спиралевидные и их производные с задаваемой степенью замыкания p). Кроме того, они могут быть «опережающими» или «отстающими», в зависимости от последовательности процесса укладки витков в слоях намотки при формировании мотальной паковки (заготовки) [6].

Особое внимание следует уделить «опережающим» и «отстающим» сомкнутым структурам намотки и их развёрткам на плоскость, показанным на рисунке 1 а) и б), на котором стрелками показана последовательность (направления) укладки витков нити при формировании «опережающей» и «отстающей» сомкнутых намоток.

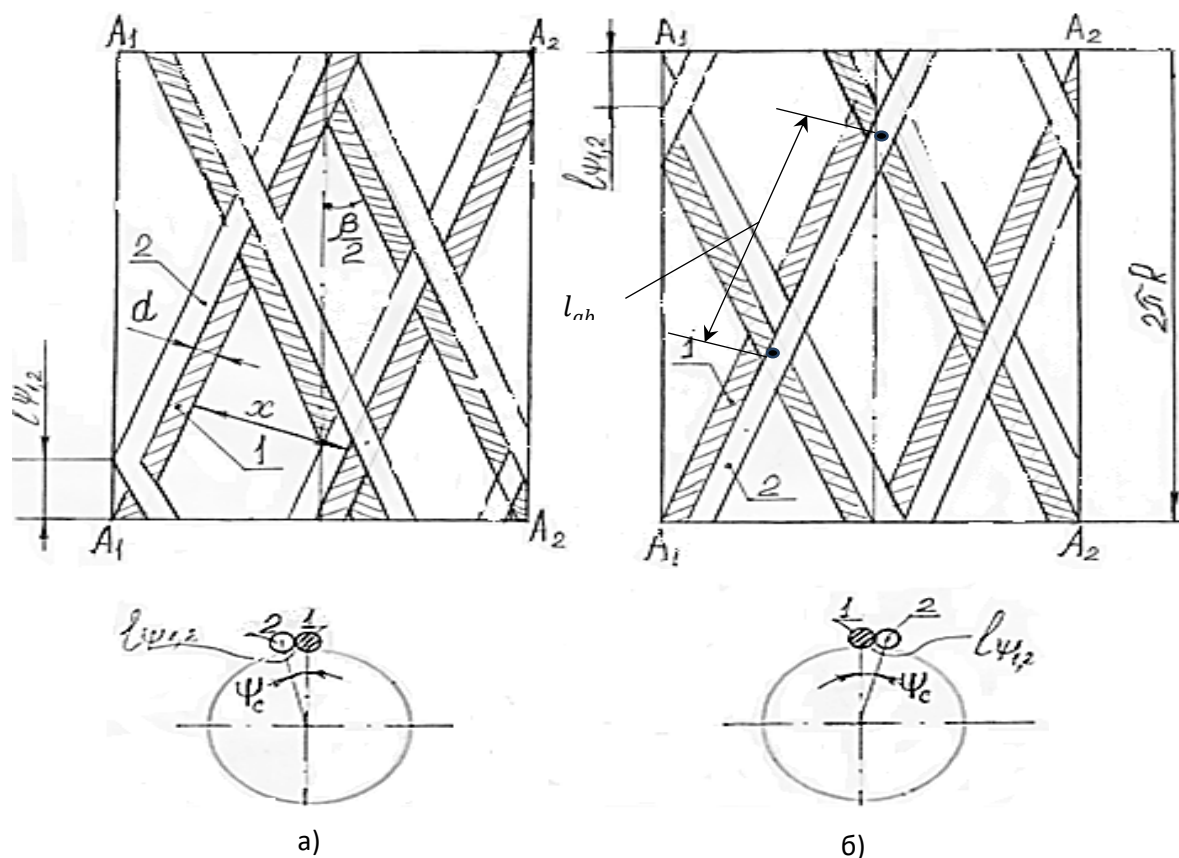


Рисунок 1. Развёртки и круговые диаграммы намоток

а) односомкнутая «отстающая» б) односомкнутая «опережающая».

На рисунке 1 введены следующие обозначения:

d – условный диаметр нити;

$\psi_{1,2}$ – угол сдвига между витками первой (заштрихован) и второй парами слоёв намотки нити на цилиндрическую оправку;

ψ_c – угол сдвига витков при формировании сомкнутой структуры намотки;

$\psi_{2,3}$ – угол сдвига между витками второй и третьей парами слоёв намотки;

$\psi_{3,1}$ – угол сдвига между витками третьей и первой парами слоёв намотки.

$l\psi_{1,2}$ – длина дуги круговой диаграммы, на которую опирается угол сдвига между витками первой и второй парами слоёв намотки;

1 и 2 – витки первой и второй пар слоёв намотки, соответственно;

A_1 и A_2 – точка выхода первого витка и точка изменения направления движения нитеводителя (размах нитеводителя), соответственно;

R – радиус намотки мотальной паковки;

β – угол скрещивания витков.

Следует отметить, что направление расположения витков в каждом слое намотки необходимо учитывать при установке конечного изделия на тормозной диск: оно должно быть ориентировано в сторону, противоположную вращению фрикционного диска, исключая срыв отдельных верхних, слабо закрепленных витков при приложенной нагрузке на диск в виде силы трения.

Рассматривая круговые диаграммы «опережающей» и «отстающей» сомкнутых намоток, легко увидеть, что если тормозной диск будет вращаться против хода часовой стрелки, то силы трения будут направлены в противоположном направлении. Поэтому более устойчивой к расслоению будет являться «опережающая» структура намотки, так как нагрузка, прилагаемая к диску, будет распределяться на витки, опирающиеся на намотанные ранее, а у «отстающих» структур будет происходить, отрыв одиночных витков (волокон) от витков всего, ранее намотанного слоя, что способствует быстрому разрушению диска.

Кроме того, структура армирующей заготовки определяется степенью замыкания намотки – P , под которой следует понимать целое число двойных ходов нитеводителя, по истечении которого витки $P+1^{\text{ой}}$ пары слоёв намотки лягут рядом с витками первой пары слоёв (при сомкнутой намотке), или на витки первой пары слоёв намотки (при замкнутой структуре).

Далее циклы движения нитеводителя будут повторяться, а нить раскладываться до полного заполнения расстояния между витками x . После этого намотка «замкнётся», и витки $p+1^{\text{ой}}$ пары слоёв намотки пойдут по виткам первой пары слоёв, витки $p+2^{\text{ой}}$ пары пойдут по виткам второй пары слоёв и т.д. Число витков намотки, по истечении которого витки $p+1^{\text{ой}}$ пары слоёв намотки пойдут по виткам первой пары слоёв, называется степенью замыкания намотки и обозначается - p . Чем выше степень замыкания намотки p , тем больше будет пересечений витков в слоях намотки и прочнее их закрепление между собой. что особенно важно для структур армирования

конструкций с известным направлением воздействия внешних сил в готовом изделии.

Особое внимание при формировании сомкнутой намоткой армирующих структур должно уделяться значению угла скрещивания витков β .

На развертках намоток рис.1 хорошо виден угол скрещивания витков β , определяющий ориентацию непрерывных углеродных волокон в армирующей структуре, а, следовательно, и в готовом изделии, что задает направление «теплоотвода» их рабочей зоны трения в толщу фрикционного материала. Очевидно, что требуемое направление ориентации непрерывных углеродных волокон в структуре армирующих намоток можно легко обеспечить в широком диапазоне, изменяя угол скрещивания витков β .

Однако, с ростом диаметра намотки угол скрещивания витков будет незначительно уменьшаться. Важность этого момента заключается в том, что в структуре намотки заготовок тормозов должно быть сохранено требуемое значение угла ориентации волокон, чтобы исключить их боковое истирание в плоскости трения фрикционного материала. Поэтому при проектировании скоростных режимов работы мотального оборудования следует выбирать такие значения переносного движения нити (скорость движения нитеводителя) относительно окружной скорости вращения паковки, при которых будет формироваться намотка с большим углом скрещивания в самом начале намотки.

Особый интерес в данном случае имеет формируемая поверхность трения, которой будет являться секущая плоскость, расположенная перпендикулярно к оси мотальной паковки (заготовки тормозных дисков). Рабочая поверхность трения в данном случае будет сформирована торцевыми срезами волокон (филаментов), более устойчивыми к истирающим воздействиям, чем боковая поверхность углеродных волокон, а, следовательно, наряду с более высоким коэффициентом трения, возрастает и механическая прочность фрикционного материала. Равномерное распределение волокон при армировании заготовок углеродными

непрерывными волокнами и заданной их ориентации, характерное для структур сомкнутых намоток, исключает образование «задигов», «прихватывания» групп волокон, обеспечивает равномерный износ фрикционного материала.

Расчёт всех требуемых параметров настройки мотального оборудования для формирования структур сомкнутых намоток, главным из которых является величина передаточного отношения от нитераскладчика к паковке, подробно изложены в работе [6].

Формирование заготовок для изготовления тормозных дисков целесообразно проводить по «сухому» способу намотки, предварительно пропитанных матрицей углеродных нитей [7].

Процесс формирования заготовок углерод-углеродных тормозных дисков намоткой является высокотехнологичным, «коротким» и дешевым. При этом он требует дальнейшего изучения и совершенствования, особенно в области формирования намоток, устойчивых к расслоению структуры при длительном воздействии на них высоких температур, давления и атмосферных осадков, т.е. необходимо проведение комплекса исследовательских работ по всему циклу формирования готовых высокопрочных изделий в виде фрикционных пар.

Выводы

1. Сравнительный анализ структуры армирующих компонентов углеродных фрикционных материалов, применяемых в промышленности, показывает, что разработка новых структур для углеродных – углеродных композитов может быть реализована на основе сомкнутых намоток мотальных паковок увеличенных типоразмеров.
2. При формировании заготовки тормозных дисков намоткой углеродных нитей на опраку выбор вида структуры сомкнутой намотки («опережающей» или «отстающей») необходимо производить с учетом

направления вращения тормозного диска, чтобы обеспечить повышение прочностных характеристик и достижение требуемых параметров, необходимых фрикционным материалам, работающим в критических условиях.

3. При использовании армирующей структуры композиционного материала из крестовых сомкнутых намоток с большим углом скрещивания витков рабочая поверхность будет состоять из равномерно распределённых торцевых срезов непрерывных углеродных волокон. Это обеспечит получение фрикционного материала с высоким коэффициентом трения и заданным направлением отвода тепловых потоков из рабочей зоны.

Список использованной литературы

1. Белый В.А., Купчинов Б.И., Михневич А.С. К вопросу о механизме трения наполненных полимеров. - сб. О природе трения твёрдых тел. Минск. «Наука и техника», 1971.
2. Александров М.П., Погосян А.К., Стакян М.Г. Исследование параметров повторно-кратковременного трения в вероятностном аспекте. - Вестник машиностроения, 1972, №5.
3. Белый А.В., Свириденок А.И., Дубровский В.С. О регулировании фрикционных свойств композиционных материалов. – ДАН СССР, 1974, т.217, №3.
4. Патент «Изготовление волокнистых заготовок тормозных дисков из композиционных материалов» Патент РФ № 218450С2. 2002.
5. Погосян А.К. Трение и износ наполненных полимерных материалов. «Наука», 1977
6. Панин М.И. Разработка композиционных материалов на базе мотальных паковок специального назначения. Дисс. канд. техн. наук МГТУ им. А.Н. Косыгина, 2012, 158с.
7. Воробей В. В., Маркин В. Б. Основы технологии и проектирования корпусов ракетных двигателей: монография. Новосибирск: Наука, 2003

Исследование физико-механических свойств покрытий системы

ZrB₂ – MoSi₂ – SiC на углеродных материалах

Синицын Д.Ю.^{1,2}, Аникин В.Н.³, Маркова, И.Ю.¹,

Вербец Д.Б.¹, Бубненко И.А.¹

¹АО «НИИГрафит», г. Москва

²НИТУ МИСиС, г. Москва

³ФГУП «ВНИИТС», г. Москва

DYSinitsyn@rosatom.ru

Аннотация

Для защиты углеродных материалов от окисления в работе рассмотрены покрытия следующих составов, масс. %: (1) – 40 ZrB₂ + 40 MoSi₂ + 20 SiC (ZSM25); (2) – 45 ZrB₂ + 35MoSi₂ + 20 SiC (ZSM35); (3) – 50 ZrB₂ + 30 MoSi₂ + 20 SiC (ZSM30); (4) – 55 ZrB₂ + 25 MoSi₂ + 20 SiC (ZSM25); (5) – 60 ZrB₂ + 20 MoSi₂ + 20 SiC (ZSM20) (3) – 70 ZrB₂ + 10 MoSi₂ + 20 SiC (ZSM10) (3) – 80 ZrB₂ + 20 SiC (ZS20). Для всех образцов использовали подслои Si+25 масс. % BN (Si25BN)).

Установлено, что оптимальным комплексом свойств обладают ZSM25 – ZSM10. Также установлено, что основную роль в защите от окисления играет покрытие, а тугоплавкая фаза SiC – в повышении прочности на изгиб и твёрдости матрицы углеродного материала.

Ключевые слова: воздушно-капельные покрытия, углеродный материал (УМ), жаростойкость.

ВВЕДЕНИЕ

В настоящее время одной из наиболее актуальных задач авиационной отрасли является создание защиты сильнонагруженных летательных аппаратов, работающих одновременно в условиях износа и воздействия

коррозионно-активных сред. Кроме того, с каждым годом, благодаря развитию инженерной мысли, создаются авиационные двигатели нового поколения со всё возрастающими эксплуатационными и экономическими показателями для работы в окислительной атмосфере при 2000°C и выше.

Поэтому на смену использовавшимся ранее жаростойким сплавам, оксидной керамике в чистом виде и материалам класса C–SiC, которые способны работать при температурах не выше 1650°C [1 – 6], приходят монокристаллическая ультравысокотемпературная керамика (УВТК) и различные углеродные материалы (УМ).

Интерес к УВТК обусловлен, прежде всего, высокими температурами плавления неоксидной керамики (но это лишь одно из требований) и высокими показателями теплопроводности и прочности. Также немаловажным требованием к современным материалам является наличие высоких удельных (главным образом прочностных) характеристик.

Именно высокими удельными характеристиками, которые способны повышаться с ростом температуры, обладают УМ.

При всех своих достоинствах УМ активно окисляются кислородом выше 400 С [7 – 10]. Поэтому необходимо наносить защитное покрытие, которое должно обладать высокой теплопроводностью, коэффициентом линейного термического расширения (КТЛР) близким к КТЛР основы, высокой прочностью и трещиностойкостью. Образование стекловидных высоковязких пленок может дополнительно повысить жаростойкость за счет залечивания трещин и отражения теплового потока.

Часто используемые покрытия на основе ZrB_2 , имеющие высокую термостойкость в интервале сверхвысоких температур (выше 1800°C) обладают недостаточной окислительной стойкостью [11, 12] и для повышения их жаростойкости необходимо модифицирование карбидом кремния и силицидами металлов [13 – 18]. В [19] авторы установили, что большая часть ZrB_2 переходит в диоксид циркония уже при 600 – 700°C в результате окисления. При более высоких температурах диоксид циркония

начинает взаимодействовать с образующимся при 1200°C оксидом кремния и растворяться в нем с образованием тугоплавкого $ZrSiO_4$. Выше 1800°C начинается обратный процесс - выпадение ZrO_2 из $ZrSiO_4$, рост зерен диоксида циркония и их срастание друг с другом с образованием каркаса. Таким образом, механизм растворения-осаждения ZrO_2 в SiO_2 является одним из основных при работе покрытия в условиях воздействия высокоэнтальпийных потоков наряду с образованием тугоплавких стекловидных пленок.

Большое распространение получили целостные керамические материалы системы ZrB_2 - $MoSi_2$ - SiC , где дисилицид молибдена и карбид кремния взаимно измельчают структуру и препятствуют продвижению трещин, что позволяет улучшить физико-механические свойства и стойкость к окислению [20]. При этом в работе [21] отмечается необходимость использования именно покрытий указанной системы и аналогичных ей, а не целостной керамики. Это может быть объяснено как минимум низкой стоимостью нанесения покрытия и низкой плотностью конечного материала (плотность исходного углеродного материала составляет 1,22 г/см³, а силицированного – не более 1,60 г/см³), что в 3 раза ниже, чем для целостной УВТК.

Также стоит отметить работу [22], где авторы использовали смесь $MoSi_2$ с 20 об. % ZrB_2 – SiC , что позволило получить прочность на изгиб 279 ± 20 МПа благодаря измельчению структуры и торможению трещин межзерненными границами SiC . В работе [23] высокую стойкость к окислению показал образец с 5 масс. % $MoSi_2$, по сравнению с обычной керамикой ZrB_2 - SiC . Авторы связывают это с большей долей кремнийсодержащих фаз; кроме того, для образца наблюдали измельчение зёрненной структуры.

Опираясь на результаты, представленные в [20 – 23], было решено рассмотреть покрытия системы ZrB_2 – SiC – $MoSi_2$ с различным соотношением ZrB_2 и $MoSi_2$, как наиболее перспективные для защиты УКМ

от окисления в виду синергетического эффекта SiC и MoSi₂ для повышения физико-механических свойств.

ОБЪЕКТЫ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

В работе рассмотрены образцы углеродного материала с покрытиями следующих составов, масс. %: (1) 40 ZrB₂ + 40 MoSi₂ + 20 SiC (ZSM25); (2) 45 ZrB₂ + 35MoSi₂ + 20 SiC (ZSM35); (3) 50 ZrB₂ + 30 MoSi₂ + 20 SiC (ZSM30); (4) 55 ZrB₂ + 25 MoSi₂ + 20 SiC (ZSM25); (5) 60 ZrB₂ + 20 MoSi₂ + 20 SiC (ZSM20) (6) 70 ZrB₂ + 10 MoSi₂ + 20 SiC (ZSM10); (7) 80 ZrB₂ + 20 SiC (ZS20). Для всех образцов использовали подслои Si+25 масс.% BN (Si25BN)).

Процесс нанесения покрытий проводили в несколько этапов. На первом проводили изготовление суспензии на основе целлюлозного связующего. Далее покрытые образцы помещали в горячий пресс «Кляйн» (Германия) и подвергали термической обработке в аргоне с предварительным вакуумированием по следующему режиму: подъём температуры до 1450°C со скоростью 30 – 50°/мин с выдержкой при данной температуре, затем повторный подъём температуры до 1850 – 1900°C. Далее полученные образцы силицировали при 1850°C в электровакуумной печи (ЭВП) с выдержкой 15 минут, суммарное время процесса 1,5 ч.

Для определения количественно химического состава образцов УМ с покрытиями ZSM40 – ZS20 после силицирования, прежде всего доли SiC, использовали гравиметрический метод. Для этого предварительно механически очищенный от излишков кремния образец с покрытием измельчали до порошкообразного состояния - до фракции (-100) мкм, полученную пробу массой не менее 2 – 3 г использовали для анализа. Для этого навеску помещали в тугоплавкий алундовый тигель в печь типа СНОЛ и подвергали термообработке при температуре 900°C не менее 2 – 3ч.

Испытания на изгиб проводили по трёхточечной схеме по методике согласно ГОСТ 18228-94 на образцах размером 30·12·6 мм.

Ударную вязкость определяли на образцах с поперечным сечением 10·10 мм и длиной 55 мм перпендикулярно слоям УМ по ГОСТ 9454-78 с V-образным надрезом глубиной 2 мм и радиусом скругления 0,25 мм у вершины согласно схеме, приведённой на рисунке 1.

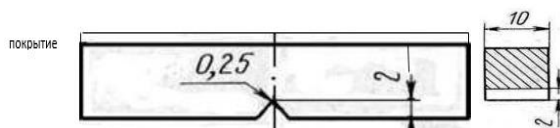


Рисунок 1 – Геометрия надреза (а) и поперечное сечение (б) образцов для испытания на ударную вязкость

Определение твёрдости исходных образцов УМ и образцов с покрытиями составов ZSM40 – ZS20 определяли с помощью метода Роквелла на твердомере Zwick ZHR 4150 LK, проводя по 10 измерений для основы и для каждого из образцов с соответствующими покрытиями.

Оценочные испытания по воздействию высокоэнтальпийного потока на образцы проводили на плазматроне «Мультиплаз 2500-м» в режиме косвенной дуги (между катодом и анодом-соплом) под углом 45° на расстоянии 10 см от сопла до образцов в течение 20 с. Измеряли по 5 точек на каждый состав и определяли изменение массы, нормированное на площадь поверхности образца (мг/мм²).

Испытания на длительную жаростойкость проводили на единичных образцах составов (ZSM25) – (ZSM10) в высокотемпературной печи в среде стоячего воздуха при 1100 – 1500°C со скоростью подъёма температуры 10 °/мин с выдержкой при данной температуре 1 ч.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Результаты изменения массы (привес) после силицирования и плотность силицированных образцов с покрытиями представлены в таблице 1.

Таблица 1 – Привесы и плотность силицированных образцов с покрытиями составов ZSM40 – ZS

Состав	Масса до силицирования, г	Масса после силицирования, г	Привес, %	Плотность, г/см ³
ZSM40	20,3	24,4	20,2	1,27
ZSM35	19,4	28,2	27,2	1,54
ZSM30	20,3	29,7	46,3	1,55
ZSM25	23,3	35,1	50,6	1,60
ZSM20	25,0	36,6	46,4	1,55
ZSM10	25,2	36,4	45,6	1,54
ZS20	24,7	36,5	47,8	1,57

Наиболее высокими привесами характеризуются образцы с покрытиями составов ZSM30 – ZS20, а наиболее высокой плотностью – ZSM25 (1,60 г/см³) и ZS. Наиболее высокий привес и плотность говорят о большей доле, образовавшейся после силицирования карбидной фазы (табл. 2).

Таблица 2 – Химический состав силицированных образцов с покрытиями составов ZSM40 – ZS20, определённый гравиметрическим методом

Образец	Содержание, массовых долей, %			
	C	Si	SiO ₂	SiC
УМ + ZSM40	83,84	3,72	1,10	11,34
УМ + ZSM35	62,02	12,11	0,94	24,93
УМ + ZSM30	63,87	9,91	0,72	25,50
УМ + ZSM25	60,74	11,57	0,33	27,36
УМ + ZSM20	62,67	11,51	0,63	25,19
УМ + ZSM10	63,97	11,16	0,36	24,51

УМ + ZS20	64,26	9,47	0,63	25,64
-----------	-------	------	------	-------

Определение физико-механических свойств образцов с покрытиями

Определение прочности на изгиб по трёхточечной схеме

На рис. 1 представлены результаты измерения прочности на изгиб силицированных образцов. Значение прочности постепенно повышается от состава ZSM40 до ZSM25, достигая максимума, затем незначительно снижается для ZSM20 и резко падает для ZSM10.

С уменьшением соотношения $\text{MoSi}_2/\text{ZrB}_2$ происходит увеличение прочности на изгиб, что коррелирует с долей SiC в материале (таблица 2), которая в свою очередь коррелирует с привесом и плотностью (таблица 1). По-видимому, существует оптимальное содержание MoSi_2 , при котором образец имеет относительно высокий показатель прочности и при этом имеет достаточный запас пластичности.

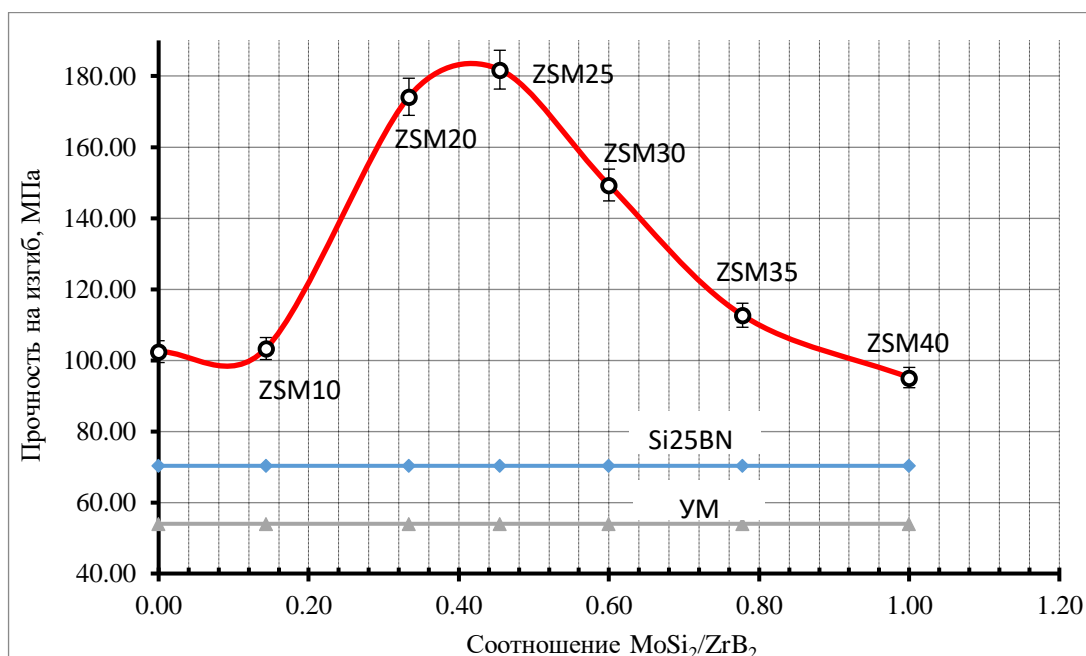


Рисунок 1 – Зависимость изменения прочности на изгиб от соотношения $\text{MoSi}_2/\text{ZrB}_2$

Также из полученных результатов следует, что нанесение покрытия в среднем увеличивает прочность на изгиб в 1,3 раза, а дополнительное силицирование – приблизительно в 2 раза для ZSM40 и в 3,4 раза для ZSM25.

Определение ударной вязкости

Результаты измерения ударной вязкости представлены на рисунке 2. Наибольшей ударной вязкостью обладают образцы с приблизительно одинаковым содержанием ZrB_2 и $MoSi_2$ (5,9 и 2,9 Дж/см²), при увеличении содержания ZrB_2 в покрытии наблюдается монотонное снижение ударной вязкости с минимумом для состава ZS20. Это объясняется тем, что ZSM40 и ZSM35 содержат меньше SiC и имеют благодаря этому запас пластичности. Стоит заметить, что близкими к усреднённым для данного массива значениями (среднее 2,2 Дж/см²) обладают составы ZSM25 и ZSM20 (1,6 Дж/см²), которые имеют одни из наилучших показателей твёрдости и прочности на изгиб.

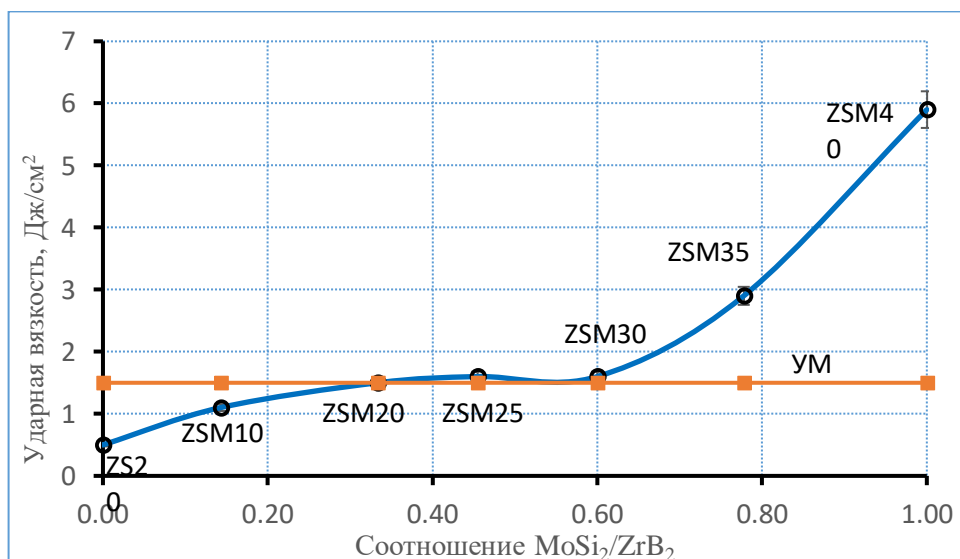


Рисунок 2 – Зависимость ударной вязкости образцов с покрытиями от соотношения $MoSi_2/ZrB_2$

Начиная с ZSM10 и, особенно, ZS20, материал разрушается хрупко.

Определение твёрдости

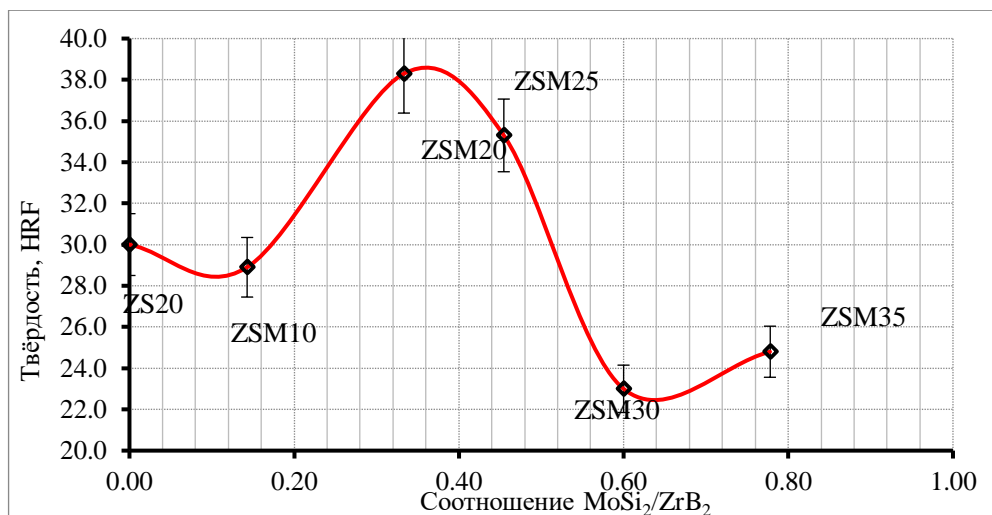


Рисунок 3 – Зависимость твёрдости образцов с покрытиями от соотношения $\text{MoSi}_2/\text{ZrB}_2$ (шкала HRF)

Как и в случае прочности на изгиб, наблюдается увеличение твёрдости с ростом доли диборида циркония от 40 (ZSM40) до 60 масс.% (при соответствующем уменьшении доли MoSi_2 от 40 до 25–20 масс. %) и увеличением доли SiC в материале. Это объясняется тем, что карбидная сетка в ZSM25 и ZSM20, придающая прочность и жесткость материалу, принимает на себя нагрузку при вдавливании; в составах ZSM10 и ZS20 имеются мелкие карбидные включения, охрупчивающие материал.

Испытания на кратковременную и длительную жаростойкость

Из полученных результатов следует, что наиболее высокими показателями жаростойкости обладают силицированные образцы с покрытиями составов

ZSM25 – ZSM10, наименьшее изменение массы характерно для ZSM10 (0,078 %) и ZSM20 (0,0842 %) (Таблица 3).

Таблица 3 – Изменение массы образцов с покрытиями после испытаний на жаростойкость

Состав	Масса до испытания, г	Масса после испытания, г	Относительное изменение массы, $\frac{\Delta m}{m}$, %	Изменение массы, $\frac{\Delta m}{s}$, мг/мм ²
ZSM40	1,2275	1,2251	0,1926	0,0212
ZSM35	1,4538	1,4519	0,1353	0,0196
ZSM30	1,3943	1,3927	0,1111	0,0148
ZSM25	1,4556	1,4544	0,0871	0,0114
ZSM20	1,4543	1,4531	0,0842	0,0108
ZSM10	1,4351	1,4340	0,0780	0,0104
ZS20	1,2989	1,2977	0,0914	0,0122
УМ	1,3984	1,3919	0,461	0,0652

Зависимость жаростойкости от состава описывается кривой, близкой к параболической (для полинома второй степени $R^2 = 0,9619$, для полинома шестой степени $R^2 = 1$) со значительным уменьшением значений убыли массы от состава ZSM40 (самый большой унос массы) до ZSM20 (и небольшим приростом для ZS20).

В составах ZSM35 и ZSM40 показатели изменения массы значительно выше, так как образуется слишком много стекла, которое может сдвигаться набегающим потоком.

Стойкость к окислению по сравнению с исходным УМ повышена в 5 раз.

Также проведены испытания на длительную жаростойкость образцов с покрытиями составов ZSM25, ZSM20 и ZSM10, как показавших наилучший комплекс физико-механических характеристик и наименьшие показатели по убыли массы при испытаниях на кратковременную жаростойкость. Опыты были проведены в высокотемпературной печи в среде стоячего воздуха при температурах 1100, 1200, 1300, 1400 и 1500°C с выдержкой 1ч при температуре испытания, образцы нагревали вместе с печью (неизотермический нагрев) со скоростью подъема температуры 10°/мин.

Были построены кривые окисления и определены скорости потери массы (рис. 4).

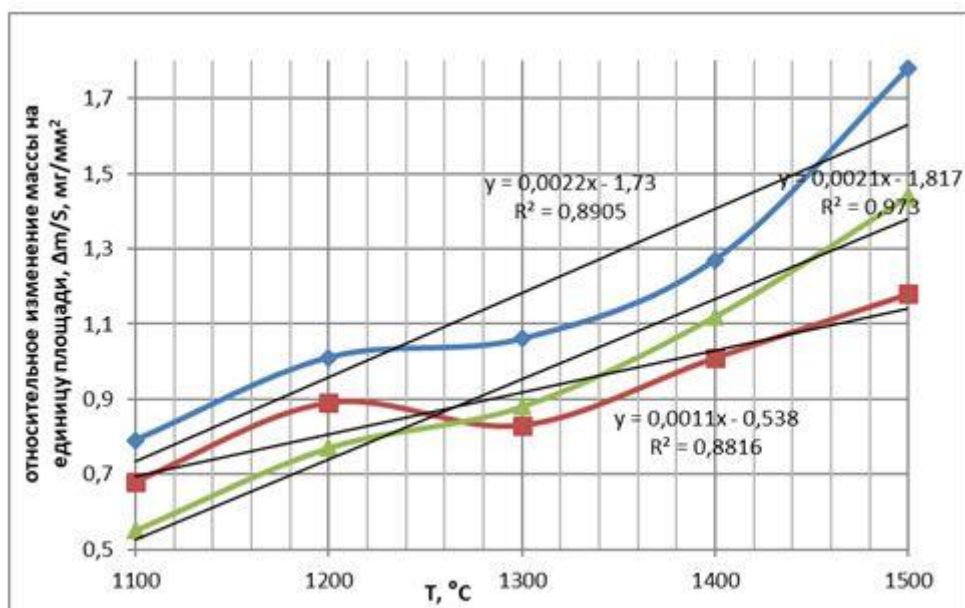


Рисунок 4 – Спрявление кривых зависимости относительного изменения массы на единицу площади от температуры

Как можно заметить, наименьшими показателями относительного изменения массы характеризуется образец с покрытием состава ZSM10, при этом значение нормированного на площадь показателя изменения массы $\Delta m/S$, (мг/мм²) наименьший у состава ZSM20. Температурно-временные зависимости близки к линейным зависимостям. Расчётные скорости

окисления ($v_{ок} = \text{tg}$ угла наклона кривой) составили 0,0022, 0,0011 и 0,0021 мг/мм² для ZSM25, ZSM20 и ZSM10, соответственно.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Достигнуто увеличение прочности на изгиб образцов углеродного материала в 1,3 раза за счёт получения более плотного и прочного покрытия, нанесенного воздушно-капельным методом с последующим горячим прессованием. Дополнительное силицирование материала увеличивает прочность в 2 – 3,5 раза.

Выяснено, что оптимальными показателями прочности на трёхточечный изгиб, твёрдости и ударной вязкости обладают силицированные образцы с покрытиями с соотношением $\text{MoSi}_2/\text{ZrB}_2 = 0,45 - 0,14$ (составы ZSM25 – ZSM10), при этом для ZSM20 удалось повысить ударную вязкость более, чем в 2 раза (3,5 против 1,5 Дж/см²).

По результатам оценочных испытаний на жаростойкость выяснено, что покрытия ZrB_2 (55 – 70) масс.% + MoSi_2 (10 – 25) масс.% + 20 масс.% SiC успешно защищают материал подложки от окисления при воздействии на покрытие высокоэнтальпийного потока длительное время при 1500°C и кратковременно при температуре выше 2000°C.

По результатам долговременных испытаний на жаростойкость в течение 1ч при 1100 – 1500°C в среде стоячего воздуха выяснено, что наилучшим показателем жаростойкости обладает покрытие ZSM20. Также установлено, что основную роль в защите от окисления играет покрытие, а тугоплавкая фаза SiC – в повышении прочности на изгиб и твёрдости матрицы углеродного материала.

Список использованной литературы

1 Опека М.М. Oxidation-based materials selection for 2000 °C+hypersonic aerosurfaces: Theoretical considerations and historical experience / Опека М.М.,

Talmy I.G., Zaykoski J.A. [et.al.] // Journal of Material Science. – 2004. – Vol. 39. – P. 5887 – 5904.

2. Каблов Е.Н. Перспективные высокотемпературные керамические композиционные материалы / Е.Н. Каблов, Д.В. Гращенков, Н.В. Исаева и др. // Российский химический журнал. – 2010. – № 1. – С. 20 – 24.

3. Лебедева Ю.Е. Защитные высокотемпературные покрытия для композиционных материалов на основе SiC / Н.В. Попович, Л.А. Орлова и др. // Труды ВИАМ. – 2013. – № 2.

4. Солнцев С.С. Керамические покрытия для защиты высокопрочной стали при термической обработке / В.А. Розененкова, Н.А. Миронова и др. // Авиационные материалы и технологии. – 2011. – №4. – С. 3 – 8.

5. Каблов Е.Н. Высокотемпературные конструкционные композиционные материалы на основе стекла и керамики для перспективных изделий авиационной техники / Д.В. Гращенков, Н.В. Исаева и др. // Стекло и керамика. – 2012. – № 4. – С. 7 – 11.

6. Симоненко Е.П. Функционально градиентный композиционный материал SiC/(ZrO₂–HfO₂–Y₂O₃), полученный с применением золь-гель метода / Н.П. Симоненко, В.Г. Севастьянов и др. // Композиты и наноструктуры. 2011. Т. 4. С. 52–64.

7. Zhang, M. Effect of vacuum thermal cyclic exposures on the carbon/carbon composites / M. Zhang, K. Li, X. Shi [et al.] // Vacuum. – 2015. – Vol. 122, № A. - P. 236-242.

8. Zmij, V. Complex protective coatings for graphite and carbon-carbon composite materials / V. Zmij, S. Rudenkyi // Materials Sciences and Applications. - 2015. - Vol. 6, № 1. - P. 879-888.

9. Xue, Li-Zhen. Flexural fatigue behavior of 2D crossply carbon/carbon composites at room temperature / Li-Zhen Xue, Ke-Zhi Lin, Yan Jia [et al.] // Mater. Sci. & Eng. - 2015. - Vol. 634, № A. — P. 209-214.

10. Chen, Wang. Numerical analyses of ablative behavior of C/C composite materials international / Wang Chen // J. Heat and Mass Transfer. - 2016. - Vol. 206 - P. 2832-2852.

11. Прямилова Е.Н. Термохимическая стойкость керамики на основе боридов циркония и гафния / Прямилова Е.Н., Пойлов В.З., Лямин Ю.Б. // Вестник ПНИПУ. Сер.: Химическая технология и биотехнология. – 2014. – №4. – С. 55–67.

12. Fahrenholtz W.G. Ultra-High Temperature Ceramics: Materials for Extreme Environment Applications / Fahrenholtz W.G., Wuchina E.J., Lee W.E. [et. al.] // The American Ceramic Society. – 2014. – P. 441.

13. Justin J., Jankowiak A. Ultra high temperature ceramics: densification, properties and thermal stability // Handbook of advanced ceramics. – 2011. – V. 3. – № 1.

14. О. Ли. Исследование окислительно-защитных покрытий для углерод-углеродных композитов / О. Ли, Ц.Фу, Ц. Хуан [и др.] // Научно-исследовательский центр C/C композитов, лаборатория сверхвысоких температур композитов, Северо-Западный политехнический университет. – 2005. – № 1.

15. О.Ю. Сорокин. Керамические композиционные материалы с высокой окислительной стойкостью для перспективных летательных аппаратов / О.Ю. Сорокин, Д.В. Гращенков, С.С. Солнцев [и др.] // Труды ВИАМ/ ФГУП ВНИИ авиационных материалов. – 2014. – № 6.

16. Effect of SiC Content on the Ablation and Oxidation Behavior of ZrB₂-Based Ultra High Temperature Ceramic Composites / P. Hu, K. Gui, Y. Yang e.a. // Materials. – 2013. – V. 6. – № 1.

17. Pat. 2006284352 A1 US. High temperature oxidation resistant material for spacecraft, hot structure part, spacecraft, and method for producing high temperature oxidation resistant material for spacecraft / Oguri Kazuyuki, Sekigawa Takahiro // 27.12.06.

18. Loing Liu. The ZrO_2 formation in ZrB_2/SiC composite irradiated by laser / Loing Liu, Zhuang Ma, Zhenyu Yan [et.al.] // *Materials*. – 2015. – V. 8. – P. 8745 – 8750.

19 Eakins E. Toward oxidation resistant ZrB_2-SiC ultra high temperature ceramics / Eakins E.; Jayaseelan, D.D.; Lee, W.E [et.al.] // *Metall. Mater. Trans. A*. – 2011. – V. 42. – P. 878–887.

20. Яцюк И.В. Получение методом СВС перспективных керамических материалов на основе боридов, силицидов циркония и карбида кремния: дис...канд. техн. наук. – М., 2018. – 180 с.

21. Лифанов И.П. Разработка жаростойких покрытий на основе системы $ZrSi_2-MoSi_2-ZrB_2$ для обеспечения работоспособности жаропрочных углеродсодержащих материалов в скоростных высокоэнтальпийных потоках: дис.канд. техн. наук. – М., 2019. – 175 с.

22. Rujie He. Mechanical and electrical properties of $MoSi_2$ -based ceramics with various $ZrB_2 - 20$ vol. % SiC as additives for ultra-high temperature heating element / Rujie He, Tong Zongwei, Zhang Keqiang e.a. // *Ceramics International*. – 2017. – V. 44. – P. XXX – XXX.

23. И.В. Яцюк. Кинетика и механизм окисления высокотемпературного окисления керамических материалов в системе $ZrB_2 - SiC - MoSi_2$ / И.В. Яцюк, А.Ю., Потанин, С.И. Рупасов и др. // *Изв. вузов. Цветная металлургия* – 2017. – №6, стр. 17 – 21.

**ВЫЯВЛЕНИЕ ОПТИМАЛЬНЫХ ТЕХНОЛОГИЧЕСКИХ
ПАРАМЕТРОВ ИЗГОТОВЛЕНИЯ ТОНКОСТЕННОГО
УГЛЕПЛАСТИКА СЛОЖНОЙ ФОРМЫ**

Шаталин А.А., Будник Д.А., Гончарова Н.Н.,

Находнова А.В., Самойлов В.М.

АО «НИИГрафит», г. Москва

NNiGoncharova@yandex.ru

В последние годы активно ведется поиск новых технологических решений в области разработки новых конструкционных материалов для нужд авиационной, ракетно-космической и других отраслей с целью уменьшения массово - габаритных параметров элементов конструкций с сохранением или улучшением их физических и физико-механических характеристик. Одним из таких технологических решений является применение новых тонкостенных углерод-углеродных композиционных материалов (УУКМ) вместо традиционных металлических материалов [1]. Тонкостенные УУКМ могут быть применены в качестве теплорассеивающих пластин элементов систем охлаждения, используемых в авиационной и ракетно-космической технике. Основой для получения тонкостенных углерод-углеродных теплорассеивающих пластин являются тонкостенные непрерывно армированные профилированные углепластики, физические и физико-химические характеристики которых напрямую зависят от их плотности [2]. Для достижения высоких значений плотности тонкостенных непрерывно армированных профилированных углепластиков крайне важно установить оптимальные технологические параметры их изготовления [3].

Цель работы – определение оптимальных технологических параметров изготовления тонкостенного углепластика сложной формы: время

предварительной выдержки при температуре и удельное давление прессования.

Образцы изготавливались из углеродной ткани полотняного плетения ЗК-1000-200 и фенолформальдегидной смолы новолачного типа (содержание ткани в отпрессованном композите – 70 масс. %) в виде профилированных пластин длиной (210 ± 5) мм, шириной (130 ± 3) мм и толщиной ($1\pm 0,1$) мм методом компрессионного прессования в обогреваемой пресс-форме. Для изготовления образцов был выбран метод компрессионного прессования. Данный метод активно используется при формовании изделий из реактопластов новолачного и резольного типа, отверждающихся при повышенной температуре. Температурный режим и время компрессионного прессования зависят от типа используемой полимерной системы. Предварительная выдержка осуществлялась в сушильном вакуумном электрошкафу СНВС. Компрессионное прессование осуществлялось на гидравлическом прессе для пластмасс с усилием 630 кН, модель ДЕ 2428.

Для проведения исследования было отпрессовано 16 партий образцов, по 5 образцов в каждой партии. Время предварительной выдержки при температуре варьировалось от 5 до 20 минут с шагом в 5 минут. На каждое время выдержки приходилось по 4 партии образцов с учетом различного удельного давления прессования. Удельное давление прессования варьировалось от 1 до 7 МПа с шагом в 2 МПа.

В ходе анализа экспериментальных данных получена зависимость значений плотности образцов из тонкостенного углепластика сложной формы от удельного давления прессования (Рис. 1). Определение плотности изготовленных образцов из тонкостенного углепластика сложной формы проводилось методом гидростатического взвешивания.

Из рисунка 1 видно, что при прессовании углепластика при удельном давлении 5 и 7 МПа значения плотности наилучшие из полученных, почти не различаются между собой и, следовательно, могут быть оценены как равные.

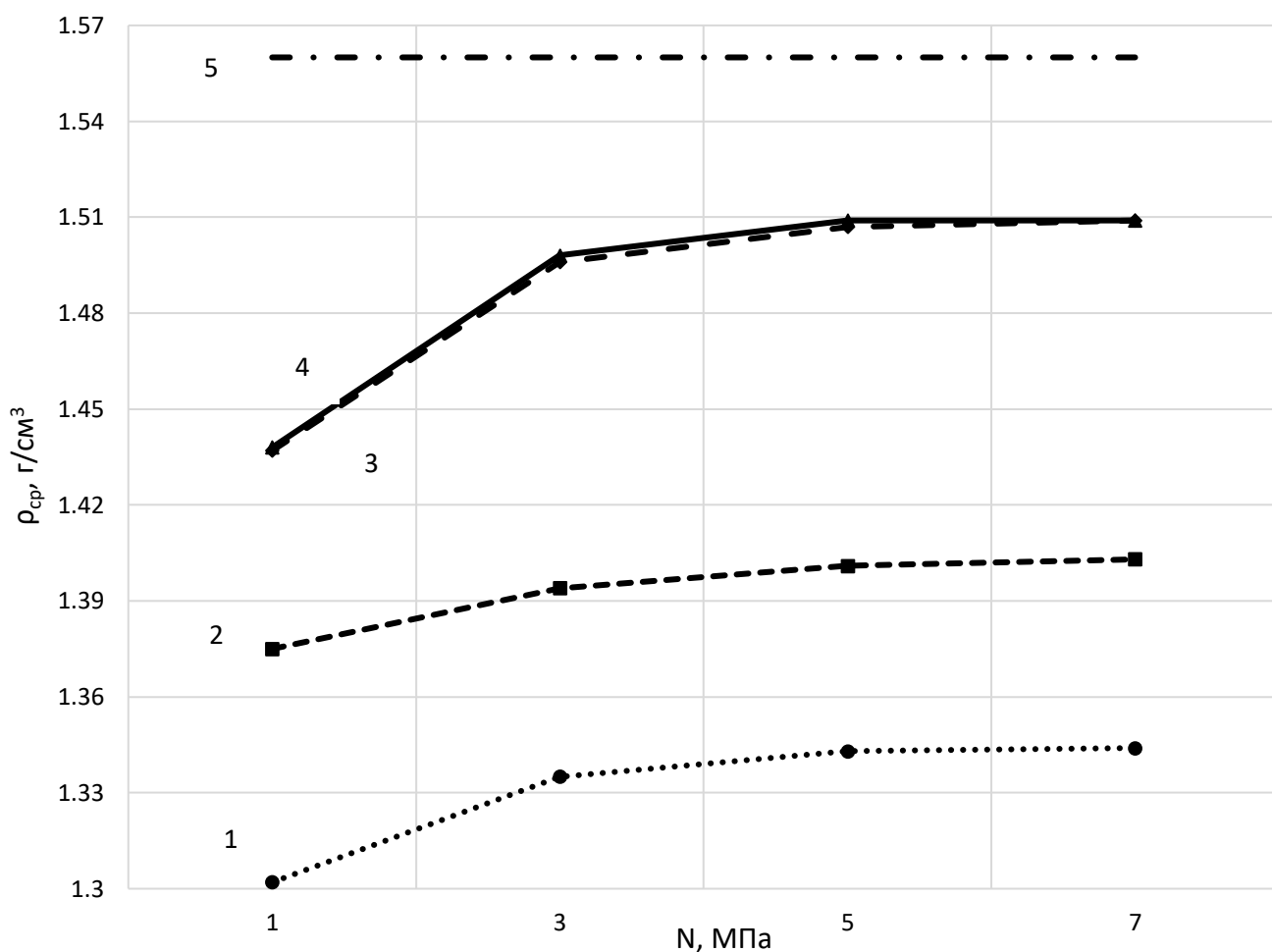


Рисунок 1. Зависимость плотности образцов из тонкостенного углепластика сложной формы от удельного давления прессования и времени предварительной выдержки, где 1 – t = 5 минут, 2 – t = 10 минут, 3 – t = 15 минут, 4 – t = 20 минут, 5 – теоретическая плотность композита

Необходимо заметить, что разница в значениях плотности образцов, полученных при удельном давлении прессования 3 и 5 (7) МПа, составляет около 1%. При этом качество пропитки при удельном давлении 5 (7) МПа хуже, чем при удельном давлении 3 МПа. Причиной этому является эффект выдавливания связующего из центра образца к его краям при повышенном удельном давлении. Принимая во внимание оба описанных фактора, можно считать оптимальным удельным давлением прессования 3 МПа.

Также видно, что продолжительность предварительной выдержки 5 и 10 минут недостаточна для удаления летучих компонентов перед началом

прессования. Как следствие этого – низкое значение плотности образцов за счет высокой пористости.

При предварительной выдержке в течение 15 минут и более летучие компоненты удаляются почти полностью. Для повышения производительности технологического процесса можно принять значение предварительной выдержки 15 минут как оптимальное.

В результате проведенной работы установлены оптимальные технологические параметры изготовления тонкостенного углепластика сложной формы -профилированные углепластиковые пластины толщиной $(1\pm 0,1)$ мм со значениями плотности равными $1,5 \text{ г/см}^3$.

СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННОЙ ЛИТЕРАТУРЫ

1. Morgan P. Carbon fibers and their composites. London/Taylor and Francis. 2005. 1166 p.
2. Варшавский В.Я. Углеродные волокна Изд.2-е.-М.: изд. Варшавский, отпечатано в ФГУП ПИК ВИНТИ, 2007. - 500 с.
3. Полимерные композиционные материалы: структура, свойства, технология: учеб. пособие / М.Л. Кербер, В.М. Виноградов, Г.С. Головкин и др.; под ред. А.А. Берлина. – СПб.: Профессия, 2008. – 560 с., ил.

ИЗГОТОВЛЕНИЕ ИЗДЕЛИЙ СЛОЖНОЙ ГЕОМЕТРИИ ИЗ ПОЛИМЕРНЫХ КОМПОЗИЦИОННЫХ МАТЕРИАЛОВ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ АДДИТИВНЫХ ТЕХНОЛОГИЙ

Гареев А.Р.¹, Ходанович Н.В.¹, Юдаев В.В.¹, Ходнев А.Д.¹

¹ АО «НИИГрафит», г. Москва

VVYudaev@rosatom.ru

Аннотация

Представлен обзор современного состояния аддитивных технологий производства изделий сложной формы из полимеров и композиционных материалов на их основе. Проанализированы известные технологии, их преимущества и недостатки. Рассмотрены проблемы производства полуфабриката для FDM метода 3D-печати, методы построения пути печатающей головки.

Ключевые слова: аддитивные технологии, 3D-печать, полимерные композиционные материалы, жгутовой препрег.

Введение

Широкие возможности производства изделий сложных геометрических конфигураций, которые дают методы аддитивного производства, стоят того, чтобы вкладывать силы в развитие данной отрасли. Основными преимуществами аддитивных технологий являются:

- улучшенные свойства готовой продукции - благодаря послойному построению, изделия обладают уникальным набором свойств;
- большая экономия сырья - аддитивные технологии используют практически то количество материала, которое нужно для производства данного изделия - при традиционных способах изготовления потери сырья могут составлять до 80-85%;

- возможность изготовления изделий со сложной геометрией.
- оборудование для аддитивных технологий позволяет производить предметы, которые невозможно получить другим способом - деталь внутри детали.

Ранее композиты, в частности углепластиковые изделия, изготавливались в основном традиционными методами: автоклавным формованием или вакуумной инфузией. Данные методы накладывают строгие ограничения на геометрию изделия. С развитием авиакосмической отрасли появляются новые и новые детали, полученные с помощью топологической оптимизации, геометрия которых позволяет им при такой же или меньшей массе выдерживать более высокие нагрузки. Такие детали в большинстве своем уже не позволяют использовать для их производства традиционные методы. Таким образом, для следующего витка развития высокотехнологичных отраслей необходимо снять данные ограничения, что возможно с помощью применения аддитивных технологий, а также выбора армированных углеродным волокном или стекловолокном суперконструкционных полимеров: полифениленсульфид (ПФС), полисульфон (ПС), полиэфирэфиркетон (ПЭЭК) и других в качестве материала связующего.

В качестве армирующего компонента целесообразно использовать углеродные, стеклянные и базальтовые волокна, учитывая их физико-механические свойства. Например, при плотности ПЭЭК $1,31 \text{ г/см}^3$, его модуль упругости составляет 2840 МПа, а предел прочности – более 106 МПа [1]. Для ПФС уровень характеристик следующий: при плотности $1,36 \text{ г/см}^3$ прочность при разрыве составляет 80 МПа. Для ПСУ при плотности $1,24 \text{ г/см}^3$ разрывная прочность составляет 70 МПа [2].

В настоящее время для дальнейшего развития аддитивных технологий необходимо решить задачу 3D печати композиционных материалов, армированных непрерывным волокном. На пути решения данной проблемы стоят технологические трудности, которые заключаются в оптимизации

процесса получения препрега для дальнейшего использования в качестве материала печати.

Немаловажной проблемой является оптимальное построение траекторий движения экструдирующей головки (головок) принтера, поскольку печать непрерывным волокном накладывает некоторые ограничения, среди которых минимальный радиус поворота, необходимость минимизации частоты обрезки волокна и хорошей межслоевой адгезии, а также учет распределения напряжений в изделии [3].

Также следует установить предельную величину объемного содержания армирующего компонента в полимерном композиционном материале (ПКМ) с учетом необходимости обеспечения удовлетворительного уровня адгезии слоев друг к другу и оптимальных показателей прочностных характеристик.

Аддитивные технологии изготовления изделий из полимеров и ПКМ

Под аддитивным производством понимают процесс выращивания изделий на 3D-принтере по САD-модели. Этот процесс считается инновационным и противопоставляется традиционным способам промышленного производства.

В настоящее время активно внедряются новые узкоспециализированные аддитивные технологии, показывающие высокую эффективность при изготовлении типовых изделий из специально разработанных для конкретной технологии материалов. Наиболее используемые технологии изготовления изделий из полимерных композиционных материалов представлены в таблице 1.

Таблица 1 – Используемые технологии изготовления изделий из ПКМ аддитивными методами

Компания	Название технологии	Технологические ограничения метода
Markforged[4] (США)	CFF	невозможность переработки ПЭЭК; ограниченная область печати
Анизопринт[5] (Россия)	CFC	невозможность переработки ПЭЭК ограниченная область печати
Ф2 Инновации[6] (Россия)	F2	опытная технология
ArevoLabs[7] (США)	RFF	опытная технология
ORNL, CincinnatiIncorporated(США)	ВААМ	использование дискретных волокон
CMS, Fraunhofer (Германия)	ВААМ	использование дискретных волокон
CEAD[8] (Нидерланды)	CFAM	опытная технология
OrbitalComposites[9] (США)	Коаксиальная экструзия	низкая разрешающая способность; низкое качество совмещения; опытная технология
ImpossibleObjects[10] (США)	Термальная печать	использование дискретных волокон; ограниченная область печати
EnvisionTEC [11]	SLCOM	низкое качество поверхностей; изготовление малогабаритных изделий
Fused Deposition Modeling	FDM	

CFF (Composite Filament Fabrication) — технология, позволяющая использовать армированный полуфабрикат в виде стандартной стренги (филамента) диаметром 1,75мм. Особенностью является конструкция печатающей головки, обеспечивающей уплотнение расплава для повышения коэффициента заполнения и увеличения физико-механических характеристик. Возможна печать полуфабрикатов на основе дискретных и непрерывных армирующих стеклянных и углеродных волокон.

CFC (Composite Filament Co-extrusion) — в процессе печати заготовка армируется непрерывным, пропитанным в печатающей головке жгутом из углеродных волокон. CFC технология применяется для производства технологической оснастки моделей и полнофункциональных прототипов, а также конечных изделий. Технология позволяет использовать любой полимерный материал в качестве матрицы: ULTEM 1010, ULTEM 9085, PC, Nylon 12, PLA, ABS-ESD7, PC-ABS, ASA, ABS-M30i.

F2 — процесс значительно ускорен благодаря инновационному методу нагрева экструдера. Специально разработанные программные алгоритмы управляют как нагревом, так и траекторией движения печатающей головки. Благодаря наличию двух высокотемпературных независимых экструдеров, способных разогреваться до 600°C, реализована возможность изготавливать изделия не только из стандартно применяемых полимеров АБС, ПК, РС, Nylon 12, PLA, ABS-ESD7, PC-ABS, ASA, ABS-M30i, но и из высокотемпературных пластиков, таких как ULTEM 1010, ULTEM 9085, ПЭЭК, ПЭКК, ПЭЭК, армированных углеродным волокном.

RFF — технология, использующая в качестве полуфабриката предварительно пропитанный жгут из непрерывных армирующих волокон. Особенность технологии является алгоритм пространственной выкладки полуфабриката, а не послойного построения модели. Поддерживаемые материалы — высокотемпературные полимеры, такие как ППСУ (Radel®), ПАЭК (AvaSpire®), ПЭЭК (KetaSpire®) и другие.

ВААМ (BigAreaAdditiveManufacturing) — технология изготовления аддитивными методами крупногабаритных изделий. Сущность технологии заключается в алгоритмах оптимизации траектории движения печатающей головки с большой производительностью. Производительность ВААМ—принтера в 200-500 выше, чем у аналогов. Возможна переработка разных полимерных материалов с углеродным или стекловолоконным наполнителем, в том числе следующих материалов: АБС, ПФС, ПЭКК, ПЭИ и другие.

CFAM (CONTINUOUS FIBRE ADDITIVE MANUFACTURING) — технология изготовления изделий из полимерных композиционных материалов аддитивным методом. Технология основана на пропитке пучка непрерывных армирующих волокон в экструзионной головке. Армирующие волокна предварительно аппретируются для повышения физико-механических характеристик материала в изделии. Основные материалы: АБС, ПК, ПЭКК, ПЭТ, ПЛА и ПП. Полимеры используются как в предварительно пропитанном непрерывном полуфабрикате, так и в неармированной или армированной короткими волокнами прямой экструзии.

Коаксиальная экструзия — технология пропитки пучка армирующих волокон в печатающей головке аддитивного экструдера. Особенностью технологии является конструкция коаксиального канала в печатающей головке, позволяющей использовать гибридную полимерную матрицу (например, на основе ПЭКК, ПЭКК, ППС, ПК) для повышения свойств материала на границе раздела фаз углеродное волокно - матрица.

Термальная печать (ТР) — технология, использующая нанесение полимерной матрицы (ППС, ПСУ, ПЭТ и др.) на подложку, выполняющую роль армирующей системы в изготавливаемом изделии. При проектировании техпроцесса изготовления изделия этим методом деталь разбивается на слои, после чего каждый слой печатается на отдельном листе-подложке. Пакет-заготовка собирается из листов подложек с напечатанным на них контуром будущей детали, после чего термообрабатывается под давлением.

Преимущество данной технологии заключается в использовании простого и высоко производительного оборудования.

SLCOM — технология послойного изготовления листовых полуфабрикатов, формирующих контур изделия. Изделие собирается из обработанных заготовок, представляющих из себя текстолит— листовый полуфабрикат с армирующей системой на основе тканого волокнистого наполнителя. В отличие от термальной печати, толщина слоя составляет 0,2—0,3 мм, после формования заготовка может быть подвергнута механической обработке абразивным или лезвийным инструментом. Используемые материалы — углепластики с полимерной матрицей на основе ПА6, ПА12, ПЭЭК, ПЭКК, ПК и другие.

Также необходимо упомянуть об анизотропии свойств, которая образуется при печати. Из-за различной скорости охлаждения детали, а также ориентации слоев возникают разности напряжений по детали, вследствие чего деталь может деформироваться или оторваться от платформы. Поскольку физически невозможно ориентировать слои в вертикальном направлении, априори прочность в направлении оси Z является минимальной и фактически определяется межслоевой адгезией, что необходимо принимать во внимание при производстве детали.

Рассмотрение возможностей метода аддитивной экструзии показало, что применение полуфабрикатов с армирующей системой из углеродных, стеклянных или базальтовых волокон позволяет добиться физико-механических свойств изделий, в разы превышающих свойства ненаполненных полимерных материалов.

Вместе с тем метод аддитивной экструзии обладает рядом недостатков, связанных с техническими ограничениями существующих печатающих головок. Физический принцип аддитивной экструзии термопластичных полимерных материалов основан на тарированном дозировании при подаче расплава материала в область печати (рис. 1).

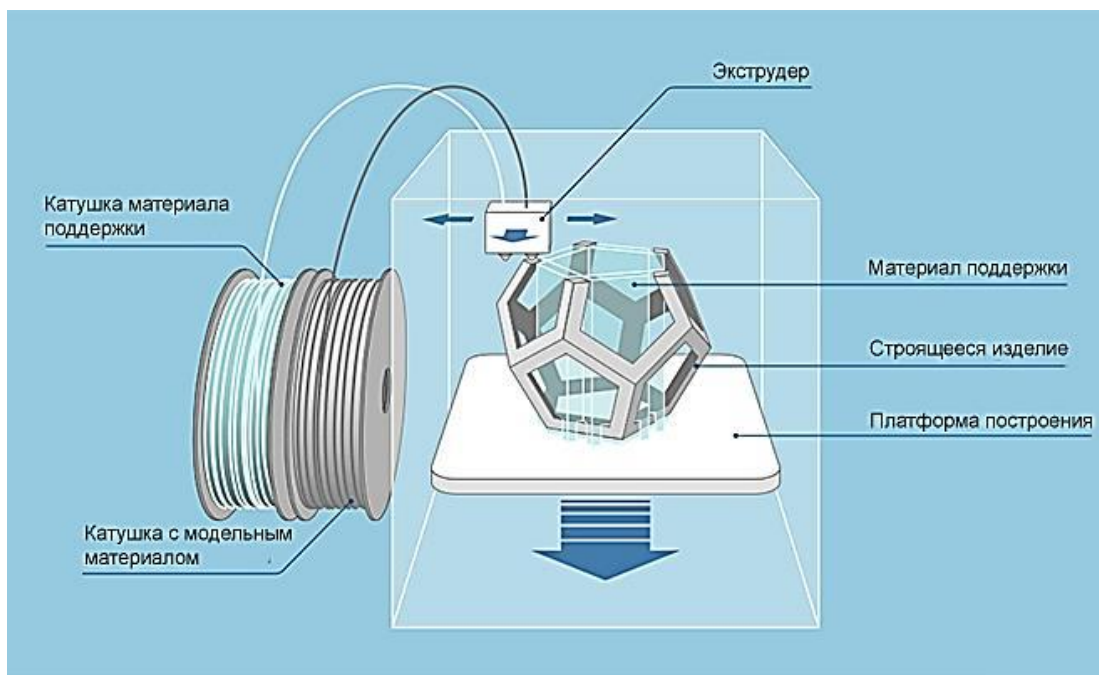


Рисунок 1 — Схема установки для моделирования методом послойного наложения жгута

Расплав ориентируется вдоль траектории движения печатающей головки микроэкструдера. При охлаждении из расплава формируется конструкция изготавливаемого изделия.

Намотанный на катушку жгутовой препрег - полуфабрикат полимерного материала - посредством привода дозирующего аппарата подаётся в зону нагрева, где материал матрицы переходит в вязкотекучее состояние. Подаваемый полуфабрикат выполняет роль поршня при создании давления в камере экструдера, где полимерный материал матрицы находится в вязкотекучем состоянии. Таким образом регулируется расход материала через калиброванный канал (фильеру), находящийся на печатной головке. На печатающей головке предусмотрена система охлаждения, предотвращающая нагрев подаваемого полуфабриката, так как это может быть причиной снижения точности подачи материала.

Траектория движения печатающей головки формируется программно по результатам решения многокритериальной задачи, условиями которой являются технологические свойства материала и возможности кинематики

3D-принтера.

Печатающая головка перемещается в горизонтальной и вертикальной плоскостях под контролем алгоритмов, аналогичных используемым в станках с числовым программным управлением. Модель строится слой за слоем, как правило, снизу-вверх. Обычно печатающая головка приводится в движение шаговыми двигателями или сервоприводами. Наиболее популярной системой координат, применяемой в аддитивной экструзии, является прямоугольная, с осями X, Y и Z. Альтернативой является цилиндрическая система координат, используемая так называемыми «дельта-роботами».

Технология FDM отличается универсальностью, но имеет определённые ограничения. Хотя создание нависающих структур возможно при небольших углах наклона, в случае с большими углами необходимо использование искусственных опор, как правило, создающихся в процессе печати и отделяемых от модели по завершении процесса.

Существуют несколько типов совмещения матрицы и наполнителя в процессе 3D печати методом FDM: предварительно пропитанная термопластом нить в виде прутка подается в разогретый до температуры плавления полимера экструдер и послойно выкладывается в форме изделия, что показано на рис. 2 (а). Вторым способом является независимая друг от друга подача полимера и волокна, совмещение которых происходит непосредственно внутри экструдера, рис. 2 (б). Похожим на описанный выше метод является совмещение, показанное на рис. 2 (в), с той лишь разницей, что волокно подается предварительно покрытое тонким слоем полимера, что должно теоретически улучшить адгезию волокна и пластика.

Принципиально иной метод совмещения представлен на рисунке 2 (г).

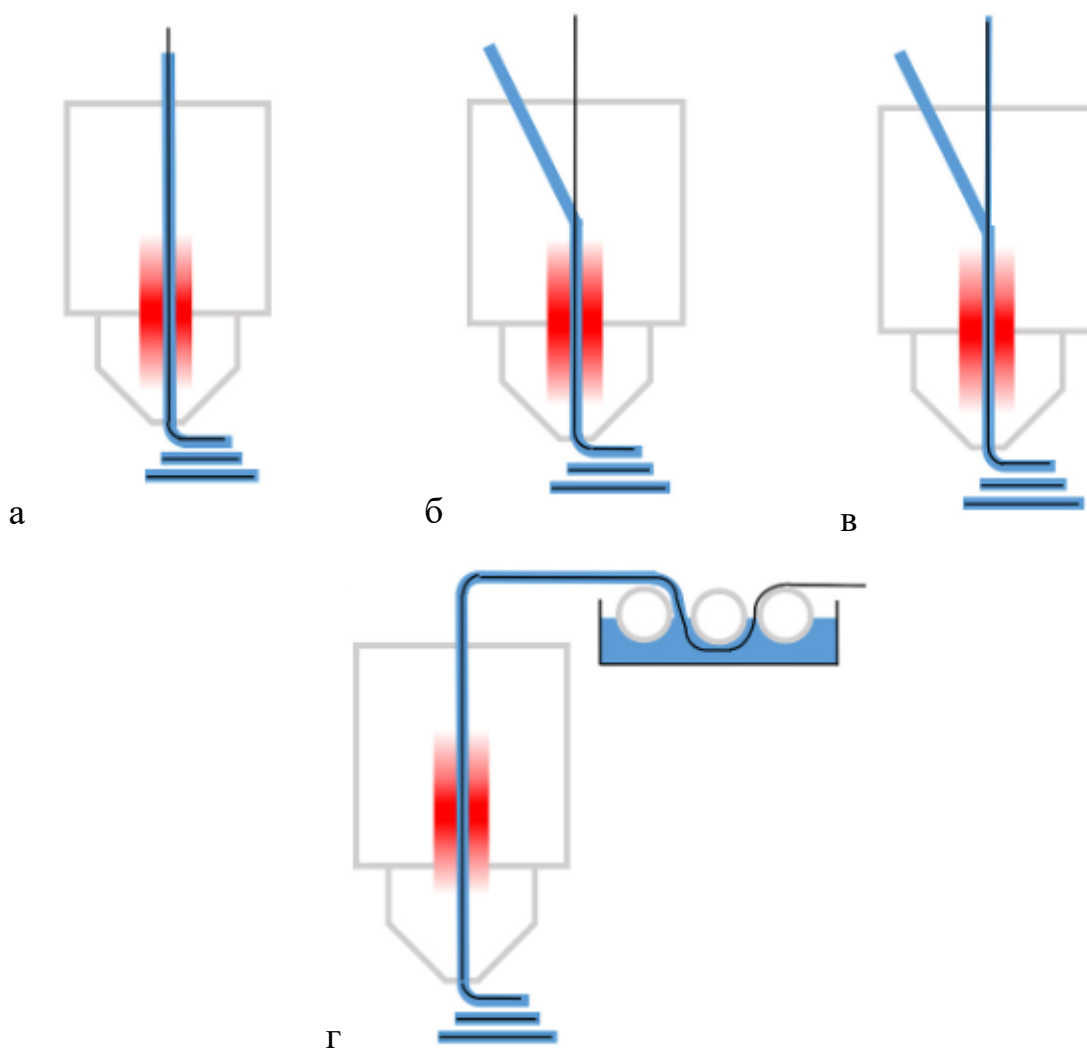


Рисунок 2 – Различные методы совмещения матрицы и волокна в процессе 3Дпечати

Здесь волокно перед входом в экструдер проходит через ванночку со связующим, далее подается в разогретый экструдер и выкладывается в форме изделия на рабочем столе принтера.

Наиболее предпочтительным методом совмещения является изготовление предварительно пропитанного связующим волокнистого полуфабриката - жгутового препрега, намотанного на катушку, поскольку в отличие от других типов совмещения, появляется возможность варьирования диаметра препрега, а, следовательно, возможность изменения содержания армирующего компонента и матрицы.

По результатам обзора тенденций развития аддитивных методов

изготовления изделий из ПКМ сделан вывод о необходимости разработки метода получения предварительно пропитанных волокнистых полуфабрикатов, качество которых будет обеспечиваться при их изготовлении.

Проблема пропитки волокна термопластом пока полностью не изучена, поскольку возникают такие трудности, как высокая хрупкость, недостаточная адгезия, перепропитка или, наоборот, недопропитка. Надо сказать, что армирование суперконструкционных термопластов короткими волокнами не составляет большой проблемы. Исследования характеристик изделий из ПФС, армированного короткими углеродными волокнами [12], показали, что физико-механические свойства композита значительно повышаются, не оказывая негативного эффекта на стабильность термопласта. При этом необходимо подобрать аппрет для каждой пары волокно-матрица, чтобы увеличить адгезию и уменьшить потерю физико-механических свойств полимера, а также линейную плотность армирующего жгута, обеспечивающую необходимый диаметр препрега.

Подбор оптимальной траектории движения головки

Анизотропия механических свойств волокон делает оптимизацию траектории критически важным шагом. В ранних исследованиях расположение волокон в напечатанном углепластике создавалось путем модификации простых рисунков заполнения при экструзии материала, например, прямолинейных [13], зигзагообразных [14], контурных [15], гибридных с зигзагообразным контуром [16] и сотовых [17]. Изменения вносятся для того, чтобы свести к минимуму частоту обрезки волокна и избежать острых углов. Н. Zhang, J. Chen и D. Yang [18] в своей работе раскрывают механизм образования дефектов, вызванных малым углом поворота и большим радиусом кривизны. Между тем, коэффициент перекрытия также учитывается при планировании траектории, чтобы

избежать пустот. Более того, другие сложные шаблоны заполнения (рис. 3), такие как кривые Гильберта (рис. 4) и спиральные кривые [19], могут быть разработаны с помощью алгоритмов для решения классических задач вычислительной геометрии, включая эйлерову траекторию [20].



Рисунок 3 – Виды заполнения при 3Дпечати

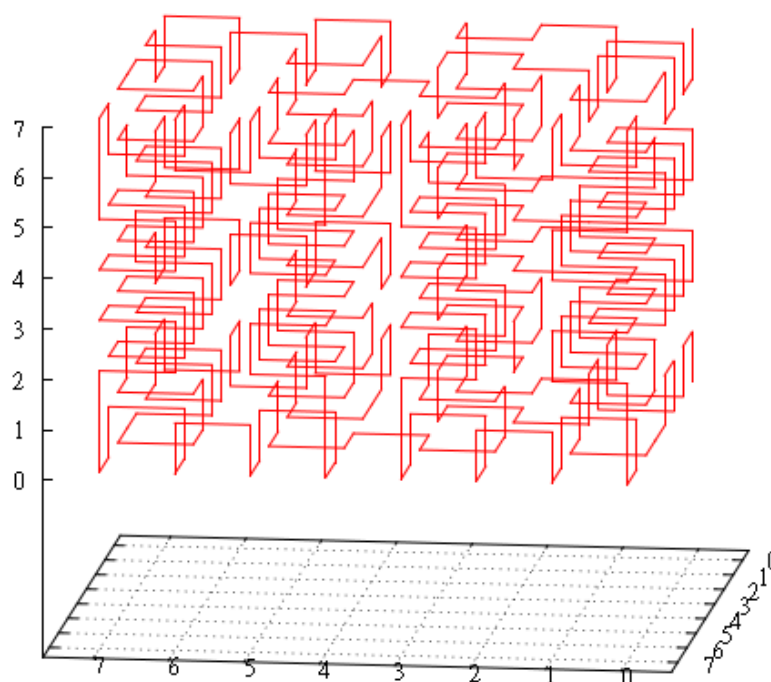


Рисунок 4 – Трехмерная кривая Гильберта.

В недавних работах предложена парадигма вычислительного проектирования [21] для создания более сложных моделей, которые

адаптируются к различным условиям, в конечном итоге увеличивая механические характеристики изготовленных изделий. Основная идея этих исследований состоит в том, чтобы контролировать локальную ориентацию волокон на основе численных методов, например, анализа методом конечных элементов, тем самым улучшая локальные свойства композитов, когда это необходимо. Существующие вычислительные методы для создания оптимальных схем расположения волокон можно разделить на одноразовые и итерационные методы. Оба метода начинаются с присвоения в композитах всем волокнам единой ориентации и одинаковой объемной доли армирующего материала.

Затем первоначальная конструкция анализируется с помощью численных методов при заданных граничных условиях и нагрузке. Основываясь на приведенном выше понимании передачи нагрузки, был разработан ряд концепций для определения траектории волокон в композитах, включая линии потока жидкости [22], максимальное основное напряжение [23], вектор направленного напряжения [24], вектор снижения жесткости [25] и гибридный метод [26]. Одноитерационный метод обновляет направление волокна без учета несоответствия между обновленным и первоначальным дизайном. Итеративный метод продолжает процесс путем многократного обновления результатов анализа и сравнения фактической и ожидаемой производительности до тех пор, пока оптимизация не будет сходящейся.

С растущим внедрением возможности многоосевых перемещений станков ЧПУ в аддитивно изготовленном изделии из ПКМ стали возможны пространственные траектории печати. Дополнительная свобода изготовления позволяет выполнять нарезку изогнутыми плоскостями (рис. 5) для увеличения площади контакта и укрепления межслойных связей.

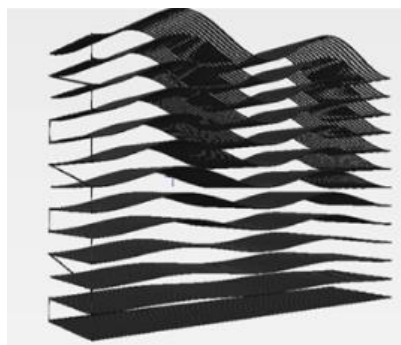
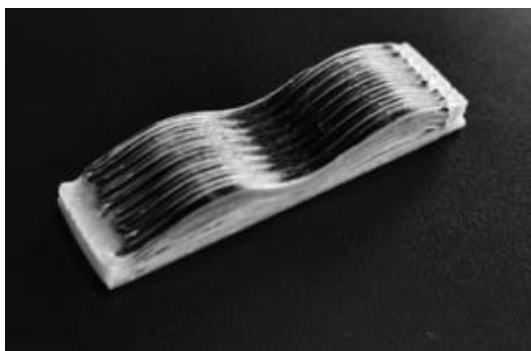


Рисунок 5 – Печать изогнутыми плоскостями

Изменение направления печати с одиночного на многократное может уменьшить анизотропию изделий. [27]

Заключение

Применение аддитивных технологий даёт новый толчок в развитии высокотехнологичных отраслей, таких как авиа- и ракетостроение, за счет появляющейся возможности производить детали сложной геометрической формы из армированных суперконструкционных термопластов, которые за счет своих физико-механических показателей могут при той же массе выдерживать нагрузки выше, чем традиционные конструкционные материалы.

Однако стоит отметить стоящие проблемы, которые должны быть решены для обеспечения необходимого технологического прорыва в области аддитивных технологий.

1. Необходимо разработать технологию получения жгутового препрега для 3D-печати, для чего необходимо исследовать вопросы, связанные с аппретированием волокна и предотвращением охрупчивания матрицы в процессе пропитки; а также найти способ калибровки диаметра препрега для печати.

2. Необходимо модернизировать имеющиеся технологии в области 3D печати для возможности печати термопластичным препрегом. Для этого необходимо создать программу («слайсер»), которая могла бы

оптимизировать процесс выкладки препрега, сопоставляя ориентацию волокон и геометрию изделия для рационального распределения физико-механических показателей материала вследствие его анизотропии.

Список использованной литературы

1. Буслович, Д. Г. Механические и трибологические свойства антифрикционных композитов на основе ПЭЭК, полученных методом горячего прессования и 3D-печати / Д. Г. Буслович, С. В. Панин // Техника и технологии машиностроения: Материалы X Международной научно-технической конференции, Омск, 26–28 апреля 2021 года / Редколлегия: Е.Н. Еремин (отв. ред.) [и др.]. – Омск: Омский государственный технический университет, 2021. – С. 33-39. – EDN WXYFOQ.

2. Петрова, Г. Н. Конструкционные материалы на основе армированных термопластов / Г. Н. Петрова, Э. Я. Бейдер // Российский химический журнал. – 2010. – Т. 54, № 1. – С. 34-40. – EDN MBCGAX.

3. Guang Liu, Yi Xiong, Limin Zhou. Additive manufacturing of continuous fiber reinforced polymer composites: Design opportunities and novel applications. Composites Communications, Volume 27, 2021, 100907, ISSN 2452-2139.

4. <https://markforged.com/>

5. <https://anisoprint.com/>

6. <https://f2innovations.ru/>

7. <https://arevo.com/>

8. <https://ceadgroup.com/>

9. <https://www.orbitalcomposites.com/>

10. <https://www.impossible-objects.com/>

11. <https://etec.desktopmetal.com/>

12. Stoeffler K, Andjelic S, Legros N, Roberge J, Schougaard SB. Polyphenylene sulfide (PPS) composites reinforced with recycled carbon fiber. *Composites Science and Technology* 2013;84:65-71.
13. M. Heidari-Rarani, M. Rafiee-Afarani, A.M. Zahedi, Mechanical characterization of FDM 3D printing of continuous carbon fiber reinforced PLA composites, *Compos. B Eng.* 175 (2019) 107147, <https://doi.org/10.1016/j.compositesb.2019.107147>
14. T.A. Dutra, R.T.L. Ferreira, H.B. Resende, A. Guimaraes, Mechanical characterization and asymptotic homogenization of 3D-printed continuous carbon fiber-reinforced thermoplastic, *J. Braz. Soc. Mech. Sci. Eng.* 41 (2019) 1–15, <https://doi.org/10.1007/s40430-019-1630-1>.
15. J. Naranjo-Lozada, H. Ahuett-Garza, P. Orta-Castáñon, W.M.H. Verbeeten, D. S´aiz-Gonz´alez, Tensile properties and failure behavior of chopped and continuous carbon fiber composites produced by additive manufacturing, *Addit. Manuf.* 26 (2019) 227–241, <https://doi.org/10.1016/j.addma.2018.12.020>.
16. N. Li, Y. Li, S. Liu, Rapid prototyping of continuous carbon fiber reinforced polylactic acid composites by 3D printing, *J. Mater. Process. Technol.* 238 (2016) 218–225, <https://doi.org/10.1016/j.jmatprotec.2016.07.025>
17. C. Quan, B. Han, Z. Hou, Q. Zhang, X. Tian, T.J. Lu, 3D printed continuous fiber reinforced composite auxetic honeycomb structures, *Compos. B Eng.* 187 (2020) 107858, <https://doi.org/10.1016/j.compositesb.2020.107858>.
18. H. Zhang, J. Chen, D. Yang, Fibre misalignment and breakage in 3D printing of continuous carbon fibre reinforced thermoplastic composites, *Addit. Manuf.* 38 (2021) 101775, <https://doi.org/10.1016/j.addma.2020.101775>.
19. B. Akhouni, M. Nabipour, F. Hajami, S.S. Band, A. Mosavi, Calculating filament feed in the fused deposition modeling process to correctly print continuous fiber composites in curved paths, *Materials* 13 (2020) 1–11, <https://doi.org/10.3390/ma13204480>.
20. G. Dreifus, K. Goodrick, S. Giles, M. Patel, R.M. Foster, C. Williams, J. Lindahl, B. Post, A. Roschli, L. Love, V. Kunc, Path optimization along lattices

in additive manufacturing using the Chinese postman problem, 3D print, *Addit. Manuf.* 4(2017) 98–104, <https://doi.org/10.1089/3dp.2017.0007>.

21. Y. Yamanaka, A. Todoroki, M. Ueda, Y. Hirano, R. Matsuzaki, Fiber line optimization in single ply for 3D printed composites, *Open J. Compos. Mater.* 6 (2016) 121–131, <https://doi.org/10.4236/ojcm.2016.64012>.

22. K. Sugiyama, R. Matsuzaki, A.V. Malakhov, A.N. Polilov, M. Ueda, A. Todoroki,

23. Y. Hirano, 3D printing of optimized composites with variable fiber volume fraction and stiffness using continuous fiber, *Compos. Sci. Technol.* 186 (2020) 107905, <https://doi.org/10.1016/j.compscitech.2019.107905>.

24. S. Zhao, N. Wu, Q. Wang, Load path-guided fiber trajectory in composite panels: a comparative study and a novel combined method, *Compos. Struct.* 263 (2021) 113689, <https://doi.org/10.1016/j.compstruct.2021.113689>.

25. T. Suzuki, S. Fukushige, M. Tsunori, Load path visualization and fiber trajectory optimization for additive manufacturing of composites, *Addit. Manuf.* 31 (2020) 100942, <https://doi.org/10.1016/j.addma.2019.100942>.

26. H. Zhang, D. Liu, T. Huang, Q. Hu, H. Lammer, 3D printing method of spatial curved surface by continuous natural fiber reinforced composite, *IOP Conf. Ser. Mater. Sci. Eng.* 782 (2020), <https://doi.org/10.1088/1757-899X/782/2/022059>.

27. F. Wang, J. Zheng, G. Wang, D. Jiang, F. Ning, A novel printing strategy in additive manufacturing of continuous carbon fiber reinforced plastic composites, *Manuf. Lett.* 27 (2021) 72–77, <https://doi.org/10.1016/j.mfglet.2020.12.006>.

**Влияние технологических параметров на макроструктуру
стеклоуглеродных пен**

Пономарева Д.В., Тимощук Е.И., Ляпин И.И., Васильева Е.В.

АО «НИИГрафит», г. Москва

DVPonomareva@rosatom.ru

Аннотация

Исследован процесс получения стеклоуглеродных пен методом карбонизации пенополиуретана, импрегнированного раствором фенолформальдегидной смолы.

В качестве углеродного прекурсора использовался раствор новолачной смолы марки СФП-012А2, коксовый остаток которой составляет более 57 % масс. Показано, что увеличение концентрации импрегнирующего раствора свыше 30 % масс. приводит к перекрытию ячеек в объеме стеклоуглеродной пены, что может негативно сказаться на проницаемости материала. Установлено, что проведение единичной импрегнации пенополиуретановой основы с различной пористостью растворами с концентрациями 5-15 % масс. является недостаточным для сохранения исходной открытоячеистой структуры. Оптимальным соотношением по размерам ячеек, толщине стенок и пористости, которые являются важными характеристиками для применения материала в медицине, в частности в качестве скаффолда, обладают образцы, прошедшие импрегнацию раствором с концентрацией 30 % масс.

Ключевые слова: стеклоуглеродные пены, импрегнация, карбонизация, пористость, вязкость.

Введение

Стеклоуглеродные пены (СП), обладающие низкой плотностью, биосовместимостью, химической инертностью и термической стабильностью, востребованы во многих отраслях промышленности и в медицине [1 - 7].

Наиболее распространенным методом получения СП является карбонизация пенополиуретана, импрегнированного раствором фенолформальдегидной смолы [8-10], что обеспечивает сохранение исходной структуры полимера.

Пористость и макроструктурные характеристики СП - размер пор и их форма, толщина перемычек - являются важными параметрами при применении данного класса материалов в медицине в качестве скаффолдов (матриц остеопластических материалов, которые служат основой для формирования собственной костной ткани). Данные параметры определяют диффузию кислорода, питательных веществ и продуктов жизнедеятельности, а также миграцию клеток в объем материала [11], в связи с чем в настоящее время СП и их модификации посвящено много работ в данной области.

В данной работе было проведено исследование влияния концентрации импрегнирующего раствора на пористость и макроструктурные характеристики получаемых СП.

Материалы и методы исследования

Изготовление стеклоуглеродных пен

Для приготовления импрегнирующего раствора использовали в качестве прекурсора углерода фенолформальдегидную смолу марки СФП-012А2 (ООО «Метадинеа») с коксовым остатком 57,3% масс. и этиловый спирт (марка «Альфа») в качестве растворителя. Раствор готовили в концентрациях от 5 до 60% масс. После чего проводилась импрегнация полиуретановых основ трех типов: 30, 60 и 80 PPI (Pores Per Inch - количество пор на дюйм),

коксовый остаток которых составляет 10% масс. Размер ячеек имеет определенную дисперсию, типовые значения для пенополиуретана PPI 30, PPI 60, PPI 80 составляют 900-600, 400-600 и 200-300 мкм, соответственно. Оценку выхода коксового остатка проводили методом термогравиметрии на приборе STA 449 F1 Jupiter (Netzsch, Germany) при нагреве до 950°C в среде аргона.

Импregnацию образцов проводили окунанием в спиртовой раствор фенолформальдегидной смолы, при этом температура раствора составляла 25-30°C, с последующей обработкой в ультразвуковой ванне в течение 30 минут, после чего образцы извлекались и отжимом из них удалялся излишек раствора. Пропитанные образцы сушились с применением принудительной конвекции в течение 10-15 минут при температуре 65-80 С, после чего сушка осуществлялась в сушильном шкафу при температурах 70, 90, 120 °С (не более 4 часов при каждой температуре). Полимеризацию высушенных образцов проводили при температуре 150°C в течение 4 часов.

Карбонизацию полимеризованных заготовок проводили в атмосфере инертного газа (азот ОСЧ 1 с чистотой 99,999%, АО «МГПЗ») при температуре 950°C со скоростью подъема температуры 2,5°C/мин и изотермической выдержкой в течение 30 минут. Используемое оборудование - печь CWF 12/13 с герметичной ретортой A105 (Carbolite-Gero).

Образцы были промаркированы в соответствии с применяемой основой и концентрацией импрегнирующего раствора, таким образом, первая цифра в шифре обозначала пористость основы (например, 3 – PPI 30), вторая – концентрацию раствора (5 – 5 масс. %).

Методы исследования

Объемная плотность образцов определялась расчетным путем как отношение массы к объему. Объем был определен посредством измерения геометрических размеров образца с помощью цифрового штангенциркуля.

Для установления истинной плотности СП была проведена гелиевая пикнометрия на приборе Ассурус II 1340.

Динамическая вязкость импрегнирующего раствора была определена методом камертонной вибрации на приборе SV-10 (A&D) с диапазоном измерения 0,3 - 10 000 мПа·с. Перед началом работы была проведена калибровка по дистиллированной воде и глицерину (98%).

Общая пористость P (%) и объем пор V_p (см³/г) были рассчитаны из объемной и истинной плотности:

$$P = \left(1 - \frac{\rho_b}{\rho_s}\right) * 100\% \quad (1)$$

$$V_p = \frac{1}{\rho_b} - \frac{1}{\rho_s} \quad (2)$$

где ρ_b - объемная плотность, г/см³, ρ_s – истинная плотность, г/см³.

Для изучения морфологии и макроструктуры СП использовали сканирующую электронную микроскопию (СЭМ). Анализ проводили на микроскопе Hitachi FlexSEM1000II (Hitachi High-Technologies). Для всех образцов применяли метод наблюдения с использованием детектора вторичных электронов (SE).

Результаты и обсуждение

Важным в технологии импрегнации является сочетание характера поровой структуры изделия и свойств пропитывающей жидкости.

При высокой вязкости жидкости мелкие поры и тонкие капилляры поровой структуры не заполняются, что снижает эффективность процесса. В случае использования высокоподвижной жидкости наблюдается ее вытекание из крупных пор, что снижает степень заполнения поровой структуры и ухудшает свойства изделия.

Вязкость растворов фенолформальдегидной смолы измеряли в водяной рубашке, подсоединённой к термостату (Grant Optima T120, температура нагрева до 100 С), в интервале температур 25 - 80°С, показания вискозиметра снимали с шагом 5 °С. На рисунке 1 приведены температурная зависимость динамической вязкости полученных импрегнирующих растворов.

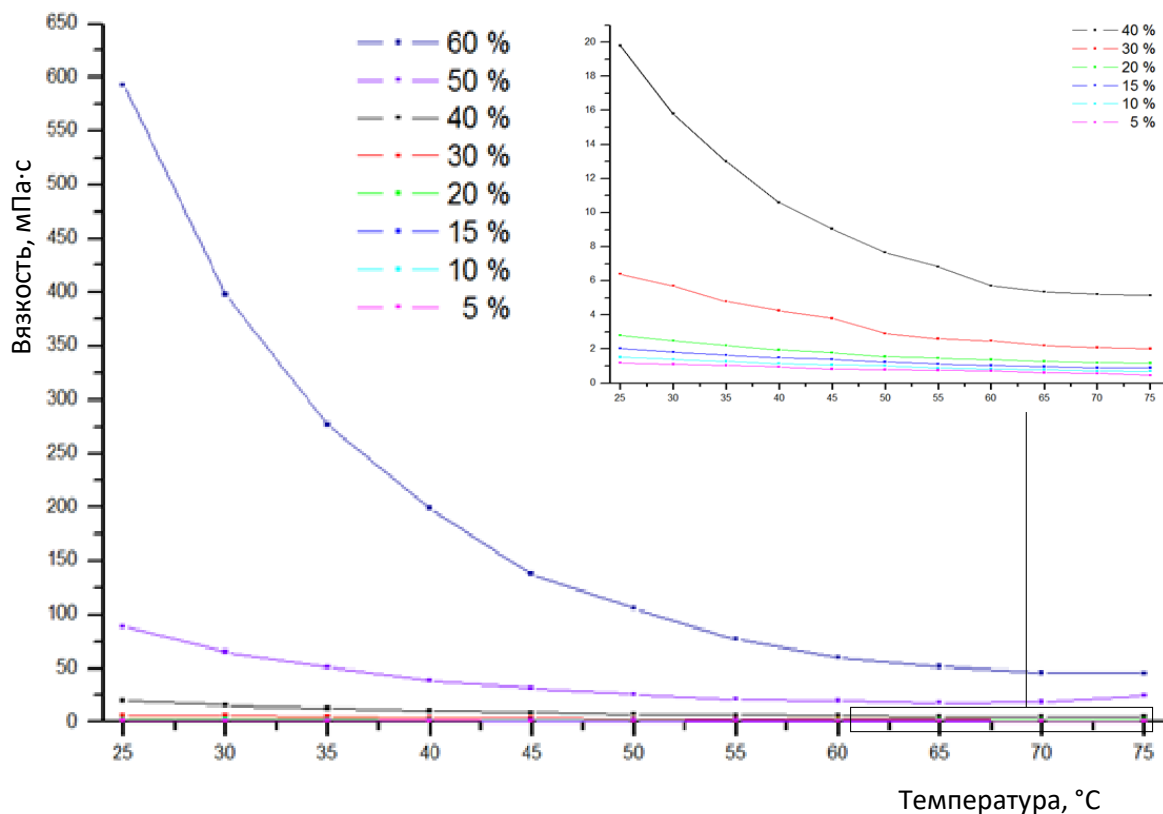


Рисунок 1 - Температурная зависимость динамической вязкости полученных импрегнирующих растворов.

Видно, что динамическая вязкость значительно возрастает во всем диапазоне температур для раствора фенолформальдегидной смолы с концентрацией 50 и 60 масс. %. При этом вязкость раствора с концентрацией 60 масс. % в несколько раз выше, чем раствора с концентрацией 50 масс. %.

Полученные результаты свидетельствуют о сложности проведения импрегнации пенополиуретана с более мелким размером пор, например, с пористостью 80 PPI. Также более вязкие импрегнирующие агенты могут перекрывать сами поры и приводить к общей неоднородности материала.

Плотность и пористость

Для оценки деформации образцов при проведении карбонизации, пористости и объема пор в соответствии с уравнениями 1 и 2 конечных СП были определены геометрические размеры образцов и значения объемной и истинной плотности (таблица 1).

Таблица 1 – Зависимость объемной усадки от количества стадий импрегнации

Шифр	Плотность объемная, г/см ³	Значение объемной усадки после карбонизации, %	Истинная плотность, г/см ³	Пористость, %	Объем пор, см ³ /г
3-5	0,145	3715,4	Значительная деформация		
3-10	0,076	1070,0	Значительная деформация		
3-15	0,035	361,7	Значительная деформация		
3-20	0,034	208,5	1,378±0,011	98,13	38,08
3-30	0,038	149,3	1,365±0,049	97,95	35,04
3-40	0,044	118,0	1,383±0,034	97,59	29,27
3-50	0,064	114,8	1,473±0,007	96,53	18,86
3-60	0,063	102,0	1,518±0,014	96,54	18,39
6-5	Значительная деформация				
6-10	0,035	391,6	Значительная деформация		
6-15	0,032	269,5	Значительная деформация		
6-20	0,039	259,6	1,448±0,019	97,31	24,94
6-30	0,033	166,2	1,451±0,013	97,73	29,68
6-40	0,038	129,1	1,534±0,020	97,49	25,35
6-50	0,047	107,4	1,558±0,016	96,97	20,56
6-60	0,062	105,3	1,622±0,019	96,16	15,42
8-5	Значительная деформация				
8-10	0,066	487,9	Значительная деформация		

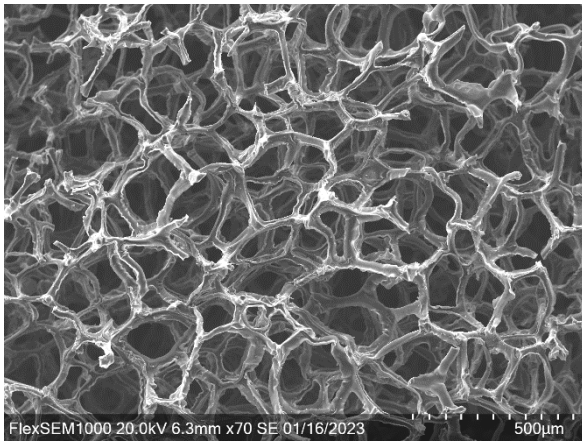
8-15	0,042	193,9	Значительная деформация		
8-20	0,043	185,7	1,510±0,008	97,17	22,76
8-30	0,049	146,8	1,546±0,013	96,81	19,62
8-40	0,059	133,4	1,618±0,007	96,33	16,20
8-50	0,081	117,9	1,642±0,042	95,04	11,68
8-60	0,129	101,7	1,659±0,022	92,19	7,12

Пористость после карбонизации имеет высокие значения для пенополиуретанов с пористостью 30 и 60 PPI и значительно снижается для образца с пористостью 80 PPI при импрегнации раствором с концентрацией 60 масс. %, что также согласуется с предположением о перекрытии пор.

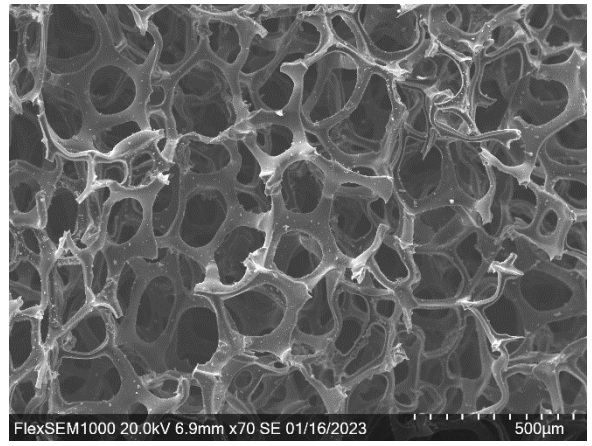
Плотность для всех типов пористой структуры пенополиуретана растёт с увеличением концентрации импрегнирующего раствора, что связано с увеличением его вязкости.

Структура СП

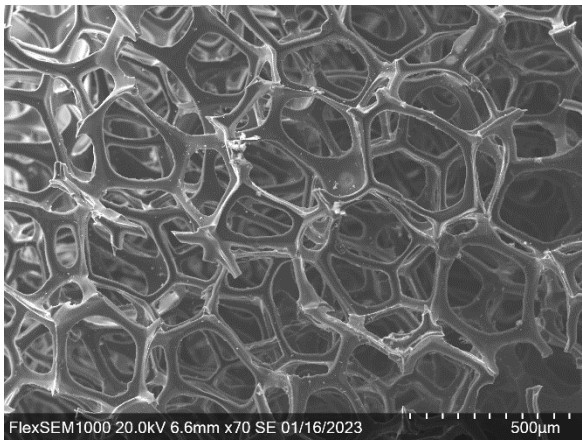
Структура полученных СП из пенополиуретана с пористостью PPI 80 после карбонизации приведена на рисунке 2. Тенденция изменения макроструктуры образцов СП, полученных на всех основах, сходна, в связи с чем для детального рассмотрения была выбрана серия образцов с минимальным размером ячейки. Структура образца 8-5 не приведена в связи с его полным разрушением.



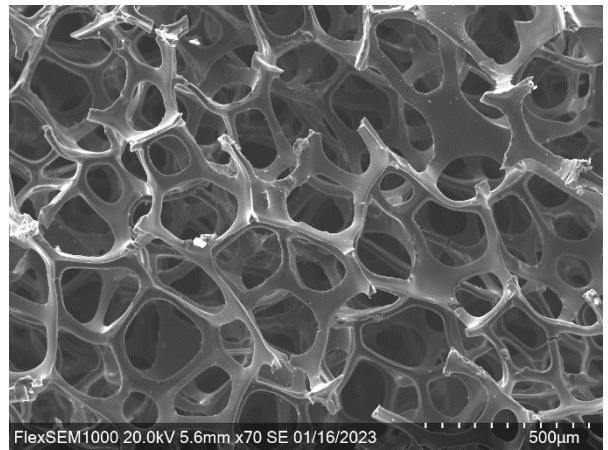
а



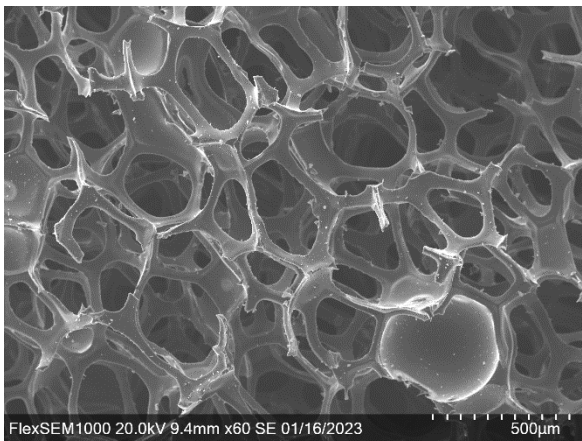
б



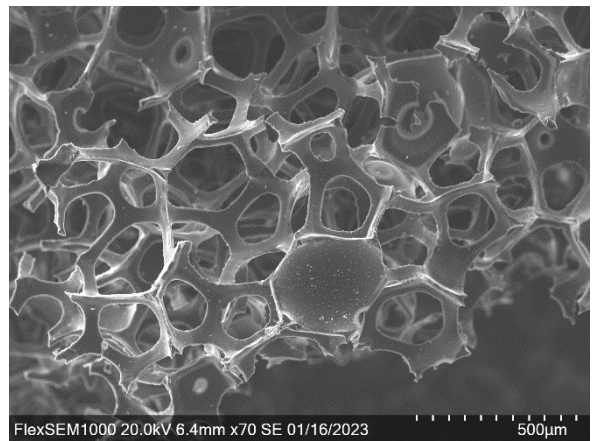
в



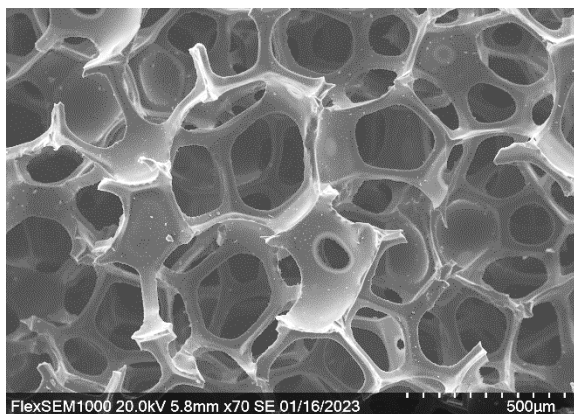
г



д



е



ж

Рисунок 2 - Фотографии СЭМ СП: а) 8-10; б) 8-15; в) 8-20; г) 8-30; д) 8-40; е) 8-50; ж) 8-60

В таблице 2 приведены значения толщины стенок и размеры пор образцов СП серии 8 (80 PPI). Размер пор образца 8-10 изменяется в значительном диапазоне в сочетании с малой толщиной стенки, что связано со значительным искажением макроструктуры, которая также отмечается и у образца 8-15, и вызывает вариацию толщины стенки.

Таблица 2 – Толщина стенок и размеры ячеек серии 8

Шифр	Толщина стенки, мкм	Размер пор, мкм
8-10	19-35	88 – 309
8-15	28-55	140 – 224
8-20	33-52	160 – 244
8-30	40-60	164 – 250
8-40	38-50	170 – 265
8-50	35-54	172 – 240
8-60	35-55	180 – 251

Практически схожие размеры макроструктурных элементов у образцов, импрегнированных растворами с концентрациями от 20 до 60 % масс. свидетельствуют о сохранении исходной структуры пенополиуретана, однако в случае с концентрациями 40-60 % масс. наблюдаются значительные перекрытия ячеек.

Выводы

Показано, что вязкость и концентрация импрегнирующего раствора оказывают влияние на морфологию, макроструктуру и пористость стеклоуглеродной пены, при этом оптимальным соотношением характеристик обладают образцы, импрегнированные раствором с концентрацией 30 % масс.

Установлено, что проведение единичной импрегнации пенополиуретана с различной пористостью растворами с концентрациями 5-15 % масс. является недостаточным для сохранения исходной структуры полимера.

Список использованной литературы

1. Bunnell L.R. Proc. Vitreous carbon matrix carbon-carbon composite by copyrolysis. Extended abstracts, 12th Biennial Conference on Carbon. Pennsylvania, USA: American Carbon Society, 1975, pp. 333-334;
2. Friedrich, J.M., Ponce-de-León, C., Reade, G.W., Walsh, F.C. Reticulated vitreous carbon as an electrode material. J. Electroanal. Chem. 2004, 561, pp. 203–217;
3. Walsh F.C., Arenas L.F., Ponce de León C., Reade G.W., Whyte I., Mellor B.G. The continued development of reticulated vitreous carbon as a versatile electrode material: structure, properties and applications. Electrochim, 2016, Acta 215, pp. 566–591;
4. Méndez M.A., Alibabaei L., Concepcion J.J., Meyer T.J. Electrocatalysis on Oxide-Stabilized, High-Surface Area Carbon. Electrodes ACS Catal. 2013, 3, 8, pp. 1850–1854;
5. Ghanim A.H., Koonce J.G., Hasa B., Rassoolkhani A.M., Cheng W., Peate D.W., Lee J., Mubeen S. Low-Loading of Pt Nanoparticles on 3D Carbon

Foam Support for Highly Active and Stable Hydrogen Production. *Front Chem*, 2018, 6, pp. 523;

6. Vijwani H., Nadagouda M.N., Mukhopadhyay S.M. Robust nanocatalyst membranes for degradation of atrazine in water. *Journal of Water Process Engineering*, October 2018, № 25, pp. 15-21;

7. Liu H., Xia L., Dai Y., Zhao M., Zhou Z., Liu H. Fabrication and characterization of novel hydroxyapatite/porous carbon composite scaffolds. *Materials Letters*, 2012, 66, pp. 36-38;

8. Pekala W. R., Hopper R. W. Low-density microcellular carbon foams. *Journal of Materials Science*, 1987, vol. 22, no. 5, pp. 1840-1844;

9. Manocha S., Kalpesh P., Manocha L.M. Development of carbon foam from phenolic resin via template route. *Indian Journal of Engineering and Materials Sciences*, October 2010, № 17, pp. 338-342;

10. Inagaki M., Qiu J.S., Guo Q.G. Carbon foam: preparation and application. *Carbon*, 2015, № 87, pp. 128–152;

11. Turgut G., Eksilioglu A., Gencay N., Gonen E., Hekim N., Yardım M. F., Sakiz D., Ekinçi E. Pore structure engineering for carbon foams as possible bone implant material. *Journal of Biomedical Materials Research Part A*, 2007, pp. 588-596.

**КИНЕТИКА ЖИДКОФАЗНОГО ОКИСЛЕНИЯ УГЛЕРОДНЫХ И
УГЛЕРОД-УГЛЕРОДНЫХ КОМПОЗИЦИОННЫХ МАТЕРИАЛОВ
В СМЕСИ СЕРНОЙ И АЗОТНОЙ КИСЛОТ**

Хачатурян А.А.^{1,2}, Данилов Е.А.¹, Самойлов В.М.¹

¹АО «НИИГрафит», г. Москва

²РХТУ им. Д.И. Менделеева, г. Москва

dogrann@inbox.ru

Аннотация

В работе проведено исследование кинетики жидкофазного окисления углеродных и углерод-углеродных композиционных материалов в смеси серной и азотной кислот. Рассчитаны кинетические параметры процессов: константы скоростей, энергии активации и предэкспоненциальные множители. Полученные значения констант скоростей и энергий активации могут быть объяснены влиянием на скорость окисления, с одной стороны, реакционной способности кристаллитов материала, связанной со степенью графитации, а с другой – доступностью реакционных центров, которая определяется открытой пористостью. Показано, что наибольшие значения энергии активации характерны для материалов, прошедших высокотемпературную обработку, и, следовательно, имеющих высокую степень графитации. Результаты исследования могут быть использованы при моделировании процессов окисления имеющихся и вновь разрабатываемых углеродных материалов.

Ключевые слова: углеродный материал, жидкофазное окисление, углерод-углеродный композиционный материал, энергия активации, открытая пористость.

Введение

В последние десятилетия углерод-углеродные композиционные материалы (УУКМ) и искусственные графиты (ИГ) нашли широкое применение в области электрохимии для изготовления деталей топливных элементов, электродов, носителей катализаторов [1], а также в аэрокосмической отрасли - в составе изделий, которые используются в высокотемпературных окислительных потоках и должны обладать повышенной стойкостью к агрессивным средам [2]. В ряде областей применения изделия из УУКМ подвергаются воздействию реагентов со значительным окислительным потенциалом и коррозионной активностью: азотная, серная, соляная кислоты и др.

Как известно, существуют два основных подхода к снижению скорости окисления ИГ и УУКМ: ограничение доступа окислителя в поры композиционного материала путем заполнения пустот путем пропитки или нанесения покрытий и высокотемпературная обработка, которая приводит к повышению упорядоченности структуры и степени графитации [3,4], что обеспечивает снижение реакционной способности.

В работе [5] была исследована кинетика газофазных реакций и абляции различных типов УУКМ в среде аргона, водорода и кислорода. На основании экспериментальных данных авторы пришли к выводу, что наибольшей стойкостью к окислению обладали УУКМ, подвергшиеся высокотемпературной обработке.

В работе [6] были исследованы процессы газофазного окисления двухмерноармированных УУКМ (2D-УУКМ) при различных температурах. Показано, что окисление начиналось с границы раздела волокно/матрица, причем связующее окислялось намного быстрее, чем наполнитель; при температурах окисления 745-800°C энергия активации составляла 2340-2496 кДж/г, а при температурах 850-900°C - уже 1656-2148 кДж/г, что указывает на смену механизма доминирующего химического процесса.

Целью данной работы является установление кинетических параметров жидкофазного окисления углеродных материалов для прогнозирования их стойкости в окислительных средах

Методическая часть

Для исследования окислительной способности было выбрано 6 углеродных материалов (УМ): ИГ марок МПГ-6 и ЗОПГ; 2D- и трехмерноармированные (3D-) УУКМ; 2D-УУКМ, прошедший высокотемпературную термообработку при температуре графитации 2800°C (2D-УУКМгр.), а также стеклоуглерод марки СУ-2500.

Жидкофазное окисление проводили в смеси серной (осч 11-5, ООО «Сигма Тек», РФ) и азотной (осч 18-4, АО «ЛенРеактив», РФ) кислот с соотношением 4:1 в течение 10 минут при $T=18, 35, 45, 55, 65^{\circ}\text{C}$.

Каждые 30 секунд образец извлекали, промывали дистиллированной водой и этанолом для полного удаления следов смеси кислот, помещали в сушильный шкаф при 70°C до установления постоянной массы.

Плотность и открытую пористость материалов оценивали методом гидростатического взвешивания по ГОСТ 15139.

Результаты и обсуждение

На рисунке 1 представлены фотографии графитов марки МПГ-6 и ЗОПГ после жидкофазного окисления.



Рисунок 1 - Фотографии образцов графитов МПГ-6 и ЗОПГ после жидкофазного окисления

Видно, что между характером текстуры образцов после окисления и технологией их получения существует прямая зависимость: графит марки

ЗОПГ, получаемый на основе среднезернистого кокса, отличается от мелкозернистого графита МПГ6 размером зон, не подвергшихся травлению, что свидетельствует о влиянии структуры и степени графитации наполнителя на окислительную стойкость УМ.

На рисунке 2 представлены фотографии 2D- и 3D-УУКМ до и после жидкофазного окисления:

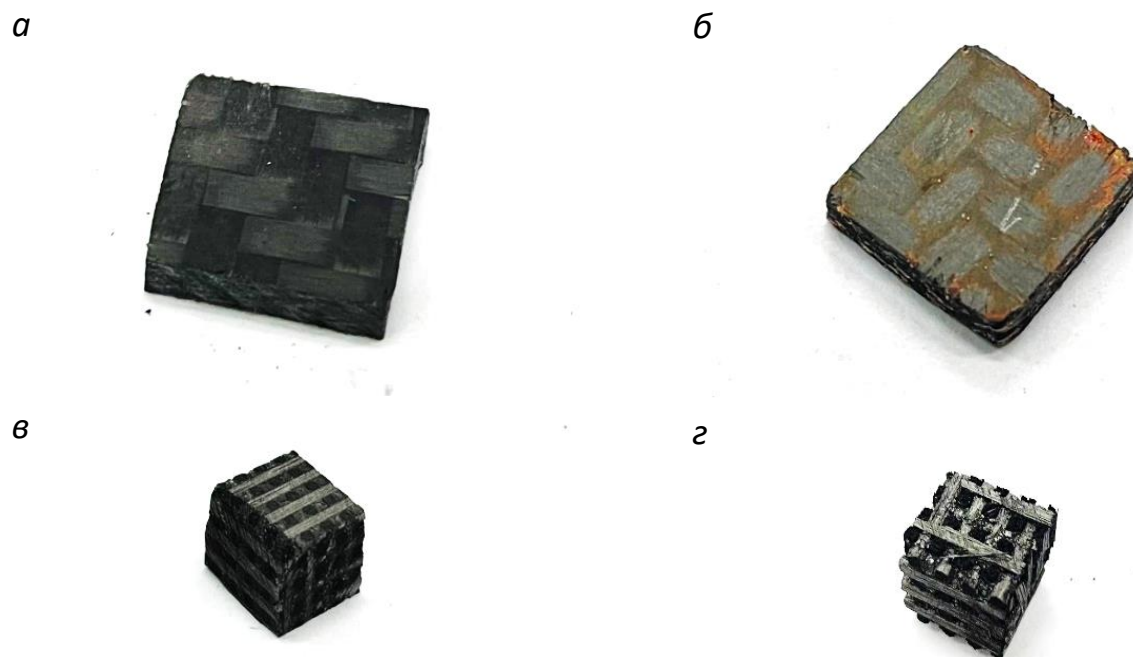


Рисунок 2 - Фотографии 2D-УУКМ (а, б) и 3D-УУКМ (в, г) до (а, в) и после (б, г) жидкофазного окисления

Следует отметить, что максимальное изменение геометрических параметров наблюдалось для образцов ЗОПГ, МПГ-6 и 3D-УУКМ. На представленных фотографиях (рис. 1 и 2) также видно, что в случае УУКМ жидкофазному окислению подвергается прежде всего матрица, которая в процессе эксперимента практически вытравливается, в то время как армирующий материал (жгуты УВ) сохраняют целостность.

Из полученных экспериментальных данных по изменению массы были построены кинетические кривые (рисунок 3), по которым были определены эффективные константы скорости процесса окисления при различных температурах.

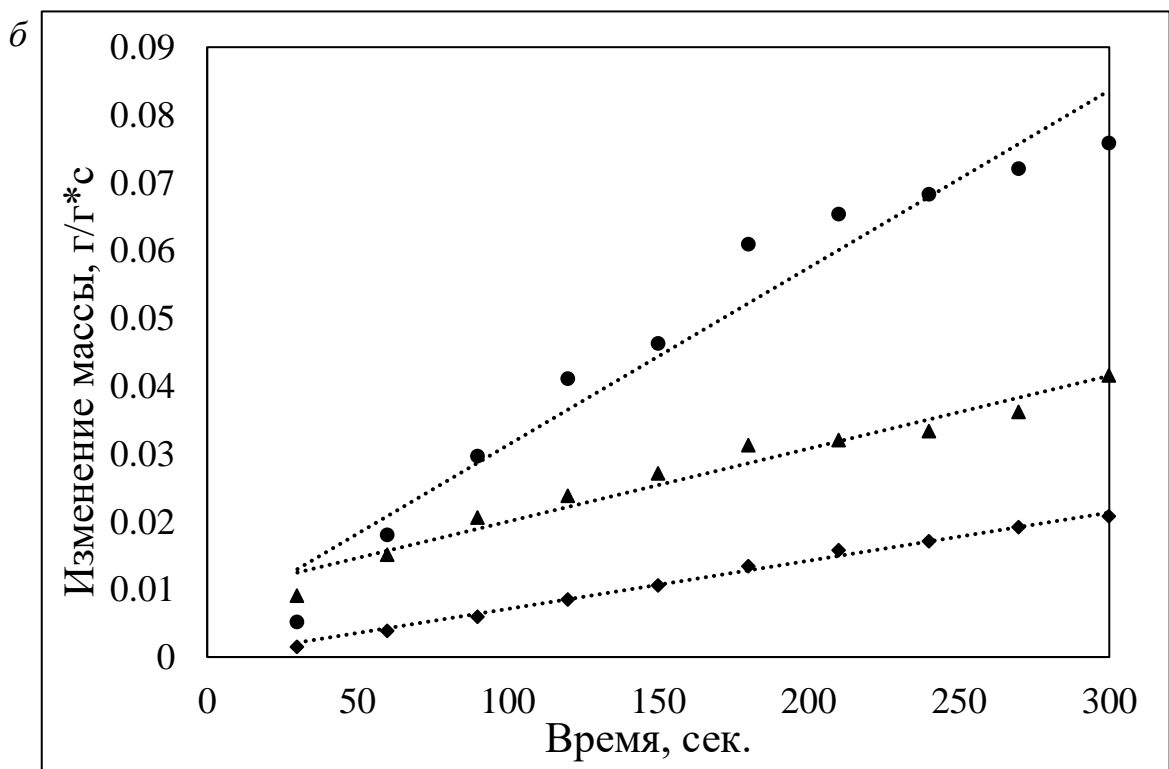
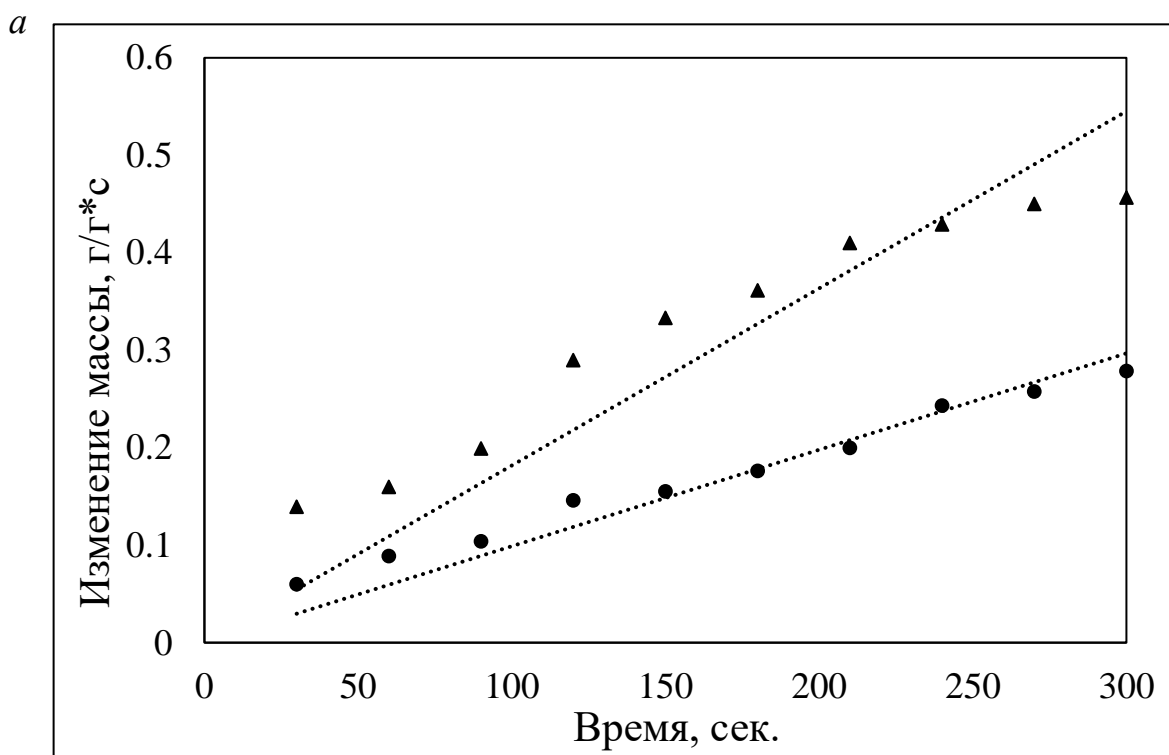


Рисунок 3 - Кинетические кривые окисления образцов ИГ: (а) ЗОПГ (●) и МПГ-6 (▲) при 45°C; (б) 2D-УУКМ (▲), 2D-УУКМ (гр.) (◆) и 3D-УУКМ (●) при 45°C

Оказалось, что окисление во всех случаях описывается формальными кинетическими уравнениями нулевого порядка, что соответствует данным, приводимым в литературе [7].

Для всех образцов наблюдался период индукции (около 30 сек), сопровождавшийся ростом массы и связанный с необходимостью предварительного смачивания поверхности и пропитки открытых пор до начала интенсивного окисления.

В таблице 1 представлены данные по относительному изменению массы в результате жидкофазного окисления при различных температурах.

Таблица 1 – Изменение массовых характеристик материалов в процессе окисления

Образец	Скорость линейного уноса					ρ , кг/м ³	Изменение массы, %
	18 °С	35 °С	45 °С	55 °С	65 °С		
МПГ-6	0,236	0,867	1,273	1,376	1,684	1,6	49,07
ЗОПГ	0,116	0,209	0,946	1,139	2,108	1,9	58,82
2D-УУКМ	0,0254	0,0373	0,0466	0,0616	0,088	1,5	9,91
2D-УУКМ (гр.)	0,0108	0,0168	0,0184	0,0238	0,0286	1,8	4,02
3D-УУКМ	0,0629	0,106	0,171	0,272	0,389	1,9	16,68

Примечание: размерность скоростей линейного уноса - мм/с $\times 10^6$

Из данных, приведенных на рисунке 3 и в таблице 1, можно сделать вывод, что скорости окисления и итоговые потери массы для УУКМ примерно на порядок ниже по сравнению с ИГ.

В таблице 2 представлены результаты расчета кинетических параметров жидкофазного окисления для каждого из материалов.

Таблица 2 – Кинетические параметры образцов в процессе жидкофазного окисления

Образец	Константа скорости					E_a , кДж/г	lgA
	18°C	35°C	45°C	55°C	65°C		
МПГ-6	0,208	1,065	1,023	1,378	1,817	426,45	117,6
ЗОПГ	0,09	0,152	0,597	0,989	1,963	675,44	72,5
2D-УУКМ	0,071	0,114	0,152	0,202	0,21	237,27	38,4
2D-УУКМ (гр.)	0,023	0,06	0,071	0,093	0,103	310,93	51,2
3D-УУКМ	0,087	0,156	0,207	0,225	0,315	251,81	41,1

Примечание: размерность констат скоростей- г/г·с, $\times 10^3$

Значения энергий активации были рассчитаны по уравнению Аррениуса. Сравнение полученных значений различных материалов приведено на рисунке 4.

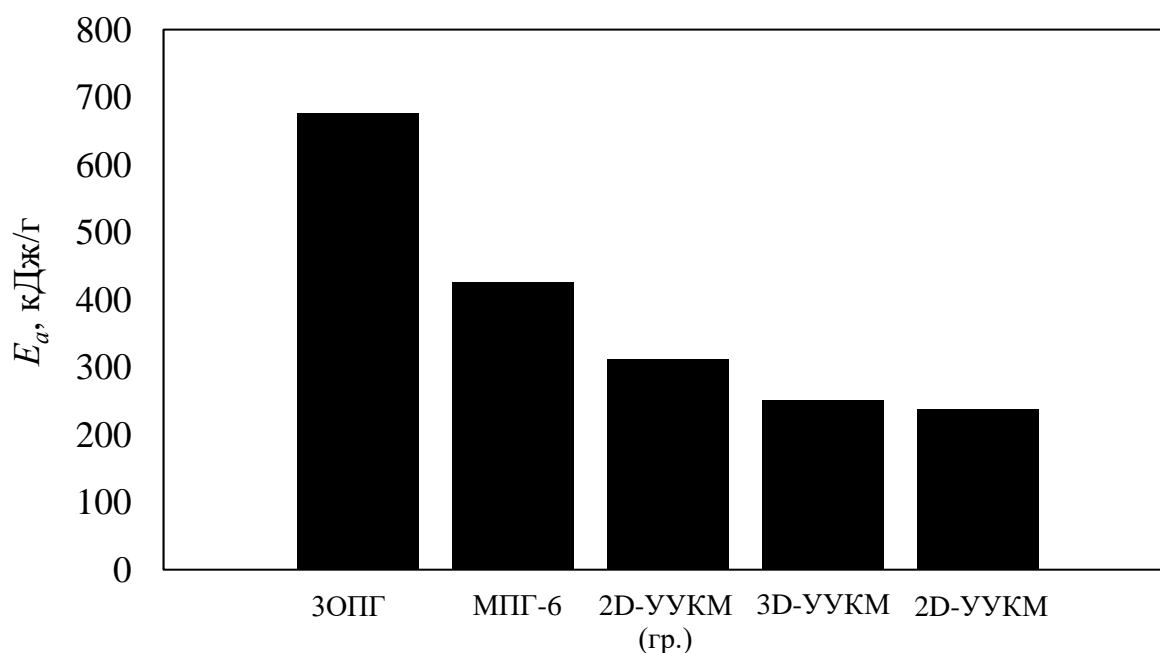


Рисунок 4 – Значения энергии активации жидкофазного окисления ИГ и УУКМ

Из данных рисунка 4 видно, что энергия активации ИГ в целом выше по сравнению с УУКМ, причем графитация приводит к повышению значения энергии активации для УУКМ.

Согласно классическим представлениям, устойчивость к окислению определяется открытой пористостью материала. Полученные данные по энергии активации искусственных графитов и УУКМ примерно в 1,5 раза ниже современных опубликованных результатов по низкотемпературному окислению кислородом [8,9] при низких значениях уноса. Очевидно, что максимальную энергию активации процесса жидкофазного окисления имеют поликристаллические графиты МПГ и ЗОПГ. По-видимому, это связано с минимальным количеством активных центров указанных материалов, достигаемым в результате графитации, причём среднезернистый графит марки ЗОПГ, отличающийся наиболее высокой степенью графитации, имеет E_a порядка 675 кДж/г. Мелкозернистый графит МПГ, имеющий меньшую степень графитации, имеет и заметно меньшее значение E – 426 кДж/г.

Материалы типа УУКМ имеют в своём составе около 50 об.% наполнителя – в данном случае углеродных волокон на основе ПАН, являющихся углеродным материалом с промежуточной способностью к графитации [10]. После термообработки при 2800°С материал 2D-УУКМгр. также имеет достаточно высокую энергию активации - 311 кДж/г. В отсутствие такой термообработки энергия активации процесса окисления материала 2D УУКМ снижается до 237 кДж/г. Примерно такую же энергию активации имеет 3D-УУКМ с конечной температурой обработки 2100°С (252 кДж/г).

С другой стороны, наблюдавшиеся в эксперименте отличия в абсолютных значениях эффективных констант скоростей показывают, что окисление УУКМ происходит на порядок медленнее по сравнению с искусственными графитами. Согласно классическим представлениям, другим важнейшим фактором, влияющим на окислительную способность УМ, является открытая пористость [7].

В общем случае открытая пористость будет определять доступность активных атомов углерода для окислителя. Однако, несмотря на то, что по плотности исследуемые материалы мало отличаются, доля открытой пористости для графитов составляет 40-50 % от общей пористости, в то время как для УУКМ она составляет от 2 до 4 %. По-видимому, именно это и определяет наблюдаемую разницу в скоростях окисления.

Стеклоуглерод не имеет открытой пористости, поэтому на начальном этапе жидкофазного окисления значимого уноса не наблюдается, и скорость окисления оказалась пренебрежимо мала.

Заключение

В результате проделанной работы можно сделать вывод, что на значения констант скоростей реакции жидкофазного окисления углеродных материалов влияет прежде всего величина открытой пористости. Открытая пористость для УУКМ составляет 2 – 4 %, в то время как для графитов марки ЗОПГ и МПГ-6 приблизительно 16 – 18%. Наличие открытых пор облегчает транспорт и доступ окислителя к поверхности материала, поэтому скорость реакции увеличивается с ростом величины открытой пористости. Этим можно объяснить низкие значения констант скоростей для УУКМ по сравнению с ИГ.

Энергия активации для графитов марки ЗОПГ и МПГ-6, а также 2D-УУКМгр. составляет 675,44 кДж/г, 426,45 кДж/г и 310,93 кДж/г, соответственно, в то время как для 2D-УУКМ и 3D-УУКМ: 237,27 кДж/г и 251,81 кДж/г. Примечательно, что наибольшие значения энергии активации характерны для материалов, прошедших высокотемпературную обработку, и, следовательно, имеющих высокую степень графитации, которая приводит к повышению степени упорядоченности кристаллитов, увеличению их размеров и снижению дефектности материала. На основании этого можно сделать вывод, что энергетические параметры процесса жидкофазного окисления УУКМ и ИГ зависят от средней степени графитации. Полученные

экспериментальные данные по энергиям активации ИГ и УУКМ примерно в 1,5 раза ниже современных опубликованных результатов по газофазному окислению, что может быть объяснено диффузионным контролем процесса в рассмотренном случае.

Список использованной литературы

1. Ilic I. K., Oschatz M. The Functional Chameleon of Materials Chemistry—Combining Carbon Structures into All-Carbon Hybrid Nanomaterials with Intrinsic Porosity to Overcome the “Functionality-Conductivity-Dilemma” in Electrochemical Energy Storage and Electrocatalysis //Small. – 2021. – Т. 17. – №. 19. – С. 2007508.
2. McKee D. W., Spiro C. L. The effects of chlorine pretreatment on the reactivity of graphite in air //Carbon. – 1985. – Т. 23. – №. 4. – С. 437-444.
3. Lewis J. B. Modern aspects of graphite technology //London-New York. – 1970.
4. Бушуев Ю.Г. Углерод-углеродные композиционные материалы М.: Металлургия. 1994.
5. Vignoles G. L., Lachaud J., Aspa Y. Environmental effects: Ablation of C/C materials—surface dynamics and effective reactivity //Ceramic Matrix Composites: Materials, Modeling and Technology. – 2014. – С. 353-388.
6. Guo W. et al. Oxidation kinetics and mechanisms of a 2D-C/C composite //Carbon. – 2006. – Т. 44. – №. 15. – С. 3269-3276.
7. Головина Е. С. Реакции углерода с газами //М.: ИЛ. – 1963.
8. Бардин Н.Г. Жаростойкие покрытия для углеродных и углерод-карбидокремниевых композиционных материалов. Дисс. Канд. Техн. Наук. ИМЕТ РАН, 2020 – 145 с.

9. Одейчук А.Н., Комир А.Н. Моделирование окисления графита в среде кислорода при температуре 400-800°C // Письма в ЭЧАЯ. – 2015. – Т. 12. - №2(193). – С. 532-542.

10. Chand S. Review carbon fibers for composites //Journal of materials science. – 2000. – Т. 35. – №. 6. – С. 1303-1313

**ПОЛУЧЕНИЕ АНИЗОТРОПНЫХ ВЫСОКОТЕПЛОПРОВОДНЫХ
СИЛИКОНОВЫХ ТЕРМОПРОКЛАДОК ДЛЯ ОХЛАЖДЕНИЯ
ЭЛЕКТРОННЫХ УСТРОЙСТВ**

Романов Н.С.^{1,2}, Гурова Е.М.^{1,3}, Данилов Е.А.¹

¹АО «НИИГрафит», г. Москва

²РХТУ им. Д.И. Менделеева, г. Москва

³МГТУ им. Н.Э. Баумана, г. Москва

533west484@gmail.com

Аннотация

В работе описано получение композиционных пленок на основе эксфолиированного природного графита и кремнийорганического эластомера, полученных методом *in situ* полимеризации в суспензии графита в эластомере с последующим литьем. Показано, что даже при относительно небольших временах обработки препарата природного графита в изопропанол в ультразвуковой ванне (30 ч.) происходит эффективная эксфолиация, что видно по резкому снижению интенсивности рефлекса (002) на рентгенограмме. Для композиционных пленок с использованием метода лазерной вспышки получены концентрационные и температурные зависимости тепло- и температуропроводности; также изучена зависимость анизотропии свойств от концентрации наполнителя. Показано, что уровень свойств образцов с содержанием наполнителя более 40 масс.% превосходит описанные в литературе данные. Результаты исследования предназначены к использованию при разработке новых типов высокоэффективных термопрокладок для охлаждения электронных компонентов.

Ключевые слова: полимерный композиционный материал, полимерные пленки, термопрокладка, теплопроводность,

температуропроводность, природный графит, эксфолиация, графен, анизотропия свойств.

Введение

Уменьшение размеров логических элементов и рост производительности вычислительных микросхем влечет за собой повышение удельного тепловыделения и появление малоконтролируемых локальных перегревов, следствием которых являются снижение производительности и выход из строя электронных компонентов. Для удовлетворения требованиям к производительности и надежности электронных схем необходим правильный и своевременный отвод выделяемого в системе тепла из рабочего пространства. Поэтому разработка любых вычислительных приборов и систем должна сопровождаться решением вопросов, связанных с управлением температурным режимом теплонагруженных компонентов. К числу различных методов, используемых для отвода тепла от устройств, относится разработка новых термоинтерфейсных материалов с высокой теплопроводностью [1], температуропроводностью, и анизотропией теплопроводности, определяющей способность термоинтерфейса устранять локальные перегревы [2].

Геометрические неровности и шероховатость посадочных поверхностей тепловыделяющего и охлаждающего элементов мешают их плотному тепловому контакту, из-за чего фактическая площадь теплопередачи ограничивается точками соприкосновения контактных поверхностей, и составляет по различным оценкам 1-2% от общей геометрической площади контакта [3]. Ее повышения можно достичь, используя термоинтерфейсы, которые уменьшают воздушные зазоры, увеличивают площадь теплопередачи между поверхностями тепловыделяющего элемента и основного контура охлаждения и снижают контактные тепловые сопротивления.

Самым распространённым видом термоинтерфейсных материалов являются термопасты, однако они обладают, как правило, невысокими значениями теплопроводности и анизотропии теплопроводности, процесс их нанесения трудоемок и не поддается автоматизации, а в ходе эксплуатации они могут высыхать и вытекать из места крепления электронного устройства с системой охлаждения [4]. Эти проблемы можно решить путем использования термопрокладок. Благодаря эластичности и гибкости термопрокладки обладают высокой эффективностью при сопряжении поверхностей даже с крупными воздушными зазорами, которые могут возникнуть вследствие перекосов при монтаже или наличия крупных дефектов соприкасающихся поверхностей [5].

Термопрокладки обычно состоят из полимерной матрицы, армированной высокотеплопроводными частицами. Полимерная матрица придает термопрокладкам гибкость и эластичность, в то время как наполнители отвечают за создание «тепловых дорожек», по которым и передается тепло от электронного устройства к системе охлаждения [1].

Одним из перспективных связующих для создания термоинтерфейсов являются кремнийорганические полимеры, т.к. они нетоксичны, термически и химически стабильны, технологичны в переработке, а также обладают высокой эластичностью [6].

Широкое применение нашли графитовые термопрокладки. Природный графит является легкодоступным материалом, обладающим высокими теплофизическими свойствами и термостойкостью [7]. Однако вследствие значительных размеров частиц и относительно низкого аспектного отношения (анизометричности), перколяция в подобных системах достигается при достаточно высоких концентрациях наполнителя, что приводит к потере гибкости термопрокладки [1]. Применение эксфолиированного графита в качестве наполнителя позволяет добиться более высоких значений теплопроводности и анизотропии теплопроводности

в составе композиционного материала, а также снизить значение порога перколяции [8].

В настоящей работе повышение анизотричности частиц графита проводили методом жидкофазной ультразвуковой эксфолиации, отличающейся простотой аппаратного оформления и масштабируемостью. Кроме того, данный метод позволяет сохранить кристаллическую структуру исходного материала в плоскости слоя с минимальным ростом дефектности [9], [10]. Полученные эксфолиированные препараты были использованы при изготовлении композиционных термопрокладок на основе силикона. В работе изучены концентрационные и температурные зависимости теплофизических свойств термопрокладок.

Методическая часть

Эксфолиация графита (марка ГСМ-2, ГОСТ 17022) проводилась в среде изопропилового спирта (абс., АО «Экос-1», РФ) в ультразвуковой ванне

UZV-1514.2 (ООО «Новотех-ЭКО», РФ) в течение 30 часов при концентрации

графита 6 г/л. Растворитель удалялся отгонкой под вакуумом на ротационном испарителе RV 8 (ИКА, Германия) при 50 °С и остаточном давлении 70-80 мм рт.ст.; полученный порошок дополнительно высушивался в сушильном шкафу при 100 °С до постоянной массы.

Композиционный материал (КМ) получали с помощью метода *in situ* полимеризации. В качестве полимерной матрицы использовали силиконовый компаунд Пентэласт-1130 (ООО «Пента Юниор», РФ). Связующее после вакуумной дегазации смешивали в ступке с эксфолиированным графитом до получения однородной массы. Полученную смесь помещали в форму для литья из высокотемпературного модельного пластика (непористый жесткий полиуретан) и проводили сшивку силикона при 100 °С.

Измерение латеральных размеров частиц проводили на приборе для определения размеров частиц комбинированным методом лазерной дифракции и анализа изображений (Microtrac Flex, США).

Рентгеновские дифрактограммы были получены с помощью порошкового дифрактометра (Bruker D8 Advance, Германия) с шагом сканирования $0,02^\circ$ (медное излучение с длиной волны $\lambda=1,5418 \text{ \AA}$).

Температуропроводность (α) и теплоемкость (C_p) (образец сравнения – графит *Poco*) КМ измеряли методом лазерной вспышки (Netzsch LFA 467 Hyper Flash, Германия) в соответствии со стандартом ASTM E1461-13. Теплопроводность образцов рассчитывали по уравнению (1):

$$\lambda = \alpha \cdot C_p \cdot \rho, \quad (1)$$

где ρ – плотность материала, которая была получена непосредственным измерением массы (m) и линейных размеров образца (V) – $\rho = \frac{m}{V}$.

Анизотропию теплопроводности рассчитывали по формуле (2):

$$A = \frac{\lambda_l}{\lambda_n}, \quad (2)$$

где λ_l – теплопроводность в плоскости пленки, λ_n – теплопроводность перпендикулярно плоскости пленки.

Результаты и обсуждение

Характеризация эксфолированного графита

На рисунке 1 приведены гистограммы распределения размеров частиц исходного и эксфолированного графита соответственно. Видно, что латеральные размеры при эксфолиации значительно уменьшаются (максимум распределения смещается с 154 мкм до 45 мкм) за счет разрушения исходных частиц под действием ультразвука, т.к. при больших размерах слоистых частиц растворителю труднее проникать в межслоевое пространство из-за чего начинается преобладание процессов фрагментации над процессами расклинивания и сдвига [11].

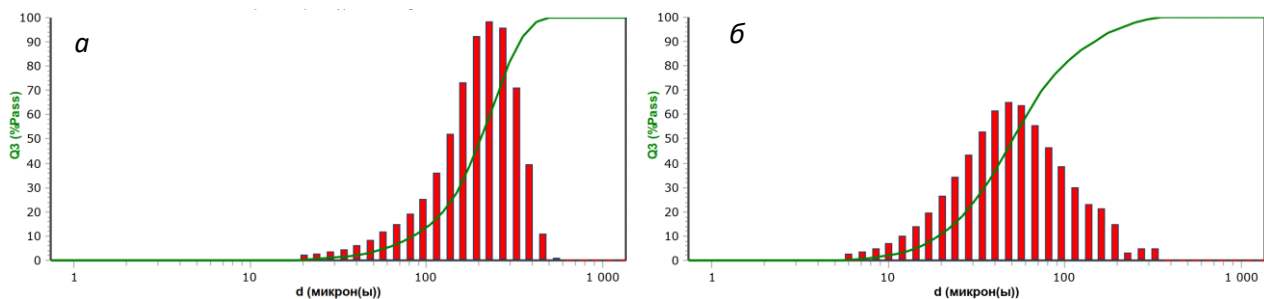


Рисунок 1 - Распределения частиц по размерам: (а) исходный графит; (б) эксфолиированный графит

На рисунке 2 показаны рентгеновские дифрактограммы исходного и эксфолиированного графита. В целом, рентгенограммы типичны для высококристаллических графитоподобных материалов.

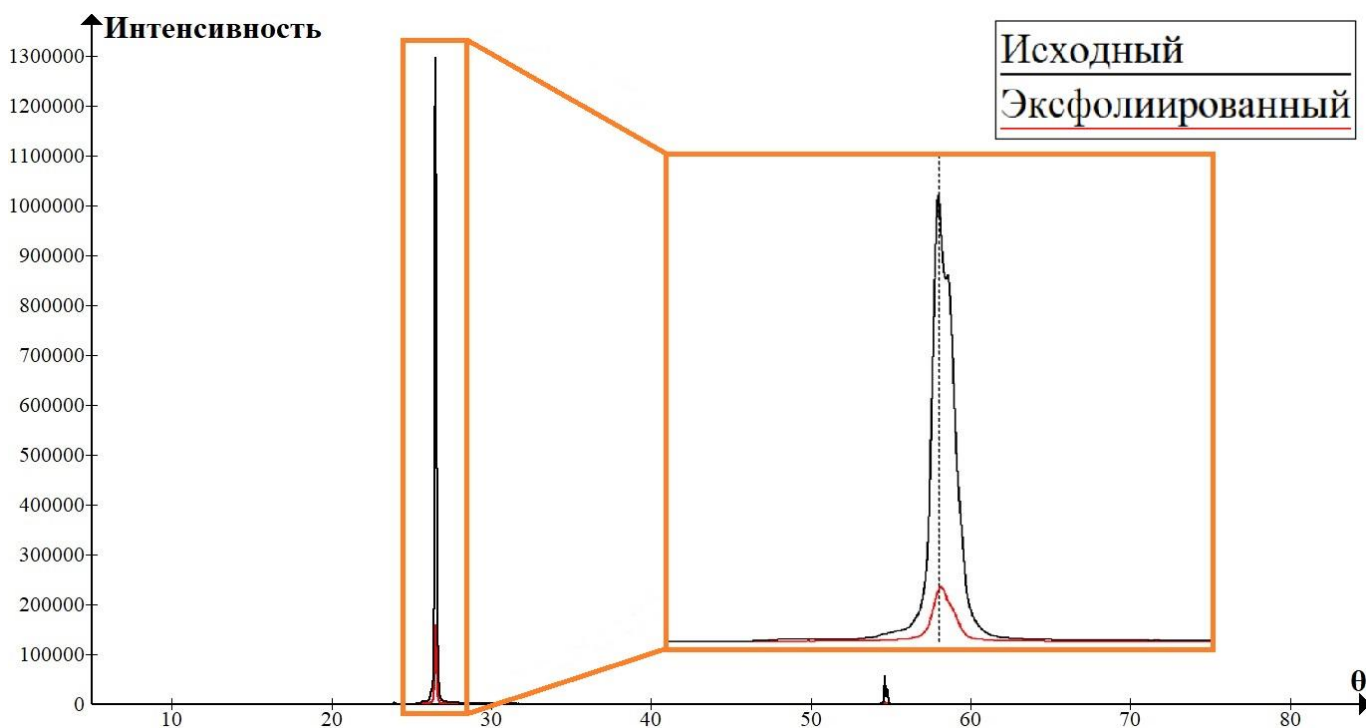


Рисунок 2 - Порошковые рентгеновские дифрактограммы исходного и эксфолиированного графита с увеличением окрестности пика (002)

Высокая интенсивность пика (002) у эксфолиированного графита показывает, что структура графита в плоскости слоя не нарушена, а

положение пика свидетельствует о том, что межплоскостное расстояние не изменяется по сравнению с исходным графитом. С другой стороны, интегральная интенсивность пика (002) у эксфолированного графита в 8 раз ниже, чем у исходного, что указывает на уменьшение размеров кристаллитов [12]. Данные наблюдения свидетельствуют об успешной эксфолиации графита и отсутствии признаков интеркаляции и окисления в его структуре.

Исследование теплофизических свойств полученных образцов

Из данных рисунка 3а видно, что значения теплопроводности как в плоскости плёнки (λ_l), так и по толщине (λ_n), возрастают с увеличением содержания наполнителя (за исключением небольшого уменьшения λ_n при содержании наполнителя 50 масс.%, что может быть обусловлено повышением пористости и реагломерацией наполнителя при высоких концентрациях).

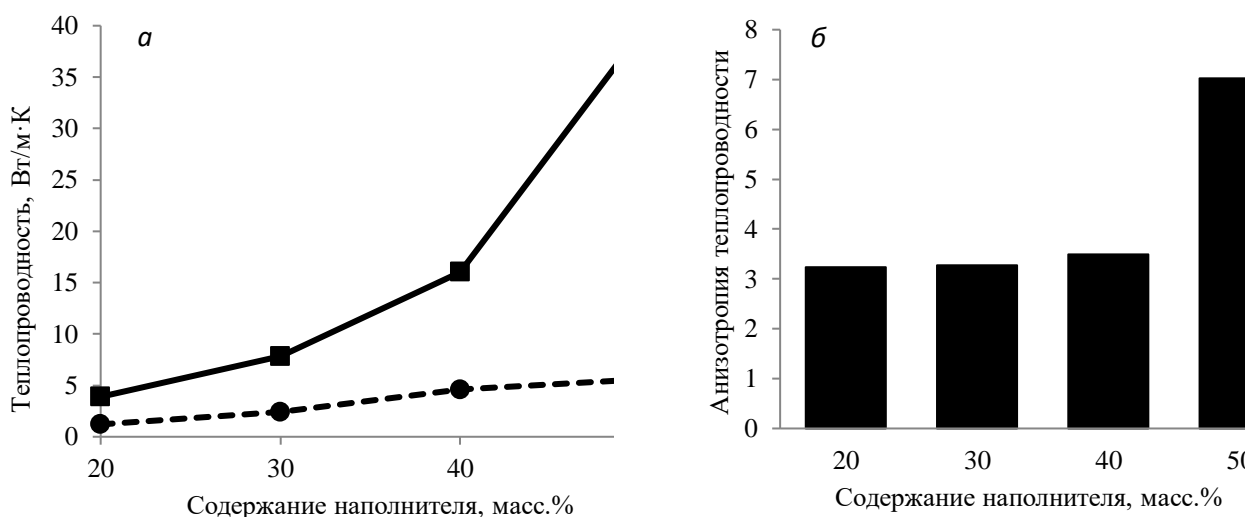


Рисунок 3 – Концентрационные зависимости теплопроводности образцов: (а) зависимость теплопроводности образцов в плоскости плёнки (■) и по толщине (●); (б) зависимость анизотропии тепло- и температуропроводности образцов от содержания наполнителя

Из данных диаграммы на рисунке 3б, можно сделать вывод, что значения анизотропии в интервале концентраций наполнителя 20–40 масс.%

практически не изменяются, а при концентрации наполнителя 50 масс.% (рисунок 3а и 3б) происходит резкое увеличение λ_l и анизотропии теплопроводности, что может быть связано с тем, что при содержании свыше 40 масс.% повышение концентрации частиц графита приводит к увеличению плотности контактов между частицами наполнителя и созданию протяженных теплопроводящих путей.

Температурные зависимости температуропроводности образцов представлены на рисунке 4. Видно, что температуропроводность с повышением температуры при всех концентрациях снижается, что отвечает лимитированию процессов теплопереноса тепловым рассеянием носителей (фононов). Стоит отметить, что снижение значений температуропроводности при нагревании от 25 до 100 °С не превышает 35% от значения при 25 °С.

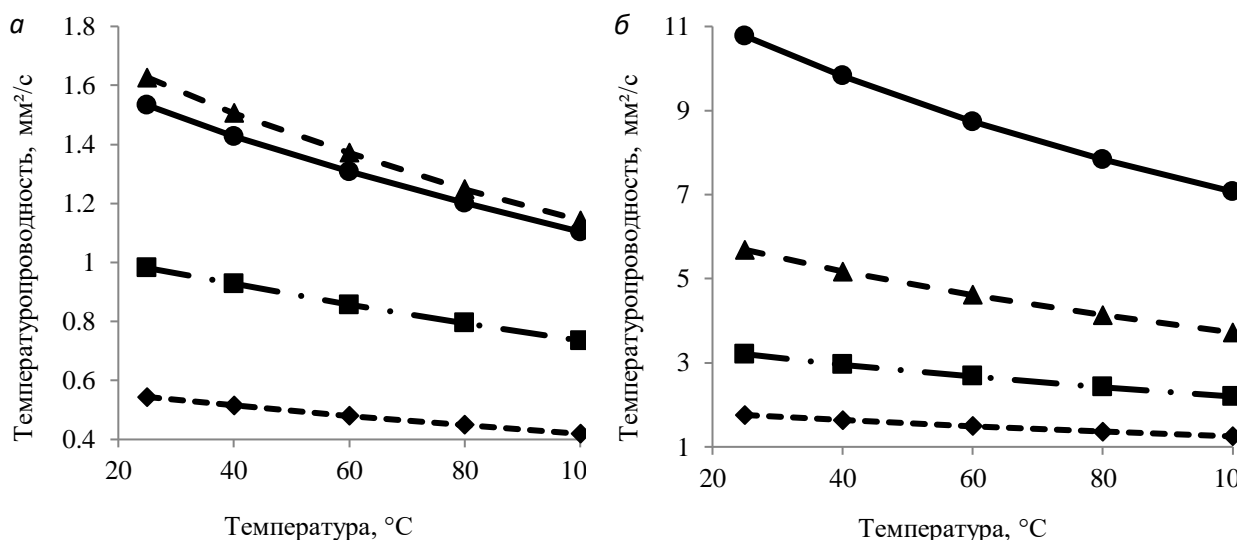


Рисунок 4 - Зависимость значений температуропроводности от температуры измерения: (а) по толщине; (б) в плоскости образца (массовое содержание ● – 50 масс.%; ▲ – 40 масс.%; ■ – 30 масс.%; ◆ – 20 масс.%)

Таким образом, описанные в работе эластичные пленочные композиционные материалы (термопрокладки) отличаются повышенными по сравнению с описанными в литературе материалами теплофизическими свойствами. Температуропроводность с повышением температуры падает

приблизительно линейно, причем более резко с повышением содержания наполнителя от 40 масс.% и выше.

Заключение

В работе получены композиционные термопрокладки на основе кремнийорганического эластомера, наполненного эксфолиированным графитом, методом *in situ* полимеризации с последующим формованием. Показано, что природный графит может быть успешно эксфолиирован в изопропанолe под действием ультразвука без заметного снижения степени кристалличности и изменения межплоскостного расстояния при достаточно небольшом времени обработки (30 ч.) по сравнению с приводимыми в литературе данными (до 460 ч.). Эксфолиированный графит позволяет получить высоконаполненные эластичные термопрокладки на основе кремнийорганических эластомеров с высокой теплопроводностью ($\lambda_n = 5,58$ Вт/м·К; $\lambda_l = 39,20$ Вт/м·К) и анизотропией теплопроводности (до 7,0) при содержании наполнителя 50 масс.%, причем резкий рост λ_l и анизотропии происходит при концентрации более 40 масс.%. Температуропроводность полученных термопрокладок при нагревании до 100°C уменьшается не более чем на 35%.

Список использованной литературы

1. Guo X. A review of carbon-based thermal interface materials: Mechanism, thermal measurements and thermal properties / Guo X., Cheng S., Cai W., Zhang Y., Zhang X. // *Materials & Design* – 2021. – Vol. 209. 20 p.
2. Han J. An Anisotropically High Thermal Conductive Boron Nitride/Epoxy Composite Based on Nacre-Mimetic 3D Network / Han J., Gaolai D., Gao W., Bai H. // *Advanced Functional Materials* – 2019. – Vol. 29, No. 13. 9 p.
3. Prasher R. Thermal interface materials: historical perspective, status, and future directions. *Proc IEEE* – 2006. – Vol. 94 No. 8. P.1571–1586.

4. В. С. Кондратенко, Металлогибридные термоинтерфейсы с высокой теплопроводностью [Текст] / В. С. Кондратенко, Ю. И. Сакуненко, А. А. Высоканов // Прикладная физика. – 2017. – № 1. – С.85-89.
5. Stadler R., Maurer A. Methods for durability testing and lifetime estimation of thermal interface materials in batteries //Batteries. – 2019. – Vol. 5. – No. 1. – P. 34.
6. Zhu Q. Effects of graphene on various properties and applications of silicone rubber and silicone resin / Zhu Q., Wang Z., Zeng H., Yang T., Wang X. // Composites Part A: Applied Science and Manufacturing – 2021. – Vol. 142. 16 p.
7. Mokhena T.C. Thermal Conductivity of Graphite-Based Polymer Composites / Mokhena T. C., Mochane M. J., Sefadi J. S., Motlounge S. V., Andala D. M. // Impact of Thermal Conductivity on Energy Technologies – 2018. P.181-197.
8. Chung D.D.L. A review of exfoliated graphite // Journal of Materials Science – 2016. – Vol. 51, No. 1. P.554–568.
9. Moazzami Gudarzi M., Asaad M., Mao B. Chlorosulfuric acid-assisted production of functional 2D materials // npj 2D Mater Appl – 2021. – Vol. 5, No. 35. 7 p.
10. Khan U. et al. High-concentration solvent exfoliation of graphene // Small. – 2010. – Vol. 6, No. 7. P. 864-871.
11. Nie X., Li G., Jiang Z., Li W., Ouyang T., Wang J. Co-Solvent Exfoliation of Hexagonal Boron Nitride: Effect of Raw Bulk Boron Nitride Size and Co-Solvent Composition. Nanomaterials – 2020. – Vol. 10. 14 p.
12. Wang W. Control of number of graphene layers using ultrasound in supercritical CO₂ and their application in lithium-ion batteries / Wang W., Wang Y., Gao Y., Zhao, Y. // Journal of Supercritical Fluids. – 2014. – Vol. 85. P.95-101.

**ЭЛЕКТРОФИЗИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ПЛЕНОК НА ОСНОВЕ
МАЛОСЛОЙНЫХ ГРАФЕНОВЫХ ЧАСТИЦ, ПОЛУЧЕННЫХ
УЛЬТРАЗВУКОВОЙ ЭКСФОЛИАЦИЕЙ В ЭТИЛЕНГЛИКОЛЕ**

Данилов Е.А.¹, Калякин Т.С.^{1,2}, Дарханов Е.В.¹

¹ АО «НИИГрафит», г. Москва

² РХТУ им. Д.И. Менделеева, г. Москва

egadaniлов@rosatom.ru

Аннотация

В работе описаны свойства пленок на основе малослойных графеновых частиц, полученных прямой жидкофазной эксфолиацией природного графита в среде этиленгликоля под действием ультразвука. Основное внимание уделено влиянию концентрации на свойства суспензий (удельная электропроводность, вязкость) и пленок на их основе (удельное электросопротивление, удельная электропроводность, вольтамперные характеристики). Проведена оценка механизма переноса заряда в пленках и оптимальной концентрации дисперсной фазы суспензии.

Ключевые слова: графен, эксфолиация, обработка ультразвуком, электропроводящие покрытия, электропроводность, углеродные пленки, перколяция

Введение

Тонкие плёнки – слои материала, толщина которых не превышает нескольких микрометров; отличительной особенностью таких пленок является существенное влияние наличия поверхностных слоев на их макросвойства. Они находят широкое применение во многих областях техники, прежде всего, в электронике, микро- и наноэлектронике. Изготовление тонких плёнок является одним из основных процессов

производства электронных устройств. Особенно активно развивается направление получения электропроводящих пленок с использованием технологий печатной электроники, что позволяет при минимальных затратах времени получать изделия сложных контуров и электронные устройства непосредственно на подложке, не прибегая к сложным технологиям напыления, маскирования, литографии.

Суспензии малослойных графеновых частиц (МГЧ) привлекают значительное внимание в связи с развитием технологий печатной электроники, для которых необходимы электропроводящие чернила, лишенные ряда недостатков металлов (низкая стойкость к окислению, агломерация, склонность к седиментации вследствие высокой плотности частиц) и пригодные для получения пленок с минимальным уровнем электросопротивления [1]. Наиболее развитым способом получения МГЧ является технология окисления-эксфолиации-восстановления графита, основанная на модифицированном методе Хаммерса [2]. Технология не лишена ряда недостатков, в первую очередь, связанных с высокой дефектностью получаемых частиц оксида графена и, как следствие, высоким электросопротивлением пленок на основе таких суспензий, в связи с чем в последние годы значительное число работ посвящено развитию методов прямой эксфолиации высокосовершенных углеродных материалов, в первую очередь, природного графита (ПГ) [3]. Подробно описаны способы эксфолиации в водных средах в присутствии поверхностно-активных веществ [4], N-метил-2-пирролидона, диметилформамида [5]. Поскольку вода слабо смачивает поверхность графита и не компенсирует энергию новой образующейся при эксфолиации поверхности, а используемые в настоящее время растворители отличаются токсичностью, целесообразным является поиск новых дисперсионных сред для проведения процесса. Этиленгликоль (ЭГ) имеет поверхностное натяжение 46,1 мН/м (20°C), близкое к оптимальному для компенсации поверхностной энергии графена [6], малотоксичен и имеет пригодные для струйной печати показатели вязкости,

что делает его перспективной средой для проведения процесса прямой ультразвуковой (УЗ) эксфолиации.

Целью настоящей работы было установление связей между концентрацией МГЧ в суспензиях, полученных методом прямой УЗ-эксфолиации в среде ЭГ, и основными свойствами суспензий, определяющих их пригодность для применения в области печатной электроники (удельная электропроводность и вязкость суспензий, основные электрофизические свойства пленок на их основе).

Методическая часть

Суспензии исходного ПГ (марка ГЭ-1) в ЭГ (99,5+%, Acros) с концентрацией 0,1-20 мг/мл подвергали УЗ-обработке с использованием диспергатора погружного типа (МЭФ-391, акустическая мощность 200 Вт, резонансная частота 22,5 кГц) в течение 7 часов. Исследовали распределения частиц по размерам (метод лазерной дифракции, Microtrac SYNC), удельную электропроводность суспензий (Seven Compact Conductivity meter S230, Mettler Toledo). Измерения вязкости проводили на пробах суспензий 40 мл на вибрационном вискозиметре (SV-10, A&D) (частота 30 Гц). Температурные зависимости вязкости получали путем нагрева ячейки с пробой в проточном водяном термостате.

Пленки получали методом *drop-casting* на поверхность предметного стекла. Измерения вольтамперных характеристик (ВАХ) и удельного электросопротивления (УЭС) проводили четырехзондовым методом с помощью прецизионного источника-измерителя B2901A (Keysight) в интервале напряжений смещения ± 40 В, значение УЭС вычисляли из угла наклона вольтамперной характеристики на участке линейности.

Результаты и обсуждение

Из данных зависимости удельной электропроводности (κ) от концентрации (c) через 3 и 7 часов УЗ-обработки видно, что зависимости

имеют принципиально одинаковый характер с выраженным минимумом (рисунок 1 а, б) в области концентраций дисперсной фазы 1-10 мг/мл. Можно предположить, что механизм эксфолиации при разных концентрациях принципиально разный. В том случае, если свойства суспензий определялись бы характеристиками двойного электрического слоя (ДЭС), с возрастанием массовой концентрации наблюдались бы эффекты одновременного повышения численной концентрации дисперсной фазы и одновременного некоторого сжатия ДЭС, причем первый эффект должен доминировать, что привело бы к монотонно возрастающему характеру зависимости [7]. С другой стороны, если бы только исходная концентрация дисперсной фазы определяла перенос заряда в данной системе, зависимость ожидаемо носила бы перколяционный характер. Таким образом, удельная электропроводность суспензий определяется не только численной концентрацией дисперсной фазы, но и изменениями механизма диспергирования (эксфолиации), а также локальных свойств среды.

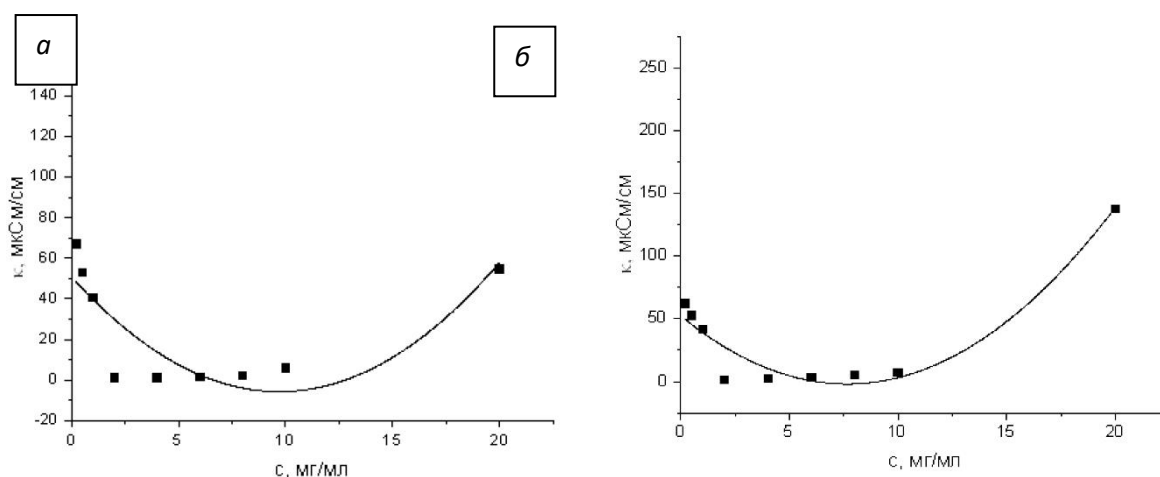


Рисунок 1 – Зависимости удельной электропроводности суспензий от концентрации: (а) 3 ч УЗ-обработки; (б) 7 ч УЗ-обработки

Результаты исследования динамической вязкости суспензий приведены на рисунке 2. Стоит обратить внимание на то, что вязкость полученных суспензий с концентрацией исходного ПГ 1 и 4 мг/мл ниже значения вязкости чистого ЭГ. В свою очередь, увеличение концентрации МГЧ

приводит к закономерному росту вязкости. Данное явление при меньших на порядок концентрациях уже было описано в литературе, где в качестве среды был использован НМП [8]. Авторы объясняют это влиянием адсорбции дисперсионной среды на поверхности частиц, однако вопрос требует более подробного рассмотрения. В отличие от данных работы [8], где наблюдалась типичная перколяционная зависимость с резким возрастанием вязкости при достижении концентрации 5 мг/мл, использование ЭГ, как среды для проведения прямой эксфолиации ПГ при различных концентрациях, характеризуется слабой зависимостью вязкости от концентрации дисперсной фазы, что в данном случае можно объяснить нивелированием эффектов структурообразования при течении анизометричных частиц в среде с близкой поверхностной энергией.

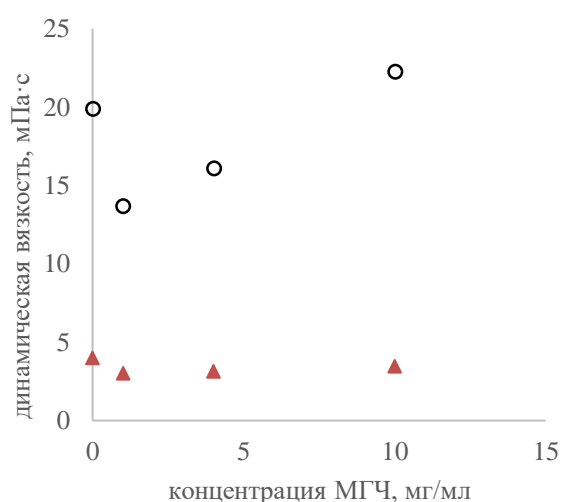


Рисунок 2 – Зависимости вязкости суспензий МГЧ от концентрации дисперсной фазы при температурах 20°C (○) и 70°C (▲)

Таким образом, исходя из реологических данных, можно отметить возможность применения суспензий МГЧ в ЭГ в качестве электропроводящих чернил, т.к. они удовлетворяют общепринятым требованиям для струйной печати низковязкими чернилами: динамическая вязкость 1-20 мПа·с до температур 50-70 °С [9].

Для определения оптимума оптических и электрофизических свойств пленок, а также реологии суспензий МГЧ необходимо иметь представление о достаточной концентрации исходной суспензии, гарантирующей достижение минимального электросопротивления. Это позволяет свести к минимуму число проходов при печати, снизить вязкость исходных суспензий и расход МГЧ.

Результаты измерений удельного электросопротивления (УЭС) приведены на **рисунке 3 а**. Анализируя приведенные данные, можно отметить, что при концентрации дисперсной фазы 6 мг/мл и выше значения УЭС перестают значительно изменяться. Таким образом, данную концентрацию можно считать достаточной для получения стабильных пленок с невысоким УЭС. Полученные значения (порядка 1-10 Ом·см) значительно ниже по сравнению с опубликованными ранее данными для подобных объектов [1, 10], уровень УЭС гораздо ниже, что свидетельствует о высоком качестве эксфолиации.

Обращает на себя внимание практически линейное возрастание электропроводности в зависимости от объемной доли (φ) МГЧ в суспензии (**рисунк 3 б**) в исследуемом интервале концентраций, можно отметить, что такое поведение системы может свидетельствовать о ее нахождении в окрестности порога перколяции [11]. Однако концентрационная зависимость УЭС имеет гиперболический, а не экспоненциальный характер, и система в исследованной области лежит над порогом перколяции.

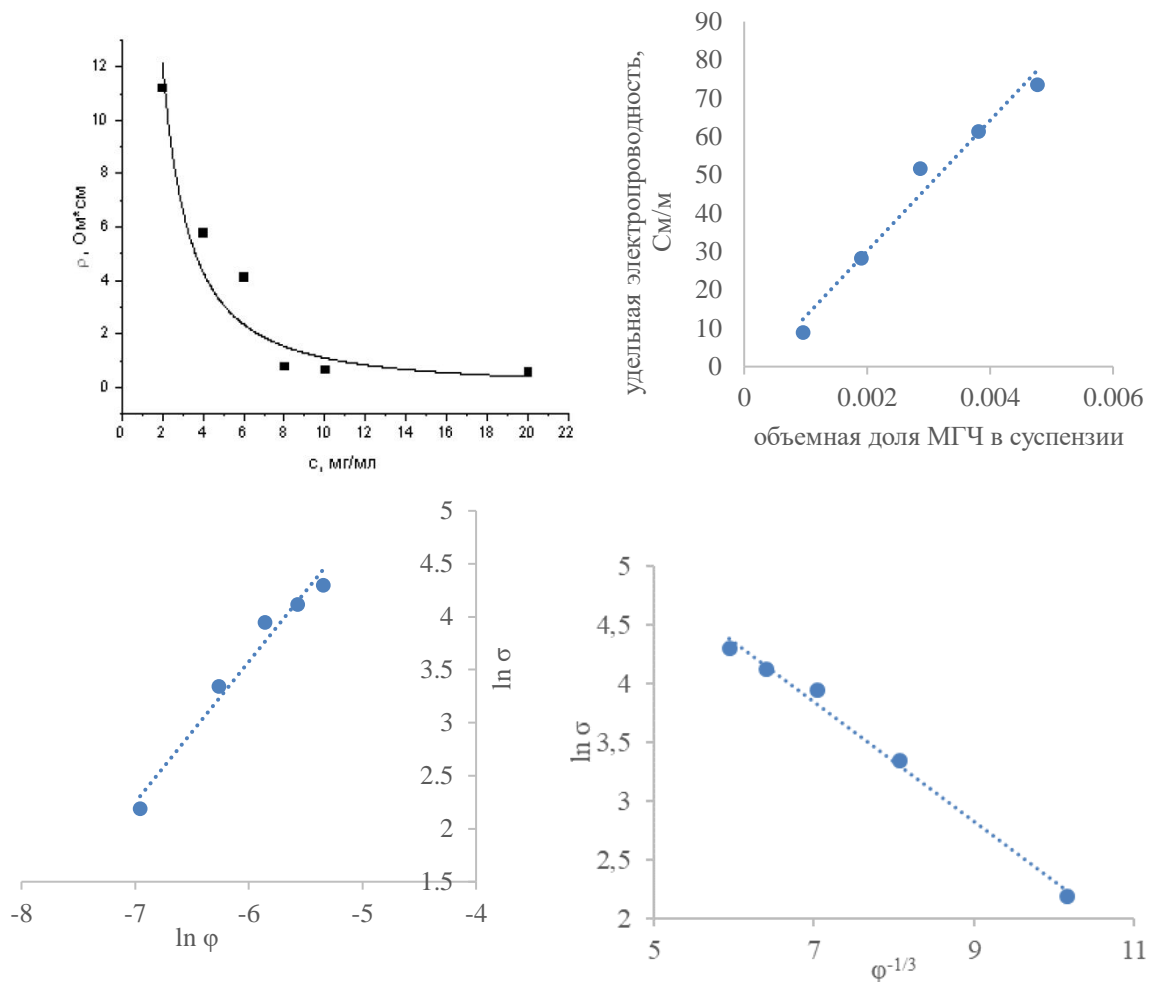


Рисунок 3 – Концентрационные зависимости электрофизических свойств пленок на основе МГЧ: (а) удельное электросопротивление; (б) удельная электропроводность; (в) описание в терминах теории перколяции; (г) описание в терминах туннельной проводимости

На рисунке 3 в приведена двойная логарифмическая зависимость электропроводность-концентрация, используемая для поиска параметров корреляционного уравнения в терминах теории перколяции [12]. Простейшее формальное выражение для электропроводности в окрестности порога перколяции дается формулой 1:

$$\sigma_m = A_0 |\varphi - \varphi_c|^s, \quad (1)$$

где σ_m - удельная электропроводность материала,

A_0 – константа,

φ – объемная доля наполнителя,

φ_c – порог перколяции,

s – фрактальная размерность перколяционной сетки.

Видно, что двойная логарифмическая зависимость хорошо описывается линейной корреляцией ($\ln\sigma_m \propto \ln\varphi$). Из этого следует, что порог перколяции (φ_c) находится при значительно меньших концентрациях ($\varphi \gg \varphi_c$) относительно исследованного диапазона, что соответствует лучшим данным для значений порогов перколяции в системах на основе графена [12]. В терминах туннельной проводимости, основы теории которой описаны в работе [13], обработка данных в координатах $\ln\sigma_m \propto \varphi^{-1/3}$ приводит к корреляции высокого качества ($R^2=0,985$). Это свидетельствует о том, что перенос заряда через границы частиц и межчастичные контакты является лимитирующим для полученных пленок.

Одним из важнейших параметров, определяющим пригодность работы материала в режиме линейного резистора, являются ВАХ. Данный режим характерен для целевой области применения (прозрачных электродов и контактных дорожек) пленок на основе МГЧ [14]. На **рисунках 4 а-в** приведены ВАХ для нескольких суспензий различной концентрации. Видно, что в области напряжений смещения около 0 В все характеристики линейны и симметричны относительно нуля, что отвечает чисто резистивному переносу заряда без поляризации. Выше пороговых значений напряжений смещения (рабочих токов), ВАХ имеют точки перегиба, за пределами которых остаются линейными, что дополнительно подтверждает туннельный механизм проводимости.

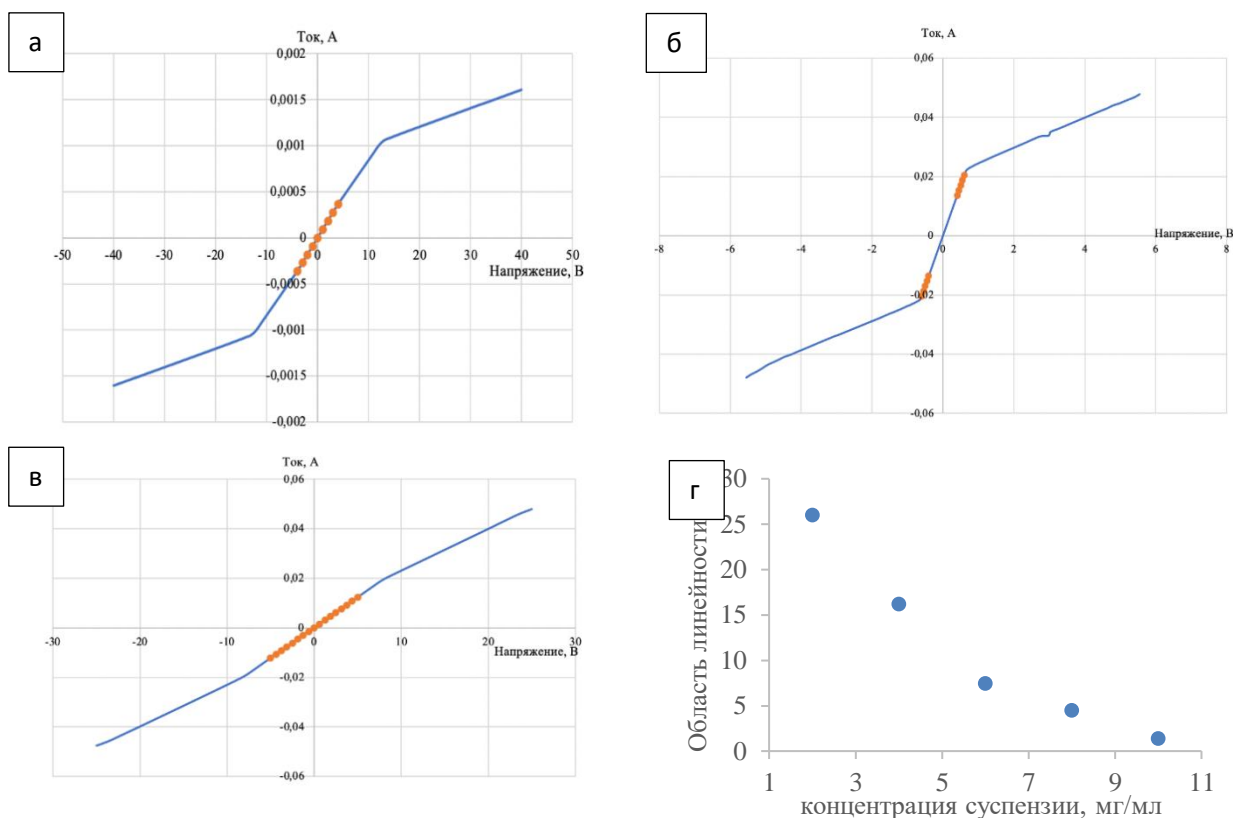


Рисунок 4 – ВАХ пленок на основе МГЧ: (а) концентрация суспензии 2 мг/мл; (б) 6 мг/мл; (в) 10 мг/мл; (г) концентрационная зависимость ширины участка линейности ВАХ от концентрации суспензии

Зависимость ширины полосы линейности ВАХ от концентрации приведена на **рисунке 4 г**. Из вида данной зависимости можно сделать вывод о том, что область линейности снижается с повышением концентрации экспоненциально; концентрация 6 мг/мл является достаточной для достижения низкого значения УЭС и уверенной линейной работы пленки в интервале напряжений смещения как минимум ± 4 В. Это удовлетворяет общим требованиям к работе компонентов микроэлектроники [15].

Таким образом, концентрация исходной суспензии МГЧ в ЭГ около 6 мг/мл после нанесения пленки обеспечивает сочетание низкого уровня УЭС и достаточно широкого участка линейности ВАХ.

Заключение

В ходе проведенных исследований показано, что новый способ прямой УЗ-эксфолиации природного графита в среде этиленгликоля позволяет

достигнуть высоких концентраций суспензий МГЧ, что приводит к возможности нанесения пленок, обладающих очень низкими значениями УЭС, причем УЭС пленок значительно зависит от концентрации частиц в исходной суспензии.

Концентрационные зависимости удельной электропроводности суспензий проходят через минимум в области средних концентраций (2-10 мг/мл), что свидетельствует о сложном механизме переноса заряда. Наличие МГЧ не оказывает заметного влияния на вязкость суспензий, особенно при повышенных температурах. Несмотря на некоторое возрастание динамической вязкости с ростом концентрации суспензии, ожидаемого экспоненциального роста не наблюдалось.

УЭС пленок на основе суспензий МГЧ в ЭГ снижается при повышении концентрации исходной суспензии по гиперболическому закону, причем значения стабилизируются при концентрации 6 мг/мл и выше. Удельная электропроводность пленок с повышением объемной доли МГЧ в исходной суспензии растет практически линейно. Описание в терминах теории перколяции говорит о том, что даже минимальная из исследованных концентраций (0,2 мг/мл) значительно превышает перколяционный порог. Таким образом, даже невысокие концентрации МГЧ способны обеспечить высокую электропроводность пленок при токах порядка нескольких мА, причем механизм переноса остается туннельным вплоть до очень высоких концентраций, что свидетельствует о решающей роли контактных и активационных явлений в переносе заряда.

ВАХ полученных пленок отличаются линейностью и обеспечивают стабильную работу материала в практически значимом интервале. Установлено, что концентрация суспензии 6 мг/мл обеспечивает достаточный уровень свойств при минимальном содержании МГЧ. Результаты работы представляют интерес для развития технологий гибкой и печатной электроники.

Список использованной литературы

1. Pandhi T., Chandnani A., Subbaraman H. et al. A Review of Inkjet Printed Graphene and Carbon Nanotubes Based Gas Sensors // *Sensors*. – 2020. – Т. 20. – С. 5642.
2. Martínez-Flores R., Canto-Aguilar E.J., Rodríguez-Gattorno G. et al. Inkjet-Printed Reduced Graphene Oxide (rGO) Films For Electrocatalytic Applications // *Journal of The Electrochemical Society*. – 2019. – Т. 166. - № 5. – С. H3279-H3285.
3. Xu Y., Cao H., Xue Y. et al. Liquid-Phase Exfoliation of Graphene: An Overview on Exfoliation Media, Techniques, and Challenges // *Nanomaterials*. – 2018. – Т. 8. - № 11. – С. 942.
4. Samoilov V.M., Danilov E.A., Nikolaeva A.V. et al. Formation of graphene aqueous suspensions using fluorinated surfactant-assisted ultrasonication of pristine graphite // *Carbon*. – 2015. - Т. 84. – С. 38-46.
5. Bhoria R.S. Enhancing Liquid Phase Exfoliation of Graphene in Organic Solvents with Additives // *Graphene and Its Derivatives - Synthesis and Applications*. – 2019. – 100 С.
6. Hernandez Y., Nicolosi V., Lotya M. et al. High-yield production of graphene by liquid-phase exfoliation of graphite // *Nature Nanotechnology*. – 2008. – Т. 3. – С. 563–568.
7. Данилов Е.А. Электропроводящие суспензии и пленки малослойных графеновых частиц, полученных методом прямой эксфолиации // дисс. канд. хим. наук. – М.: 2023. – 164 с.
8. Barwich S., Coleman J.N., Mobius M.E. Yielding and flow of highly concentrated, few-layer graphene suspensions // *Soft Matter*. – 2015. – Т. 11. – С. 3159-3164.
9. Fernandes I.J., Aroche A.F., Schuck A. Lamberty P., Peter C.L., Hasenkamp W., Rocha T.L.A.C. Silver nanoparticle conductive inks: Synthesis, characterization, and fabrication of inkjet-printed flexible electrodes // *Scientific reports*. – 2020. – Т. 10. – №. 1. – С. 1-11.

10. Martínez-Flores R., Canto-Aguilar E.J., Rodríguez-Gattorno G. et al. Inkjet-Printed Reduced Graphene Oxide (rGO) Films For Electrocatalytic Applications // Journal of The Electrochemical Society. – 2019. – T. 166. - № 5. – C. H3279-H3285.
11. Kirkpatrick S. Percolation and Conduction // Reviews of Modern Physics. – 1973. – V. 45 – № 4. – C. 574-588.
12. Cunningham G., Lotya M, McEvoy N., Duesberg G.S., van der Schoot P., Coleman J.N. Percolation scaling in composites of exfoliated MoS₂ filled with nanotubes and graphene // Nanoscale. – 2012. – T. 4. – C. 6260-6264.
13. Oskouyi A., Sundararaj U., Mertiny P. Tunneling Conductivity and Piezoresistivity of Composites Containing Randomly Dispersed Conductive Nano-Platelets // Materials. – 2014. – T. 7. – C. 2501-2521.
14. Dang M.C., Dang T.M.D., Fribourg-Blanc E. Inkjet printing technology and conductive inks synthesis for microfabrication techniques // Adv. Nat. Sci.: Nanosci. and Nanotechnol. – 2013. – T. 4. – C. 1-7.
15. Huang Q., Zhu Y. Printing Conductive Nanomaterials for Flexible and Stretchable Electronics: A Review of Materials, Processes and Applications // Adv. Mater. Technol. – 2019. – T. 4. – №. 5. – C. 1800546.

**ВОЗМОЖНОСТИ ПРИМЕНЕНИЯ МЕТОДА РЕНТГЕНОВСКОЙ
КОМПЬЮТЕРНОЙ ТОМОГРАФИИ ДЛЯ ИССЛЕДОВАНИЯ
УГЛЕРОДНЫХ МАТЕРИАЛОВ**

Горина В.А., Малинина Ю.А., Чеблакова Е.Г.

АО «НИИГрафит», г. Москва

VAGorina@rosatom.ru

Аннотация

Рассмотрены возможности и особенности применения различных методов «трехмерного материаловедения» для исследования внутренней структуры углеродных материалов. Приведены методика и результаты исследования макроструктуры разных классов углеродных материалов с плотностью от 0,47 до 1,98 г/см³ методом рентгеновской компьютерной томографии. В качестве объектов исследования выбраны материалы и готовые изделия: углеродное волокно, композиционные материалы с полимерной матрицей, а также углеродные пены.

Исследования проводились на оборудовании фирмы Bruker (Германия): рентгеновская микротомографическая система SkyScan 1272.

В процессе исследования были получены томограммы, на основе которых анализировали внутреннюю структуру образцов. Реконструкция сечений и объемных моделей проведена в программах сканера NRecon, CTvox и CTan.

На основании представленных результатов сделан вывод о том, что метод рентгеновской компьютерной томографии позволяет получить большой объем информации о внутренней структуре материалов и качестве изделий из углеродных материалов и сочетает в себе возможности рентгенографического контроля, методов микроскопии и порометрии.

Показана возможность применимости метода рентгеновской компьютерной томографии для контроля качества изделий из углеродных композиционных материалов объемного армирования.

Ключевые слова: компьютерная томография, внутренняя структура, углеродные материалы, композиционные углеродные материалы, плотность, параметры съемки.

Введение

В настоящее время при исследовании материалов все более широко применяется направление материаловедения, называемое «3D Materials Science», или «трехмерное материаловедение» [1]. Методы «трехмерного материаловедения» позволяют исследовать объемную структуру материалов и объектов, не разрушая их. Особенно часто применяется компьютерная томография (рентгеновская, электронная, нейтронная и атомно-зондовая). Область использования каждого из этих методов определяется характеристикой материала образцов и спецификой решаемых задач [2].

Рентгеновская компьютерная томография применяется при изучении макро- и микрообъектов для получения трехмерных изображений внутренней структуры материалов с разрешением до 1 мкм. Электронная томография применяется для получения трехмерных изображений нано- и субмикроструктур, исследования строения границ микрообъектов и несовершенств кристаллической структуры. Метод нейтронной томографии позволяет получить хороший результат при изучении многокомпонентных материалов, состоящих из веществ с близкими характеристиками по поглощению рентгеновского излучения. Атомно-зондовая томография позволяет изучать структуру материалов на атомарном уровне.

В данной работе для исследования углеродных материалов (УМ) был использован метод рентгеновской компьютерной томографии (РКТ). Метод РКТ позволяет быстро провести исследование образцов материалов, не

требует специальной пробоподготовки и дает подробную информацию об объемном строении исследуемых объектов.

Главной целью использования РКТ в материаловедении является качественная и количественная оценка элементов внутреннего строения материалов и изделий, включающих как структурные составляющие, так и дефекты микро- и макроструктуры. К основным дефектам УМ можно отнести: трещины, включения, поры, расслоения, нарушение целостности или ориентации армирующих элементов в объемно армированных композиционных материалах [3]. Для готовых изделий методом РКТ могут определяться наличие и расположение инородных включений, пустот, а также областей с пониженной плотностью [4]. Метод РКТ особенно интересен для исследования структуры композиционных материалов, включающих в себя структурные элементы различных форм и ориентации. Гетерогенная структура композиционных материалов обуславливает возможность появления специфических видов скрытых дефектов, например, смещения волокон, их неправильной ориентации или объемной доли, расслоения, неравномерности распределения структурных составляющих, трещин и повреждений в материале матрицы [5]. Наличие таких дефектов негативно влияет на эксплуатационные характеристики изделий, но зачастую неопределимы другими методами.

В настоящей работе показана возможность применения метода компьютерной томографии для исследования различных видов УМ. Приведены параметры съемки на рентгеновском микротомографе и показаны возможности данного метода при реконструкции внутренней структуры образцов УМ и изделий из них.

Исследования проводились на оборудовании фирмы Bruker (Германия): рентгеновская микротомографическая система SkyScan 1272.

Реконструкция сечений и объемных моделей проведена в программах сканера NRecon, CTvox и CTan.

Рентгеновский компьютерный сканер SkyScan 1272 состоит из трех основных частей: источника рентгеновского излучения, держателя образца и детектора рентгеновского излучения. В камере микротомографа образец облучается рентгеновским микрофокусным источником 20-100 кV с мощностью 10 Вт, с получением теневого изображения плоской проекции. Перемещение источника относительно образца и поворот образца на 360° с фиксированным шагом позволяет получить набор трансмиссионных рентгеновских снимков, обработка которых дает возможность произвести реконструкцию объекта [6]. Система SkyScan 1272 позволяет определять объемные элементы структуры размером до $1 \cdot 10^{-9}$ мм³.

Особенностью томографических исследований в Испытательном центре АО «НИИГрафит» является то, что практически каждый раз мы имеем дело с новым материалом. Это могут быть углерод-углеродные композиционные материалы, углепластики, углеродные пены и войлоки, волокна, пирографит и так далее. Каждый из этих материалов обладает своим набором свойств, а главное - своим значением плотности, что делает необходимым индивидуальный подбор параметров сканирования для каждого из материалов.

К основным параметрам сканирования относятся:

- Выбор фильтра. Для настройки мощности рентгеновского пучка SkyScan 1272 оснащен шестиполосным чейнджером фильтров, каждому из которых соответствуют определенные значения напряжения и тока источника. Для рентгенопрозрачных материалов энергия источника может быть низкой. Для материалов с высокой плотностью и, следовательно, с высоким рентгеновским поглощением, необходимо более жесткое излучение, с высоким напряжением источника.
- Время экспозиции. Более длительное время экспозиции приводит к лучшему соотношению сигнал/шум и, следовательно, к лучшему качеству изображения, но увеличивает время сканирования.

- Шаг вращения объекта. Чтобы получить достаточную информацию для изучения внутренней структуры образца и выполнения 3D реконструкции, требуется множество различных проекций, обычно более 1000.

Дополнительные параметры: количество кадров, усредняемых в каждом положении (Averaging) для уменьшения шума и случайное перемещение объекта (Random movement) для уменьшения кольцевых артефактов.

Для определения правильности подбора режима сканирования обычно делают серию быстрых сканов с разными значениями этих параметров на одном образце.

Результаты исследований в виде сечений и 3D реконструкций УМ представлены на рисунках.

На рисунках 1 и 2 представлены сечения и 3D реконструкция УМ с низкой плотностью. Детально видна структура материалов, могут быть оценены некоторые числовые характеристики, такие как размер филаментов волокон или диаметр и толщина стенок ячеек в пенах.

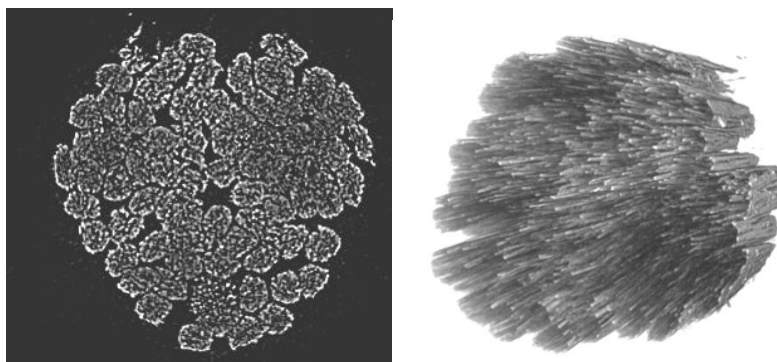


Рисунок 1 Углеродное волокно. Плотность $1,74 \text{ г/см}^3$. Параметры сканирования: 200 мА- 50 кV без использования фильтра.
Шаг вращения $0,2$ градуса, размер пикселя $2,72 \text{ мкм}$.

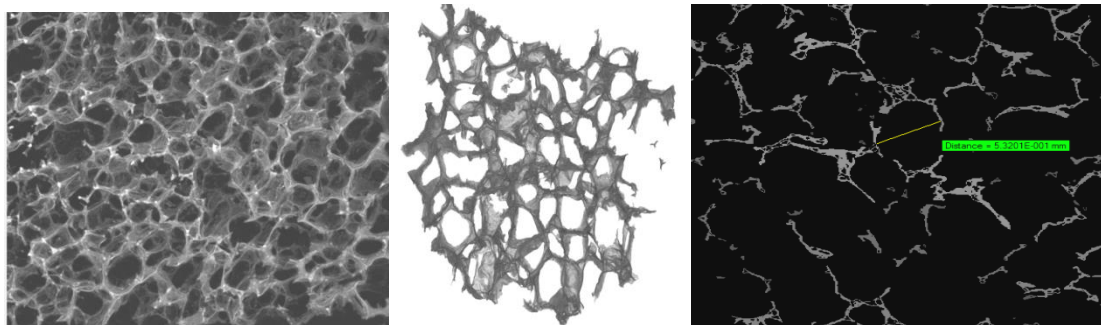


Рисунок 2 Углеродные пены. Плотность $0,47 \text{ г/см}^3$
 Параметры сканирования: 200 мА- 50 кV без использования фильтра.
 Шаг вращения $0,1$ градуса, размер пикселя $3,54 \text{ мкм}$.

На рисунке 3 показан результат томографического исследования изделия из углепластика (плотность $1,45\text{-}1,49 \text{ г/см}^3$), полученного экструзионным прессованием. Хорошо видны внутренние дефекты в виде пустот, пузырьков воздуха, а также различия в плотности отдельных участков детали.

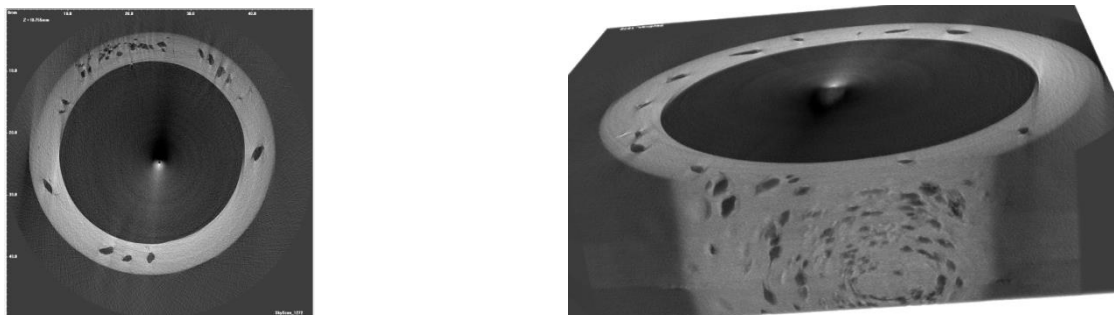
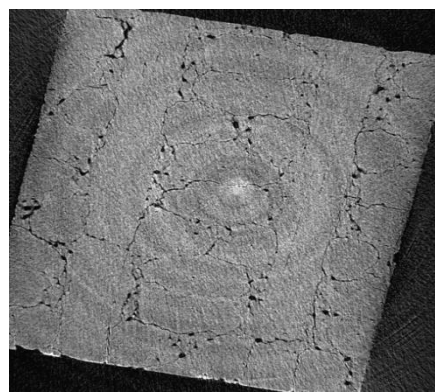


Рисунок 3 Деталь из углепластика с внутренними пустотами. Параметры сканирования: 142 мА- 70 кV, фильтр -0,5 мм Al. Шаг вращения $0,3$ градуса, пиксель 15 мкм .

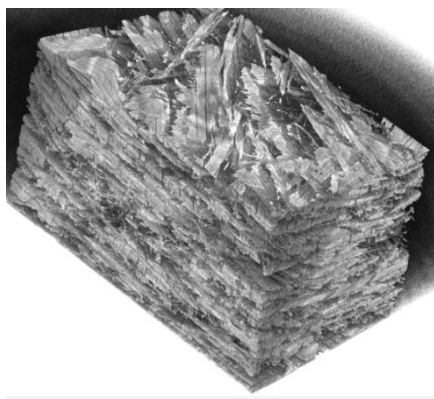
Особые трудности возникают при съемках объемно армированных углерод-углеродных композиционных материалов. Значения плотности элементов армирующей структуры и связующего близки, что проявляется в их низкой контрастности относительно друг друга. При этом проникаемость материала находится на пределе возможностей мощности рентгеновского излучателя. Образцы из такого материала должны быть небольшого размера (примерно $10 \times 10 \times 10 \text{ мм}$), и все же время съемки с учетом гашения смещения

и кольцевых составляет примерно 15 часов. По результатам сканирования можно оценить целостность элементов армирующей структуры, а также равномерность распределения наполнителя в углеродной матрице.

Композиты, армированные тканью, часто имеют внутренние дефекты микроструктуры, такие как смещение/сморщивание волокон, пористость и области, богатые смолой. На реконструкции такого композиционного материала можно проследить взаиморасположение слоев, уровень их уплотненности, ориентацию углеродных волокон.



а) плотность 1,95-1,98 г/см³



б) плотность 1,80 г/см³

Рисунок 4. - Объемная 3D реконструкция и сечение композиционных материалов. Параметры сканирования: 125 мА- 80 кV, фильтр -1 мм Al. Шаг вращения 0,1 градус, размер пикселя 10,8 мкм

Выводы

1 Представленные результаты показывают значительные потенциальные возможности томографии при исследовании структурно-морфологических характеристик различных углеродных материалов и внутренних дефектов изделий.

2 Показаны возможности применимости метода РКТ для контроля качества изделий из углеродных композиционных материалов объемного армирования.

3 По результатам проведенных исследований образцов различных УМ можно сделать вывод о том, что метод рентгеновской компьютерной томографии позволяет получить большой объем информации о внутренней структуре материалов и качестве изделий из УМ различной плотности, сочетая в себе возможности рентгенографического контроля, методов микроскопии и порометрии. Однако, следует заметить, что одной из основных проблем, которая затрудняет внедрение метода РКТ в производственную практику, является отсутствие стандартизированной процедуры оценки информативности результатов РКТ, поскольку без количественных характеристик, позволяющих оценить качество и точность результатов томографии, метод РКТ в большей степени решает задачи визуализации и качественного анализа.

ЛИТЕРАТУРА

1. Прусов Е.С. Компьютерная томография для задач трехмерного материаловедения. // Фундаментальные исследования. 2015. № 5-2. С. 318 - 323.

2 Марусина М. Я., Казначеева А. О. Современные виды томографии: Учебное пособие. – СПб.: СПбГУ ИТМО, 2006.

3. Buffière J, Proudhon H, Ferrie E, Ludwig W, Maire E, Cloetens P.(2005) Three dimensional imaging of damage in structural materials using high resolution micro-tomography. //Methods Phys Res, Sect B 238. 2005. p.75–82.

4. Артемьев А.В., Васильев С.Л., Юргенсон С.А., Кулаков В.В., Авдеев В.В. Исследование макроструктуры углеродных фрикционных материалов методом рентгеновской томографии // Цветные металлы. 2012. №12. С.64-68.

5 Hu, X.; Wang, L.; Xu, F.; Xiao, T.; Zhang, Z. In situ observations of fractures in short carbon fiber/epoxy composites.// Carbon . 2014. Vol.67 P. 368–376.

6. Furat, O., Wang, M., Neumann, M., Petrich, L., Weber, M., Krill III, C. E., et al. (2019). Machine Learning Techniques for the Segmentation of Tomographic Image Data of Functional Materials.// Front. Mater. Vol.6. 2019. p. 145. doi:10.3389/fmats.2019.00145

УДК 543.579

ПРИМЕНЕНИЕ СИНХРОННОГО ТЕРМИЧЕСКОГО АНАЛИЗА ДЛЯ ОЦЕНКИ СВОЙСТВ МАТЕРИАЛОВ

Сапожников В.И., Чебан П.В., Чеблакова Е.Г.

АО «НИИГрафит», г. Москва

VaISapozhnikov@rosatom.ru

Аннотация

Показана возможность применения синхронного термического анализа для определения термических характеристик компонентов полимерных композиционных материалов (термическая стойкость, температура фазового перехода).

Исследовано воздействие температуры на поведение полимеров, широко используемых в качестве матрицы композиционных материалов: терморектопласта - фенолформальгидной смолы и термопласта – полиэфирэфиркетона.

Ключевые слова: синхронный термический анализ, термогравиметрия, дифференциальная сканирующая калориметрия, термическая стойкость.

Введение

Термический анализ – это группа методов, в которых изменение физических и химических свойств регистрируется как функция температуры или времени при проведении температурной программы [1]. Примерами таких методов являются термогравиметрический анализ (ТГ) и дифференциальная сканирующая калориметрия (ДСК). Прибор синхронного термического анализа (СТА) STA 449 F1 Jupiter (NETZSCH, Германия) позволяет параллельно для одного образца

проводить ТГ- и ДСК-анализ. Метод СТА позволяет определять различные термодинамические характеристики исследуемого материала (температуры и энтальпии фазовых переходов, температуры стеклования, теплоемкость), а также исследовать эффекты разложения, кинетику реакций, чистоту веществ и т.д. СТА 449 F1 Jupiter позволяет проводить СТА в температурном интервале от -150°C до 1000°C в стальной печи либо от 20°C до 2000°C в графитовой печи со скоростью нагрева до $50^{\circ}\text{C}/\text{мин}$ в инертной, окислительной среде или вакууме (рис.1) [2].

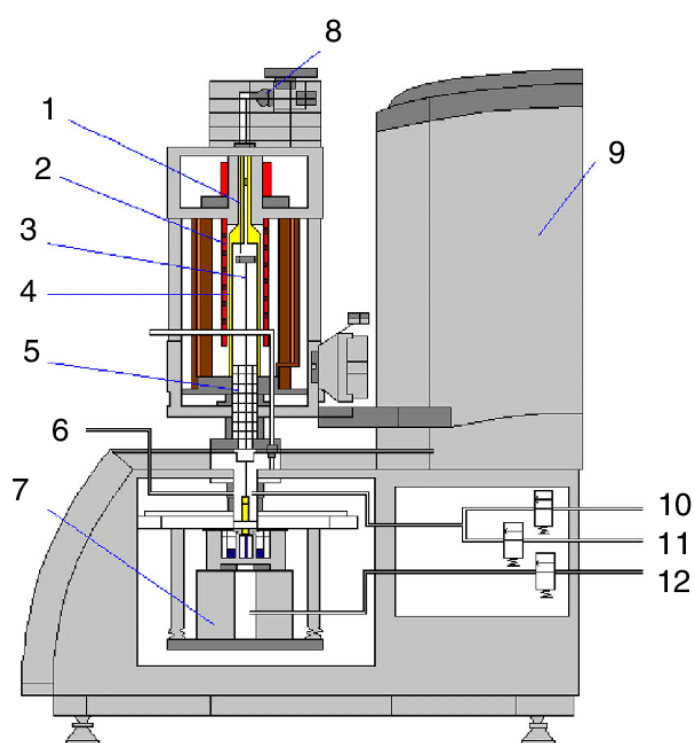


Рисунок 1 – Схема Netzsch STA 449 F1 Jupiter:

1 – термопара печи; 2 – нагревательный элемент; 3 – держатель образца; 4 – защитная трубка; 5 – защитные кольца; 6 – система вакуумирования; 7 – весовая система; 8 – выпускной газовый клапан; 9 – устройство для подъема/опускания печи; 10, 11 – впуск продувочных газов; 12 – впуск защитного инертного газа.

С помощью данного метода возможен анализ широкого спектра материалов (полимеры, керамика, стекло, глины, металлы, различные органические и неорганические соединения) как в виде твердых образцов (кусков, порошков и др.), так и в виде жидкостей, суспензий и т.д. [3].

Экспериментальная часть

Одно из основных требований, часто предъявляемых к исследуемым материалам, – термическая стабильность в определенном температурном диапазоне. Например, термореактопластичные фенолформальдегидные смолы (ФФС) активно применяются в производстве различных композитов в качестве связующего для придания им высоких физико-механических свойств, а также повышения их термической устойчивости [4]. Поэтому информация о термическом воздействии на смолу может быть ценной для определения свойств будущих материалов на ее основе.

В работе был проведен термический анализ ФФС различных марок в инертной среде (рис 2, а). В результате анализа установлено, что в инертной среде наиболее устойчивы к воздействию высокой температуры (до 950°C) смолы марок СФ-011, СФ-012А2.

Одним из примеров использования ФФС является получение углеродных пеноматериалов и мембран со смоляным покрытием, которое повышает удельную прочность, теплопроводность и огнестойкость материалов [5]. Углеродные мембраны, полученные из ФФС вакуумной обработкой и обугливанием в инертной атмосфере, обладают эффективной поглощающей способностью [6].

В данной работе рассмотрено влияние пропитки полиуретановой пены (ПУ) смолой марки СФ-012А2 (рис. 2,б). Установлено, что двукратная пропитка исходного материала ФФС позволяет увеличить его устойчивость к воздействию высоких температур: более чем на 50°C возрастает температура начала термической деструкции материала, сопровождающаяся активной потерей массы, а также увеличивается остаточная масса образца при 950°C: 10,1% у исходной ПУ-пены и 47,8% у пены, дважды пропитанной смолой СФ-012А2

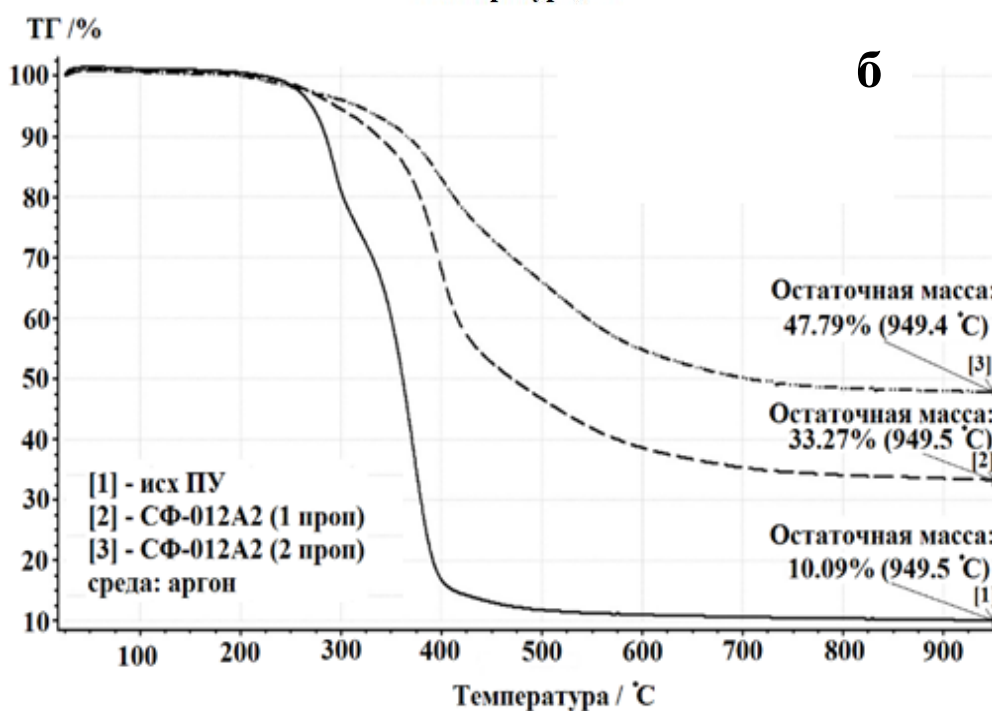
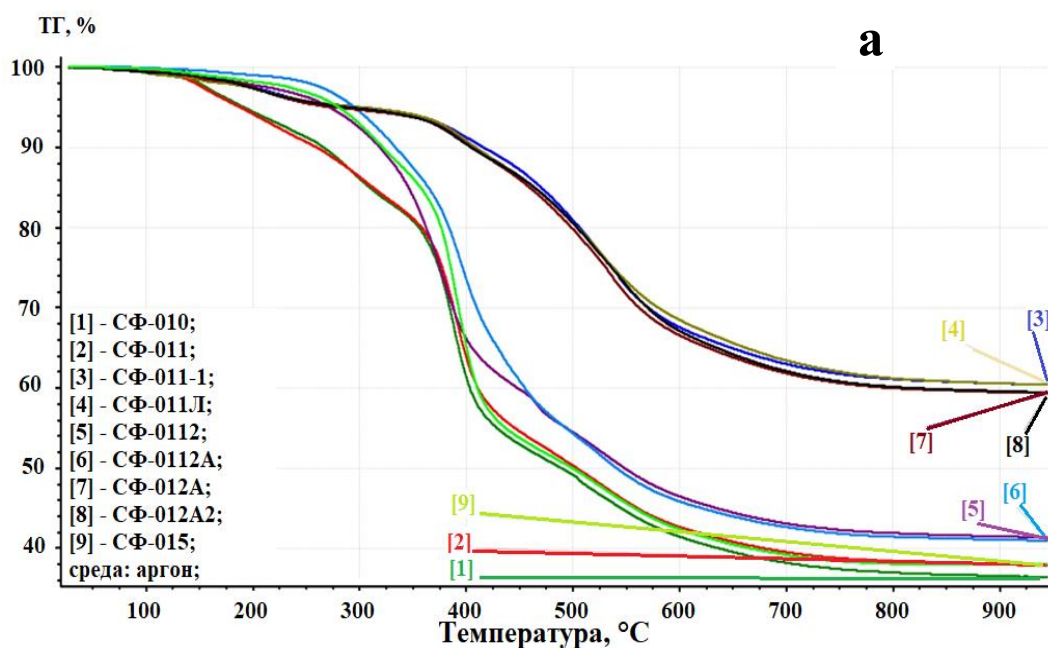


Рисунок 2 –Результаты термического анализа:
а– различных марок ФФС,
б – исходной полиуретановой пены (ПУ) и пены пропитанной СФ-012А2
(однократная и двукратная пропитка).
Среда: аргон, нагрев со скоростью 5°С/мин.

Как было сказано ранее, СТА позволяет определять температуры фазовых переходов, что также является одной из важнейших характеристик многих материалов. На рис.3 представлено исследование полиэфирэфиркетона (ПЭЭК) при нагревании в окислительной среде (на воздухе) представлено на рисунке 3.

Данный термопластичный материал служит основой для создания различных теплостойких полимерных композиционных материалов, обладающих высокой ударной плотностью и значительной устойчивостью к растрескиванию [7].

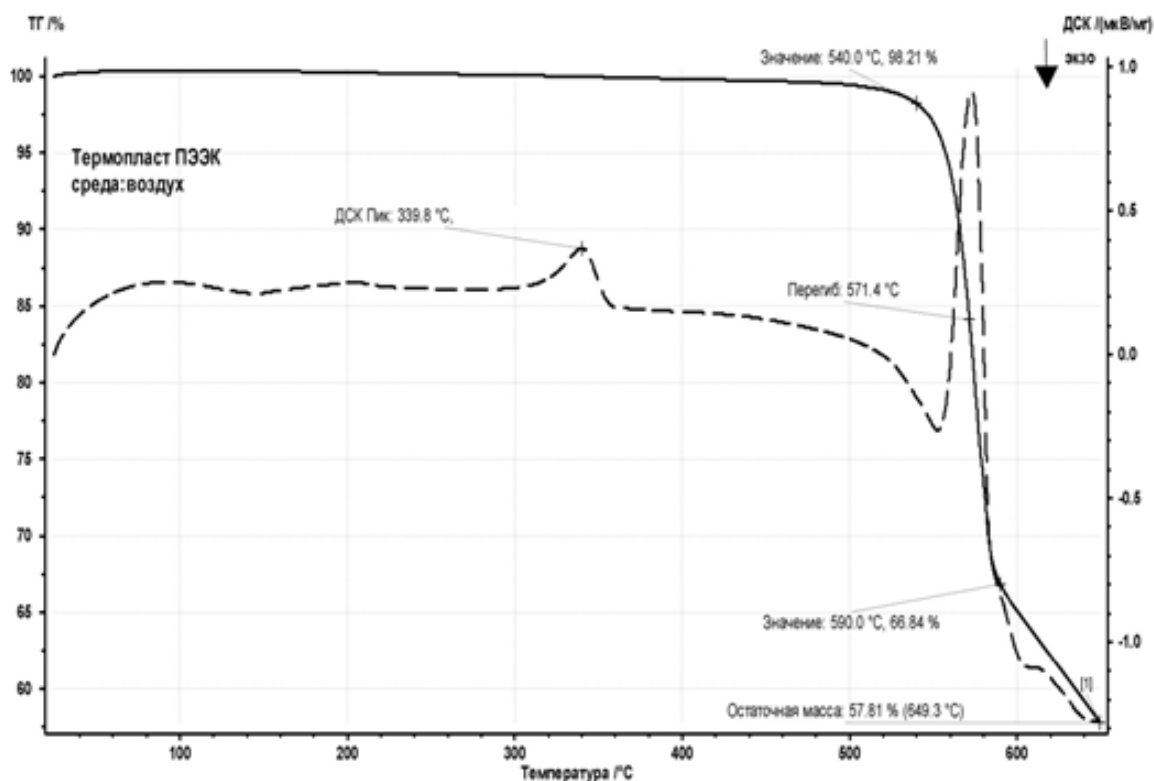


Рисунок 3 – Результаты термического анализа термопласта ПЭЭК
Среда: аргон, нагрев со скоростью 10°C/мин.

Кривая ДСК позволяет установить, что температура плавления образца - 340°C: процесс отражен эндотермическим пиком при данной температуре. При дальнейшем нагревании образец ПЭЭК начинает интенсивно терять массу при 540°C. Термическое разложение происходит в 2 стадии, протекающие с разными скоростями (540-590°C, 590-650 °C). При этом в диапазоне 540-590 °C на кривой ДСК наблюдается второй эндотермический пик, характеризующий выделение летучих веществ [8]. Данная информация необходима для планирования свойств будущего ПКМ – максимально возможной температуры эксплуатации термопластичного материала, а также пограничной температуры, после которой начинается термическая деструкция, и становится невозможной вторичная переработка.

При всех своих преимуществах (проведение одновременно термогравиметрического и калориметрического анализа в различных средах, возможность исследования проб в различных состояниях – куски, порошки, суспензии, смолы и т.д.), возможности применения данного метода при исследовании некоторых типов материалов могут быть ограничены пенообразованием, выплескиванием или вытеканием пробы из тигля с последующим загрязнением прободержателя и сенсора.

При этом, если ТГ-анализ можно проводить на достаточно большой и объемной навеске образца: до 5г (5см³) для прибора STA 449 F1 Jupiter и до 35г (10см³) для прибора STA 449 F3 Jupiter, то при необходимости высокоточных ДСК-измерений (например, для определения теплоемкости образцов или определения энтальпии процесса) необходимо использование специального держателя с высокоточным ДСК-сенсором (рис. 4).

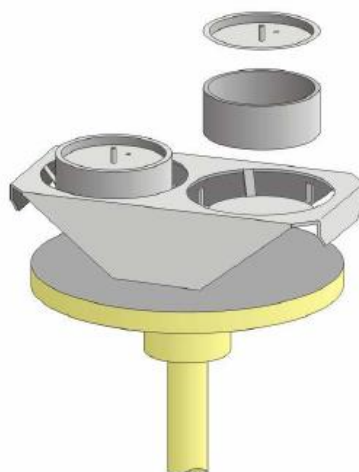


Рисунок 4 – Держатель с высокоточным сенсором для измерений ДСК-С_p и алюминиевыми тиглями.

Держатель ограничивает максимальный объем пробы до 0,1 см³, а максимальный диаметр, в случае исследования объемного тела, до 6 мм. Данные размерные ограничения затрудняют исследование неоднородных гетерогенных систем – прежде всего некоторых композиционных материалов или смесей порошков.

Несмотря на указанные недостатки, СТА является современным высокоинформативным методом исследования различных материалов, эксплуатируемых при высоких температурах. Возможность контролирования атмосферы в печи, скорости нагрева/охлаждения образцов, одновременной регистрации ТГ- и ДСК-сигналов делает данный метод востребованным как при производстве новых температуростойких материалов, так и при исследовании термодинамики процессов, происходящих с веществами при температурном воздействии.

Выводы

В работе описан метод синхронного термического анализа. Продемонстрирован широкий спектр применений метода, открывающий возможности для решения существующих в материаловедении проблем и позволяющий ставить новые задачи в производстве и изучении температуростойких материалов, а также исследовании высокотемпературных процессов.

Список использованной литературы

1. Егунов В.П. Введение в термический анализ: монография. – Самара: Б.И., 1996.
2. Simultaneous Thermal Analyzer – STA 449 F1 Jupiter Method, Technique and Applications, 2015 – 16 p.
3. Новоженев В.А., Стручева Н.Е. – Термический анализ: учебник и практикум для вузов. – Москва: Издательство Юрайт, 2020.
4. Петрова А.П., Лаптев А.Б. Термическая устойчивость карборансодержащих клеящих систем на основе феноло-формальдегидных олигомеров // Клеи. Герметики, технологии. 2017. №7, с. 2-6.
5. Алиева А.П. Перспективы получения фенолформальдегидных смол. Пластические массы. 2021; №9-10, с. 22-26.

6. Abd Jalil S.N., Wang D.K., Yacou C., Motuzas J., Smart S., da Costa J.C.D. Vacuum-assisted tailoring of pore structures of phenolic resin derived carbon membranes // Journal of Membrane Science. 2017. V.525. №5. – p. 240-248.

7. Теплопроводность полимерного композиционного материала на основе фенолформальдегидной смолы и нитрида бора / В. М. Самойлов, Е. А. Данилов, И. М. Каплан [и др.] // Известия высших учебных заведений. Физика. 2022. Т. 65, № 1. С. 72-81.

8. Кочнев А.М. – Термический анализ полимеров. – Казань: Казанский государственный технологический университет, 2007.

ВОСПОМИНАНИЯ ОБ ОБРАЗОВАНИИ НИИГрафит И ПЕРВЫХ ГОДАХ ЕГО РАБОТЫ

д.т.н. В.С. Островский

АО «НИИГрафит», г. Москва

*Островский Владимир Сергеевич
11 марта 1927 г.р.,
окончил Химический факультет МГУ
им. М.В. Ломоносова и аспирантуру
Института физической химии АН СССР.
Приступил к работе в ОКТБ
01 февраля 1960 года.*

В течение многих столетий углерод использовался только как топливо. В начале XIX века русский академик Ловиц [1] предложил использовать прокаленный уголь как адсорбент для очистки растворов, в том числе спирта. Тогда же порошки угля стали использовать как antidotes. Так началось более качественное использование углеродных материалов (УМ) в России.

В XX веке УМ нашли широкое применение в различных отраслях промышленности в виде деталей и изделий для различных механизмов и аппаратов. Ассортимент УМ непрерывно расширялся. В особенности он увеличился с развитием в XX веке электрометаллургии. Потребовались электроды, футеровка электролизеров, анодные массы и другие УМ.

К началу 30-х гг. в СССР были построены три электродных завода для выпуска углеродных материалов: в Москве, Запорожье и Новочеркасске. Московский завод вошел в строй в июне 1932 г., а 1945 г. вышел на проектную мощность и выпускал 2000 тонн графитированных электродов, а также другие углеродные материалы: боковые и подовые блоки, обожженные аноды для алюминиевой металлургии, угольные электроды и анодные массы. Углеродные материалы получали по так называемой электродной технологии, она же традиционная. Эта технология включает подготовку сырья, его смешение, формование из смеси заготовок, их термическую обработку в два этапа: до 1300°C

(обжиг) и выше 2300°C (графитация). В качестве наполнителей использовались коксы разной природы: нефтяные, пековые, литейные, а также антрацит. В небольших количествах применялись добавки естественного графита и электродные огарки. В качестве связующих материалов использовались каменноугольные пеки и смолы [3].

Начавшееся развитие атомной промышленности потребовало в 40–х годах XX века углеродные материалы с другими свойствами. А именно искусственные графиты конструкционного назначения, обладающие высокой плотностью, прочностью и чистотой. Развитие ракетостроения также требовало различных деталей из искусственного графита.

Сознавая необходимость в недалеком будущем получения чистого искусственного графита для нужд атомного проекта, в 1940 г. на Московский электродный завод (МЭЗ) обратился Курчатов И.В. с просьбой разработать графит с содержанием зольных примесей не более сотых долей процента. Это предложение на заводе не нашло поддержки, так как такая технология отсутствовала, а ее разработка требовала значительных усилий.

Однако, в 1943 г. распоряжением Правительства СССР МЭЗу было поручено разработать технологию и изготовить опытную партию графитированных блоков с высокой чистотой и плотностью для атомного промышленного реактора. На МЭЗ существовала сильная Центральная заводская лаборатория (ЦЗЛ), в составе которой работали инициативные инженеры и опытные технологи (Банников Г.К., Белогорский В.Д., Бруско А.Г.), склонные к научной работе в области технологии УМ. Поэтому МЭЗ с поставленной задачей справился в короткий срок.

Для очистки графита Банников Г.К., который был назначен главным конструктором, предложил совместить процесс высокотемпературной обработки - графитации с подачей в графитировочную печь активных газов, в частности хлора. Для определения чистоты реакторного графита на заводе была задействована с помощью ИАЭ установка. На установке проверялась каждая партия реакторного графита перед поставкой. Первая партия блоков для

промышленного реактора размером 100x100x500 мм была выпущена в 1946 г. В дальнейшем размеры блоков для энергетических реакторов РБМК были изменены и составили 200x200x600 мм.

Для увеличения плотности и прочности использовали более мелкую шихту, а также пропитку заготовок каменноугольным пеком с последующим обжигом. Для ускорения решения проблемы эксперименты по отработке технологии проводили в производственных условиях. К работе были привлечены специалисты других организаций, в том числе институтов АН СССР. За успешное выполнение этой работы группа работников МЭЗ (Банников Г.К., Маслов В.Н. и Котиков А.В.), а также главный инженер треста «Союзэлектрод» Александров Н.И. и сотрудник ИАЭ Гончаров В.В. были отмечены Сталинской премией.

В 1943 г. Правительство СССР приняло решение о строительстве завода для выпуска искусственного графита конструкционного назначения для атомной промышленности, который получил номер 523. Для строительства завода в Москве была выделена площадка за кольцевой железной дорогой возле МЭЗ - вдоль Владимирского (ныне Энтузиастов) шоссе площадью несколько гектаров. Директором завода был назначен Вяткин С.Е., который до этого работал директором медеплавильных заводов на Урале и в Москве. На заводе № 523 было сосредоточено производство блоков и других деталей из конструкционного графита для нужд атомных энергетических установок, а также деталей для ракетостроения.

Проект завода и его строительство затруднялось сжатыми сроками исполнения, отсутствием проектного задания и данных об оборудовании, неотработанной технологией. Были известны только требования к выпускаемым изделиям: их форма, вид и количество. В короткие сроки площадка, выделенная заводу №523, была освоена, и на ней были построены цеха по производству графита и его переработке в изделия. Стройку курировал Берия Л.П., строили заключенные, а поставку оборудования осуществляли по так называемой «красной папке». При этом никаких задержек в его получении не возникало. Производители оборудования при задержке с вывозом сами его привозили.

Частично завод после окончания войны был укомплектован оборудованием, поставляемым из Германии по репарациям.

Пуск завода был осуществлен мастерами и инженерами МЭЗ совместно с заводом №523. Вяткин С.Е. активно участвовал в строительстве. Были построены основные цеха: получения заготовок, их обжига и графитации, механической обработки изделий, а также вспомогательные цеха: механический, электроцех, бараки, которые просуществовали до 90-х гг. и были использованы сперва для нужд завода, а затем и Института. В них в разное время располагались медпункт, библиотека, некоторые отделения ОКТБ и лаборатории Института и даже жилые помещения для сотрудников. В дальнейшем строительство непрерывно продолжалось, как производственного, так и жилого назначения. Это позволило размещать лаборатории в более подходящих помещениях, а также предоставлять в близлежащих районах Москвы сначала комнаты, а затем и отдельные квартиры сотрудникам завода и Института.

Рабочий состав завода комплектовался за счет приезжих из провинции. Это были молодые люди, которые не имели соответствующего образования и начинали загрузчиками-выгрузчиками, а затем опытным путем овладевали профессиями более высокой квалификации и через некоторое время становились профессионалами высокого класса. В свое время при заводе был организован филиал техникума, и окончившие его заняли командные должности на уровне начальников цехов и в управлении завода.

Уже в 1946 г. был выпущен графит, отвечающий требованиям атомной промышленности по плотности, прочности и чистоте, из которого были собраны первые атомные промышленные реакторы. Об этом до недавнего времени свидетельствовали памятные доски из графита на стенах зданий, в которых долгие годы размещались цеха.

В 1954 г. МЭЗ и завод №523 были объединены и существовали до 1960 г. как МЭЗ. В те годы завод подчинялся тресту «Союзэлектрод». Главный инженер треста Н.И. Александров был назначен «главным конструктором газоструйных рулей». После реформы 1958 г. - упразднение Министерств и вместе с ними

трестов, «главным конструктором газоструйных рулей» был назначен Вяткин С.Е. Это назначение позволяло ему полноправно участвовать в работе Совета главных конструкторов, где председательствовал Королев С.П.

К 1959 г. выяснилось, что некоторые газоструйные рули ракет, которые выпускал МЭЗ, разрушаются при испытании. Это происходило из-за того, что искусственный графит марки ЗОПГ, из которого изготавливались эти рули, не был пригоден для работы с новыми видами топлив ЖРД. В этих неполадках подозревали производителя графита. Увеличение давления и температуры в камере сгорания производители ракет не считали существенной причиной для разрушения соплового блока.

Для решения вопроса было созвано Правительственное совещание с участием генеральных конструкторов, в том числе Королева С.П. На этом совещании выступил Вяткин С.Е., который был главным конструктором газоструйных рулей. Он обратил внимание на то, что над ракетной тематикой работает несколько институтов, в то время как сопловым блоком занимается в ЦЗЛ МЭЗ десяток инженеров и техников. Кроме того, в дальнейшем, при переходе на другие виды топлива, потребуются искусственные графиты с другими свойствами, потребуется обоснование работоспособности графитов и исследование их свойств. Для этого нужен научно-исследовательский институт, который будет решать вопросы, не только связанные с графитом для ракетостроения. Результаты этих работ будут необходимы для атомной промышленности, морского флота, полупроводниковой техники и многих других отраслей промышленности.

Совещание с пониманием отнеслось к предложению Вяткина С.Е. Было вынесено положительное решение о создании Научно - исследовательского института конструкционных материалов на основе графита. Вяткину С.Е. было поручено разработать проект организации Института с опытным заводом, с обоснованием тематики, структуры и численного состава.

На время, которое потребовалось для выпуска постановления Правительства о создании Института, как альтернатива было принято решение о

создании при заводе конструкторско-технологического бюро. Такое бюро было организовано в 1959 г. при МЭЗ и получило название «Особого конструкторско-технологического бюро», сокращенно ОКТБ [5].

Организационно ОКТБ состояло из нескольких отделений. В эти отделения были переведены некоторые сотрудники ЦЗЛ, кроме того, шел непрерывный набор сотрудников, в основном, из других институтов. Преимущество представлялось молодым специалистам, особенно, имеющим ученые степени. Большинство из них имело весьма смутное понятие об углеродных материалах. С каждым поступающим директор Вяткин С.Е. проводил собеседование и направлял в то или иное отделение иногда на одинаковые должности. Некоторым поступавшим давали сразу комнаты или квартиры. Оплата (в суммах до 1961 г.) составляла для начальника отделения 2100 рублей, его заместителя - 1600, лаборантов 700 рублей. Предусматривалась премия 40 % от основного оклада с ежемесячной выплатой, однако, уже с марта 1960 г. премию стали выплачивать раз в квартал. Такая форма оплаты просуществовала до конца 1969 г., пока директором был Вяткин. При наличии ученой степени кандидата наук производилась доплата в размере 50 руб. к основной ставке.

Я работал в Институте физической химии АН СССР в должности младшего научного сотрудника. Дальнейшее продвижение выглядело довольно неясно, поэтому я искал новое место работы. При случайной встрече со знакомым узнал, что при Московском электродном заводе формируется новая организация, которая в дальнейшем должна преобразоваться в научно-исследовательский институт. Получив телефон помощника директора по режиму и кадрам, позвонил ему, и он представил меня директору МЭЗ Вяткину Семену Ерофеичу.

Директор МЭЗ Вяткин С.Е. встречался и разговаривал с каждым желающим поступить на работу в ОКТБ. При этом он интересовался специальностью человека, почему хочет перейти на работу в ОКТБ, а также его социальными условиями. После этого направлял желающего поступить в то или иное отделение на определенную должность. Мне была предложена должность заместителя

начальника отделения плотных графитов с соответствующей оплатой, и я приступил к работе в ОКТБ 01 февраля 1960 года.

В ОКТБ были следующие отделения: 1. Углеродных волокон и тканей; 2. Антифрикционных материалов; 3. Измерения механических свойств; 4. Измерения теплофизических свойств; 5. Плотных графитов; 6. Пористых графитов; 7. Чистых графитов; 8. Пироуглерода; 9. Защитных покрытий; 10. Рентгеноструктурного анализа; 11. Сырьевых материалов; 12. Конструкторское бюро.

Часть отделений перешло из ЦЗЛ МЭЗ, некоторые были созданы вновь. Отделения ОКТБ располагались на 1-ом и 2-ом этажах главного корпуса, на 3-ем этаже размещались конструкторское бюро и управление МЭЗ.

К работе в ОКТБ были привлечены в качестве консультантов известные ученые, имевшие опыт работы в области графита и углеродных материалов: Касаточкин В.И. (Институт горючих ископаемых), Веселовский В.С. (Горный институт АН СССР), Тарасов В.В. и Сысков К.И. (Московский химико-технологический институт им. Д.И. Менделеева). Некоторые кандидаты наук, бывшие аспиранты Касаточкина В.И. также перешли в ОКТБ (Каверов А.Т., Замолуев В.К. и др.). Начальником ОКТБ был назначен Сигарев А.М., а его заместителем - Каверов А.Т., как защитивший кандидатскую диссертацию по углеродной тематике, в которой предложил формулу для оценки степени графитации.

Ранее Сигарев А.М. работал начальником цеха электродов на Днепровском титано - магниевом комбинате, а затем - начальником ЦЗЛ МЭЗ. В 1959 г. он защитил кандидатскую диссертацию, в которой исследовал влияние среды обжига на качество заготовок мелкозернистого графита. Так как новые сотрудники были мало осведомлены об углероде и технологии искусственного графита, к каждому отделению был прикреплен сотрудник завода для ознакомления с производством и введением в курс дела.

В ОКТБ получили развитие имевшие задел работы, а также новые направления. Получили развитие работы над новыми материалами, такими как

углеродные волокна, пирографит, стеклоуглерод, материалы, имеющие высокую и низкую плотность. Было организовано изучение свойств графитов: прочностных, теплофизических и других. Оборудование и приборы, необходимые для этого, отсутствовали. Оборудование заказывали или изготавливали в цехах завода по проектам собственного конструкторского бюро.

Конструкторское бюро работало очень активно, проектировали новое оборудование по заказам отделений. Наличие механического и электроцеха давало возможность реализовать идею от сдачи заказа на проектирование до изготовления заказа в металле в короткие сроки. Заказы на проектирование принимались в виде наброска (эскиза) аппарата и небольшой пояснительной записки к нему. Проектирование проводилось в течение месяца или двух, следующих за месяцем сдачи заказа. Исполнение заказа в металле также занимало один - два месяца. Таким образом, за четыре-пять месяцев, в зависимости от сложности заказа, можно было получить готовый аппарат и приступить к работе с его использованием.

Институт НИИГрафит был создан Постановлением Правительства РСФСР от 4 октября 1960 г. и начал функционировать с 01 января 1961 г. В его состав был включен, как опытно-промышленный, завод №523, который ранее был объединен с МЭЗ в 1954 году.

Структура Института состояла из лабораторий и отделов управления. Лаборатории, в основном были организованы из отделений ОКТБ, но были созданы и новые лаборатории. В таком составе Институт работал до середины 1961 г. В июле 1961 лаборатории объединили в отделы, по 3-4 лаборатории в каждом. При этом начальник отдела был одновременно начальником одной из лабораторий. Такая организация просуществовала до середины 1962 г., после чего начальник отдела был освобожден от заведывания лабораторией и сосредоточился на руководстве отдела в целом.

Институт включал следующие отделы:

№1 - отдел углеродных волокон и тканей;

№2 - отдел защитных покрытий;

- №3 - отдел чистых и антифрикционных углеродных материалов;
- №4 - отдел электродной технологии;
- №5 - отдел исследования физико-механических, теплофизических и химических свойств;
- №6 - конструкторское бюро;
- №7 - отдел физико-химических исследований;
- №8 - отдел координации работ;
- №9 - отдел новых материалов;
- №10 - отдел информации.

Некоторые отделы были созданы не сразу после организации Института. Так отдел №4 был создан в конце 1961 г.; отдел №8 - в 1963 г.; отдел №9 - в 1965 г.; отдел №7 выделился из отдела №5 в 1971 г.

Лаборатории, образованные из отделений ОКТБ, продолжили те работы, которые они вели в ЦЗЛ. Вновь образованные лаборатории, как правило, работали исходя из элементарных знаний о графите и интересов начальников лаборатории. Однако, план работы на квартал надо было представить в технический отдел, в конце квартала отчитаться о проделанной работе с представлением отчета. Печатание отчета и изготовление других материалов было четко налажено и занимало 2-3 дня.

Одной из главных задач для ОКТБ в 1960 г. считался монтаж и пуск установки, позволяющей испытывать новые материалы в условиях, воспроизводящих работу ракетных двигателей. За основу была взята установка, работавшая в ИГИ. Для её монтажа была оформлена бригада монтажников, которая к середине 1960 г. закончила монтаж. На пуск установки было приглашено начальство из Совнархоза, которому в то время завод подчинялся, а конкретно - его отделу металлургии. Установка имела сопло диаметром 20 мм и работала 20-30 сек. Её задачей было грубая оценка новых материалов на стойкость к газовой струе, так как основной проблемой Института было создание новых углеродных материалов и усовершенствование имеющихся.

Первые годы установка работала не слишком интенсивно, а оценка материала проводилась сугубо визуально. С приходом нового начальника этой установки

(цех №1) Судаевского А.М., который перед этим защитил диссертацию на тему «Тепловой кризис сопла», была налажена бесперебойная работа установки, причем результат испытания фиксировался в виде графика. По этому графику определялось время до резкого падения давления из-за разгара образца, который имел форму кольца. В это время на установке проводилось до 1500 пусков в год.

В ОКТБ я выполнил две работы. Одна - по применению поверхностно-активных веществ при смещении и формировании образцов. Другая работа - по выявлению влияния промежуточных графитаций, после каждой пропитки и обжига, а также геометрии заготовок на формирование их плотности. Результаты этой работы - о получении углеродного материала высокой плотности послужили теоретическим обоснованием, которое было приведено в сопроводительной записке при представлении работы на Государственную премию.

Сразу по организации Института, 1 января 1961 г. был создан Научно-технический совет (НТС). В Совет вошли профессора-консультанты, многие начальники лабораторий и некоторые работники опытного завода. Под заседания Совета был отведен зал, в котором ранее располагалось конструкторское бюро. Зал был соответственным образом оборудован. Конструкторское бюро к этому времени было переведено во вновь построенное здание, где заняло целый этаж. Ученым секретарем НТС был назначен Иноземцев Н.Н., впоследствии начальник отдела №2. На заседаниях НТС обсуждались планы работ, заслушивались сообщения о проведенных работах, производились выборы начальников лабораторий, старших и младших научных сотрудников и многие другие вопросы.

Вяткин С.Е. проводил совещания по многим вопросам жизни Института. Обсуждался вопрос о базе отдыха, организации пионерского лагеря, о выделении участков сотрудникам для дачного строительства. Обсуждалось также строительство здания, где впоследствии проводились ежегодные конференции, и

гостиницы при нем. Для базы отдыха был получен участок земли в 100 км от Москвы по дороге на г. Горький (Нижний Новгород) на берегу реки Киржач.

На базе отдыха в Киржаче каждый год проводились конференции молодых ученых и специалистов институтов Министерства цветной металлургии, в ведении которого находился Институт. Также ежегодно проводились конференции и семинары по актуальным вопросам науки и технологии углеродных материалов с привлечением ученых из многих институтов СССР.

С момента организации ОКТЬ, а затем Института директор Вяткин С.Е. проводил политику создания по возможности комфортных условий для работы сотрудников. Это выражалось в предоставлении сотрудникам льгот, таких как укороченный рабочий день из-за вредных условий труда (органические растворители, высокие температуры, пеки, запыленность). Работа начиналась в 9³⁰ и оканчивалась в 16³⁰. При таких условиях вечер оставался свободным, и его можно было использовать для общения с семьей, а также для научной работы. Например, для обработки полученных данных, разработки планов на другой день, переводам научной литературы.

Руководство Института и сотрудники, имеющие ученые степени, были прикреплены к специальным поликлиникам Министерства здравоохранения РСФСР. Таких поликлиник в Москве было несколько, и прикреплялись к ним в соответствии с местом проживания. Кроме того, в этой системе была больница, в которую при необходимости направляли для лечения. В это же время на территории Института было построено здание столовой, в которой на первом этаже можно было пообедать в производственной одежде, а на втором располагался более чистый зал.

Велось непрерывное строительство, как лабораторных корпусов, так и жилых домов, в которых нуждающимся в улучшении жилищных условий выдавались квартиры. Тем не менее, текучка кадров была очень велика. Это было связано с тем, что контингент вновь поступавших состоял в основном из работников академических и крупных отраслевых институтов, и условия работы в помещениях мало пригодных для научной работы и в цехах опытного завода не

соответствовали их представлениям о научной работе, что и приводило к увольнениям. В первые годы работы за год принимали и увольняли до 450 человек, при общей численности 1500 человек. Непривычной была и необходимость работы не только с цехами, но и в цехах опытного завода.

При получении брака или продукции, не полностью соответствующей требованиям качества, на заводе сотрудники ОКТБ, а затем Института, выходили в цеха завода и в соответствии со своей специализацией контролировали параметры технологического процесса. Такой дополнительный контроль положительно сказывался на ходе получения материалов, и через некоторое время устранялись причины появления брака. Кроме того, сотрудники ОКТБ и позднее Института предлагали новые методы контроля. Так отделение «Плотных графитов» предложило метод оценки качества массы перед прессованием. Быстро был изготовлен необходимый прибор и проведены замеры пластичности массы перед прессованием [3].

Такие выходы сотрудников ОКТБ на завод и непосредственное их участие в производственном процессе способствовало освоению технологии искусственного графита. После таких выходов сотрудников лабораторий процент брака снижался. Это объясняется тем, что причиной брака было нарушение технологии, а при постороннем наблюдении она исполнялась с большей точностью, что положительно влияло на качество продукции.

В ОКТБ и затем в Институте много внимания уделялось получению новых углеродных материалов.

В отделе № 1 получило развитие технология и изучение свойств углеродных волокон и изделий из них. В дальнейшем были получены углеродные нити и ткани, которые послужили основой композиционных материалов. Для получения волокон и тканей были разработаны установки, состоящие из комплекта специальных печей. Через эти печи материалы протягивались при разных температурах с различными скоростями. Впоследствии, в начале 70-х руководители работ по углеродным волокнам Каверов А.Т., Полуэктова В.В.,

Ермилов Н.К., совместно с сотрудниками НПО «Химволокно» (г. Мытищи), получили Государственную премию СССР.

В отделе № 2 много работ проводилось по вопросам защиты материалов от окисления или влияния других агрессивных сред путем нанесения защитных покрытий. Также проводились работы по изучению пайки и сварки изделий из углерода и разработке технологии этих процессов [4]. Изучались процессы получения углеродного материала из газовой фазы путем пиролиза содержащих углерод веществ. Такой УМ получали в виде пленок на подложках. Материал получил наименование пироуглерод, если он получался при температуре ниже 2000°С, или пирографит, если температура получения была выше 2000°С. Предполагалось, что этот материал заменит в будущем все другие УМ. Однако, в скором времени стало ясно, что, во-первых, этим способом можно получать пленки не толще 10 мм, а во вторых, что процесс получения таких пленок весьма длителен.

Технологию и оборудование для получения пирографита разрабатывала лаборатория под руководством Е.Н. Люкшина, этот материал стал использоваться в качестве матрицы композиционных материалов на основе углеродных текстильных структур.

Используя технологию получения пирографита, Г.М. Волковым был разработан новый УМ, который получил название углеситалл – по аналогии с керамическими материалами ситаллами. Углеситалл получается при пиролизе органических веществ в нестационарном пульсирующем температурном режиме, а его структура состоит из углеродных наночастиц, связанных пироуглеродом. Углеситалл обладает высокой прочностью, беспорист и псевдоизотропен. Поскольку углеситалл имел низкую способность к графитации и соответственно этому некоторые другие свойства имели низкие показатели качества, то при получении в углеситалл вводили бор, который резко увеличивал способность материала к графитации.

В отделе № 3 объединили лаборатории антифрикционных, чистых и плотных материалов, а также материалов на непрокаленном коксе. Лаборатория

антифрикционных материалов продолжала работы, которые велись в ЦЗЛ и ОКТБ. Углеродные материалы, пропитанные металлами, нашли широкое применение в качестве антифрикционных материалов. В качестве пропитывающих веществ использовали олово, свинец, бронзу и некоторые другие вещества (табл.1).

Таблица 1 – Свойства графита марки АГ1500, пропитанного сплавами свинца и бронзы

Свойства	АГ-1500	АГ1500-СО5	АГ1500-СО5	АГ1500-БР83
Плотность, г/см ³	1,70 – 1,80	2,60-3,10	2,40-2,80	2,30 – 2,50
Предел прочности при сжатии, МПа	80-100	150 – 160	140 – 150	150 – 160
Теплопроводность, Вт/м·К	58	81		75

Введение в УМ металлической добавки повышает плотность материала, но также увеличивает их прочность. Графит пропитывали также кремнием, с образованием силицированного графита. После термической обработки образуется смесь карбида кремния, графита, небольших количеств кремния и его окислов. Такой состав обеспечивает износостойкость при трении, в том числе агрессивных жидких средах [5].

Лаборатория чистых углеродных материалов вела работы по получению углеродных материалов с заданным содержанием других элементов. Для этого была сооружена специальная печь, позволяющая получать материалы с наименьшим содержанием нежелательных элементов.

Лаборатория материалов на непрокаленном коксе исследовала взаимодействие кокса с пеком и разрабатывала технологию получения графитов с использованием непрокаленных коксов.

Отдел № 4 был образован в середине 1961 г., и его основной задачей было исследование процессов получения УМ по традиционной, так называемой электродной, технологии. В отдел вошли шесть лабораторий: 1) сырьевых материалов; 2) смешения, прессования и пропитки; 3) обжига; 4) графитации; 5) пористых графитов; 6) рулевых материалов (эта лаборатория была расформирована в 1962 г.). Перед отделом была поставлена задача отслеживать процесс производства спецпродукции на опытном заводе в части качества сырья, совершенствовать технологические процессы путем изыскания и внедрения новых методов оценки качества продукции, изучения процессов производства, изыскания нетрадиционных материалов и процессов.

Необходимость получения конструкционных углеродных материалов для атомных реакторов, как промышленных, так и энергетических, поставила задачу изыскания сырья с постоянными свойствами в необходимых количествах. На основании работ по изучению коксов различных производителей, проведенных в ЦЗЛ МЭЗа, как наполнитель был рекомендован кокс производства Московского завода «Нефтегаз» марки КНПС. В качестве связующего, после также изучения пеков разных производств, рекомендовался среднетемпературный пек марки А производства Магнитогорского металлургического комбината (ММК).

Сотрудники Института отслеживали качественные показатели кокса и пека, поступающих на завод. При обнаружении отклонений не только по гостированным показателям, но и по факультативно определяемым, связывались с производителями сырья, выясняли причину отклонений и давали предложения по их устранению. Так, например, когда было замечено изменение структуры кокса, ситуация обсуждалась с сотрудниками завода производителя. Выяснилось, что было произведено изменение скорости подачи газа в реактор, что привело к уменьшению времени пребывания взаимодействующих реагентов в реакторе [6].

Применение сырьевых материалов, имеющих постоянные свойства, позволило получать графит с оптимальным набором свойств (прочность, теплофизические характеристики, радиационная стойкость, содержание примесных элементов), что гарантировало эксплуатацию АЭС в течение 25 лет. Использование специального пиролизного кокса позволяет получать конструкционные графиты с необходимыми свойствами. При дефиците пиролизного специального кокса и замене его электродным коксом снижался выход материала высшего сорта (табл. 2).

Таблица 2 – Влияние баланса коксов на качество среднезернистого графита

Кокс	Содержание, %	Выход графита высшего сорта, %
Пиролизный специальный	100	77,9
Пиролизные специальный+электродный	60,6 + 39,4	65,5

Сразу после создания отдела №4 встал вопрос о необходимости иметь в отделе подразделение, где сотрудники лабораторий отдела могли бы изготавливать необходимые образцы материалов и проводить их необходимую обработку. После обсуждения этого вопроса со всеми начальниками лабораторий на совещании у начальника отдела было принято решение об организации в отделе «Лаборатории малых образцов». На должность начальника этой лаборатории был назначен А.И. Голованов - хороший организатор и знающий инженер, до этого работавший в лаборатории «Смещения».

Для лаборатории было выделено большое помещение в полуподвале здания, в котором на 3-м и 4-ом этажах размещались лаборатории отдела №4. В полуподвале было размещено оборудование, которое приобреталось или изготавливалось по чертежам конструкторского отдела. Это оборудование числилось как лабораторное, но обслуживалось рабочими лаборатории малых образцов.

В лаборатории малых образцов появилось прессовое оборудование, в том числе для процесса совмещенного прессования и обжига; несколько вибрационных стендов для изучения влияния вибрации при формовании заготовок; автоклавы для пропитки пеком под давлением до 150 атмосфер; установка для измерения коэффициента фильтрации при температуре до 900°С и давлении 150 атмосфер; установка для смешения углеродных порошков в потоке газа; печь графитации и другое оборудование. Однако, после смены руководства отдела и начальника лаборатории большинство установок было сдано в металлолом. Этому также способствовала непригодность помещения для эксплуатации в нем размещенного оборудования.

Перед лабораторией сырьевых материалов стояло несколько задач. В их число входил контроль качества поступающего сырья для спецпродукции на опытном заводе по данным, определяемым по сертификату завода производителя, ЦЗЛ МЭЗ и собственным данным. Выявление партий сырья, не соответствующих ГОСТ на сырьевые материалы, и выдача рекомендаций о их использовании, а также участие в работах по пересмотру ГОСТ на сырьевые материалы и разработке технических условий. Выпуск опытных партий УМ на новых видах сырья. Разработка новых методов оценки качества сырьевых материалов, исследования новых видов сырья, выдача заключений о возможности его использования. Совершенствование технологических процессов путем изыскания и внедрения новых методов оценки качества продукции, изучение процессов производства, изыскание нетрадиционных материалов и процессов.

Сырьевая лаборатория отдела №4 провела большое число работ по выявлению новых видов сырья, изучению их свойств и материалов на их основе. Так пековый кокс был опробован в качестве наполнителя в среднезернистом графите. Результат оказался положительным, но внедрение в производство этой идеи не получилось из-за экономических соображений. Много лет спустя, когда появился дефицит коксов наполнителей, идея применения пекового кокса в качестве наполнителя нашла свое решение на новом уровне и внедрена на ряде заводов подотрасли, в том числе для производства ядерного графита [7].

Другой разработкой сырьевой лаборатории было использование в качестве наполнителя непрокаленных коксов, содержащих большое количество летучих веществ и, таким образом, выполняющих роль наполнителя и связующего. Была разработана технология мелкозернистого материала, заключающаяся в отборе кусков кокса с большим содержанием летучих, их размол и холодное прессование. Такая технология позволяла избавиться от использования связующих, что улучшало экологическую обстановку в цехах.

Разработанный графит марки ЭЭГ нашел применение как инструмент электроискровой обработки твердых металлов и сплавов. Патент на этот материал был продан во Францию фирме «Ле карбон Лорен». В дальнейшем с использованием непрокаленных коксов был создан ряд углеродных мелкозернистых графитов марок МПГ. Однако, для этих материалов использовался кокс с небольшим содержанием летучих, а в качестве связующего применялся каменноугольный пек. Свойства этих материалов даны в табл. 3. Разброс значений свойств объясняется различным содержанием летучих в пробах кокса.

Таблица 3 – Свойства материалов на непрокаленном коксе.

Марка материала	ЭЭГ	МПГ-6	МПГ-8
Плотность, г / см ³	1,60-1,85	1,72-1,85	1,75-1,85
Предел прочности на сжатие, МПа	25	100 / 100	89 / 96
Коэффициент теплопроводности, Вт / м. К	102	95 / -	87 / 122

Примечание: числитель в параллельном, знаменатель в перпендикулярном направлении по отношению к направлению прессования.

В качестве связующего был опробован нефтяной пек, производимый на Горьковском заводе «Нефтегаз» в промышленном масштабе для производства патефонных пластинок. После уточнения требований со стороны НИИГрафит, завод «Нефтегаз» выпустил несколько десятков тонн такого пека. На опытном заводе НИИГрафит на этом пеке была отработана технология мелкозернистых, а на МЭЗ - среднезернистых графитов. Из среднезернистых заготовок была

изготовлена партия тиглей, которые показали высокую стойкость при плавке кварца, однако выход годных тиглей был на 20 % ниже, чем на каменноугольном пеке. В дальнейшем производство нефтяного пека на заводе «Нефтегаз» было прекращено, так как патефонные пластинки стали делать из других материалов.

В сырьевой лаборатории были организованы работы по разработке технологии углеродных материалов на основе каменных углей. Были получены обнадеживающие результаты на заготовках диаметром 150-180 мм. Материалы имели высокую прочность, мелкую пористость и другие свойства, близкие к деланиуму, производимому в Англии, и заметно отличались по свойствам от мелкозернистых углеродных материалов электродного производства, что показано в таблице 4.

Таблица 4 – Свойства материала из каменного угля в сравнении с мелкозернистым материалом электродного производства

Свойства	Мелкозернистый материал электродного производства	Материал из каменного угля
Плотность, г / см ³	1, 50	1,50
Прочность, σ_c ; МПа	28	60 – 80
Вт / м.К	70	70 – 116

Несмотря на хорошие результаты по получению углеродных материалов из каменного угля, работа была прекращена, как у нас, так и за рубежом. Видимо, это имело под собой экономическую основу, так как подготовка углей, их очистка и другие подготовительные работы требовали значительных затрат по сравнению с получением нефтяного кокса.

В середине 60 –х годов в литературе появились сообщения, что за рубежом был получен новый углеродный материал. Этот материал отличался низкой проницаемостью - на уровне стекла, а на изломе имел раковистое строение, что также характерно для стекла. Поэтому такой материал получил название «стеклоуглерода». В литературе сообщалось, что его изготавливают из вещества,

которое входит в состав древесины. Также в некоторых сообщениях указывалось, что сырьем для этого материала служили синтетические смолы.

После совещания у директора лаборатории «Смешения прессования и пропитки» было поручено разработать технологию аналогичного материала. В лабораторных условиях медленный обжиг, который требовался, организовать было не возможно, поэтому образцы при обжиге растрескивались. Одновременно с этим стеклоуглеродом заинтересовался Н.Д. Кусакин - начальник лаборатории «Обжига». В качестве сырья им была использована фенолформальдегидная смола. Переводя эту смолу в неплавкое состояние путем термообработки, а затем, используя медленный обжиг, удалось получить стеклоуглерод в виде пластин толщиной несколько миллиметров.

После этого была создана специальная лаборатория «Стеклоуглерода», которая и продолжила работы по разработке технологии и получению различных изделий из этого материала. В основном это были тигли, трубки, стаканы, то есть изделия цилиндрической формы со стенками толщиной не более 5-6 мм. Материал нашел применение для изготовления химической посуды, так как имел высокую чистоту и низкую реакционную способность.

Основные свойства стеклоуглерода приведены в табл. 5.

Таблица 5 – Свойства стеклоуглерода в сравнении с реакторным графитом

Свойства	Стеклоуглерод	Реакторный графит
Плотность, г / см ³	1,50	1,75
Прочность на сжатие, МПа	260	40
Коэффициент теплопроводности, Вт /м·К	7	107
Электросопротивление, мкОм·м	41	11
Потеря массы до 100%, мин	365	140

Изделия из стеклоуглерода успешно применялись в работах по химическому анализу, заменяя изделия из платины, а также для плавки некоторых агрессивных веществ. При относительно низкой плотности стеклоуглерод практически непроницаем, так как обладает мелкой пористостью, недоступной для проникновения газов и тем более жидкостей.

Лаборатория «Смещения, прессования и пропитки» провела работы по пропитке смолами фуранового ряда изделий цилиндрической формы путем продавливания импрегната через образец. Другая группа этой лаборатории организовала получение заготовок путем совмещения процесса прессования и обжига. Для реализации этой цели была собрана установка, а также разработана специальная матрица [8]. В лаборатории также велись работы по получению плотных материалов путем пропитки заготовок, имеющих достаточно высокую плотность.

Лаборатория «Обжига» проводила работы по обжигу заготовок в промышленных печах. В лаборатории велись работы по изучению структуры кокса [9]. Исследованы коксы из разных исходных материалов и разных способов получения. Показано, что коксы состоят в основном из сферолитов и ленточных структур.

Лаборатория «Графитации» анализировала результаты промышленных процессов графитации, которые проводились на заводе, по документам ЦЗЛ. В этой же лаборатории проводились работы по получению графитов с плотностью более $2,0 \text{ г/см}^3$. Для этого применялся метод термомеханической обработки (ТМО) образцов, прошедших обжиг при температуре ниже ТМО.

В дальнейшем (в 1965 г.) эта лаборатория вошла в созданный отдел №9 - «Отдел новых материалов», в котором начались работы по получению плотных графитов, получаемых методами термомеханической и термомеханохимической обработок. Эти графиты в дальнейшем получили название рекристаллизованных [13]. Предварительные опыты показали, что получить плотные графиты возможно путем реализации пластических характеристик углеродных материалов при одновременном воздействии на них температуры и давления. Анализируя

свойства рекристаллизованных графитов, установлено, что в процессе ТМО материал уплотняется за счет пластической деформации элементов микроструктуры, которая сопровождается уменьшением пористости, а также некоторым совершенством кристаллической структуры [10].

Вместе с ТМО разрабатывался и другой способ получения высокоплотных графитов. Этот способ включал введение карбидообразующих материалов в заготовки графита и получил наименование «термомехано-химической обработки» (ТМХО). Выбор карбидообразующих элементов для ТМХО основывался на следующих соображениях: карбидообразующие элементы способствуют каталитическому действию на процесс графитации, содержание карбидообразующих элементов не должно превышать 10 %, но должно хватать для образования самостоятельных карбидных фаз. Химически стойкие карбиды углерод образует с элементами IV, V, VI, VII групп и первой триадой VIII группы Периодической системы. За меру стойкости карбидов была взята их теплота образования. Металлоиды также образуют с углеродом карбиды. Наиболее химически стойки и имеют высокую температуру плавления карбиды бора и кремния.

Материалы, полученные методом ТМХО, имеют более высокие физико-механические свойства, чем материалы полученные методом ТМО. В основе методов ТМО и ТМХО лежит пластическая деформация углеродного материала. В результате деформации происходит сближение структурных элементов и упрочнение материала благодаря спеканию этих элементов [11].

Информационное обеспечение Института осуществлял отдел №10 - отдел информации. Отдел начался с двух переводчиков, и постепенно развивался, пополняясь новыми секторами. В отделе были следующие сектора: редакторский, справочной информации, патентный, фотолаборатория, переплетный, ротاپринтный. В отдел также входила научно-техническая библиотека, которая пополнялась за счет закупки новых книг, а также подписки на большое число научных журналов.

Было организовано составление и издание сборников трудов Института. Первый сборник трудов вышел в 1964 году. Затем такие сборники ежегодно выходили вплоть до 1991 года. Эти сборники имели одинаковые названия и отличались номерами и годом выпуска. Однако после сборника № 17, по решению Министерства цветной металлургии, каждый год сборник стал выходить под новым названием.

Кроме выпуска сборника трудов, отделом № 10 ежемесячно подготавливались и издавались брошюры «Поступление новых книг», «Реферативный сборник статей», «Реферативный патентный сборник» и другие информационные материалы. В 1986 г. был разработан отраслевой стандарт «Углеродные материалы. Термины и определения», на базе которого в 2010 г. был подготовлен и издан «Толковый терминологический словарь. Углеродные материалы» [12].

Сотрудниками Института, при участии отдела №10, было осуществлен перевод избранных докладов 4-ой конференции по углероду, которая была проведена в г. Буффало, США. Этот перевод в виде сборника статей под названием «Графит как высокотемпературный материал» был издан в издательстве «Мир» [13].

Начальник отдела №10 Г.А. Соккер выступил инициатором написания книги «Ядерный графит» [14]. С.Е. Вяткин поддержал эту инициативу и оказывал помощь в подготовке книги к печати и изданию. Для написания этой книги был сформирован авторский коллектив в составе: Вяткин С.Е., Деев А.Н., Нагорный В.Г., Островский В.С., Сигарев А.М. и Соккер Г.А. Для работы была выделена комната рядом с библиотекой и отделом информации, что значительно облегчало работу над книгой. Авторский коллектив в первую половину дня, до обеда, обычно находился на рабочих местах, а после обеда приходил в выделенную комнату, подготавливал материалы и писал книгу. При этом обсуждался написанный текст, и осуществлялось взаимное редактирование.

После разрешения Министерства среднего машиностроения на опубликование и рецензии от ИАЭ им. Курчатова, с которыми было много

мытарств и для преодоления, которых многое было сделано Вяткиным С.Е. и Сигаревым А.М., рукопись была передана в издательство «Атомная энергия». Книга вышла из печати в 1967 г. На всё, начиная с идеи до выхода в свет, ушло примерно два года [14]. В дальнейшем предполагалось написать книгу на тему «Углеродные материалы в машиностроении», примерно в таком же авторском коллективе, но в связи с преждевременным уходом на пенсию Вяткина С.Е. в 1969 г. этот план не был реализован.

В 1965 г. закончилась очередная пятилетка, что совпало с пятилетием с момента организации Института. В ознаменовании этих событий некоторые сотрудники Института были отмечены правительственными наградами. К этому времени в Институте были разработаны новые для СССР углеродные материалы. К этим материалам следует отнести углеродные волокна и ткани, углеродные материалы на непрокаленных коксах, рекристаллизованные графиты. Завершение пятилетки и пятилетие Института было отмечено торжественным заседанием Научно-технического Совета и банкетом в ресторане Прага.

СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННОЙ ЛИТЕРАТУРЫ

1. Фигуровский Н.А. Очерк истории общей химии. М. Наука. 1969. 455 с.
2. Чалых Е.Ф. История электродной и электроугольной промышленности России. М. Metallургия. 1992. 224 с.
3. Островский В.С., Мечникова О.Е. О пластичности коксопечковых масс. //В сб. трудов «Конструкционные углеграфитовые материалы». М. Metallургия. 1964. С. 250-255.
4. Аникин Л.Т., Дергунова В.С., Кравецкий Г.А., Кокина Т.А. // Пайка и сварка графита. М. Metallургия. 1978. 136 с.
5. Белогорский В.Д., Гордон В.Г. Исследование процесса металлопропитки различных графитовых основ. //В сб. трудов «Разработка и исследование конструкционных углеродных материалов». М. Metallургия. 1998. С. 54-59.

6. Липкина Н.В. Влияние некоторых параметров на размер карбоидных частиц. //В сб. трудов «Углеродные конструкционные материалы». М. Metallurgy. 1984. С. 34-37.
7. Шерюбле В.Г., Селезнев А.Н. // Пековый кокс в углеродной промышленности. Челябинск. 2003. Изд. Лурье. 295 с.
8. Абросимов Б.В., Вяткин С.Е., Журид Ю.П. и др. Исследование процесса прессования углеродных материалов с одновременным обжигом. //В сб. трудов «Конструкционные материалы на основе графита». М. Metallurgy. 1967. С. 19-27.
9. Аверина М.В. Образование структурных компонентов в различных коксах. //В сб. трудов «Конструкционные материалы на основе графита». М. Metallurgy. 1969. С. 43-48.
10. Шипков Н.Н., Непрошин Е.И. Физико-химические закономерности получения рекристаллизованных графитов. //В сб. трудов «Конструкционные материалы на основе углерода». М. Metallurgy. 1979. С. 60-72.
11. Шипков Н.Н., Костиков В.И., Демин А.В., Непрошин Е.М. //Рекристаллизованный графит. М. Metallurgy. 1979. 184 с.
12. Толковый терминологический словарь. Углеродные материалы. М. 2010. 289 с.
13. Графит как высокотемпературный материал. Перевод с англ. //Сб. докладов на 4-й конф. по углероду в г. Буффало».// М. Мир. 1964. 423 с.
14. Вяткин С.Е., Деев А.Н., Нагорный В.Г. и др. Ядерный графит. // М. Атомиздат. 1967. 279 с.

УДК 069.01

**РОЛЬ С.Е. ВЯТКИНА В ОРГАНИЗАЦИИ ПРОИЗВОДСТВА
УГЛЕРОДНЫХ КОНСТРУКЦИОННЫХ МАТЕРИАЛОВ
В НАШЕЙ СТРАНЕ**

Е.В. Федоров

Акционерное общество «Государственный научно-исследовательский институт
конструкционных материалов на основе графита «НИИГрафит»

г. Москва, РФ

e-mail: EvVIFedorov@rosatom.ru

Аннотация

В работе приводятся воспоминания о жизни и производственной деятельности С.Е. Вяткина – первого директора Института конструкционных материалов на основе графита. Отмечается, что его деятельность на благо Страны и особенно его система руководства коллективом, объединившим ученых, инженеров и рабочих, определили лицо научной школы АО «НИИГрафит».

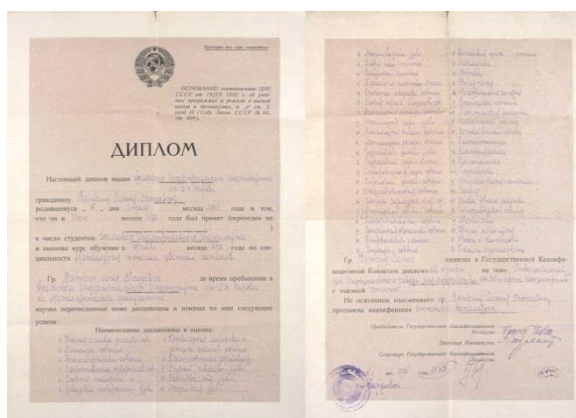
Ключевые слова: Вяткин С.Е., металлургия, графит, углеродные композиционные материалы.

Коллеги знали и ценили С.Е. Вяткина как крупного инженера и незаурядного организатора, горячего патриота. Беззаветная преданность Родине, богатый жизненный опыт, разносторонняя подготовка, глубокая вера в творческие силы коллектива, непримиримая борьба за технический прогресс против косности и консерватизма, неиссякаемая энергия, способность к глубокому анализу и обобщениям - все это характеризует многолетнюю деятельность С.Е. Вяткина. Таким его знали все, кто работал с ним, и таким его узнают по воспоминаниям близких и коллег.

Вяткин Семен Ерофеевич родился 15 апреля 1908 года в дер. Березино Нердвинского района Молотовской области. Согласно современному административно-территориальному делению это Карагайский р-н Пермского края, однако деревни с таким названием уже не существует [1].

По воспоминаниям родственников нам известно о том, что родители его занимались крестьянством, бедственное положение заставляло отца уходить на побочный заработок. Мать, Вяткина Ксения Спиридоновна [2], была вынуждена работать и по дому, и в поле. Семья в то время состояла из 7 человек, старшему брату было 12 лет. Интересно, что родной брат С.Е. Вяткина, Андрей Ерофеевич Вяткин был заместителем наркома станкостроения СССР, а также возглавлял отечественную стандартизацию почти 15 лет. Он был первым советским президентом Международной организации по стандартизации (ИСО) [3]. Однако в печати о нем практически ничего не опубликовано, за исключением очень кратких биографических сведений.

Трудовую деятельность Семен Ерофеевич начал в Уральском Индустриальном Институте имени С.М. Кирова.



В числе первоочередных задач молодого специалиста было увеличение производства, налаживание экономики на новых началах, создание основ социалистического хозяйства. Организуя сложнейшую работу по восстановлению народного хозяйства, Вяткин С.Е рассматривал возрождение металлургии как

важнейшую задачу. Именно в те годы Семен Ерофеевич сыграл важную роль в деле претворения в жизнь Ленинского плана индустриализации страны.



После окончания института в 1937 году вместе с другими инженерами и рабочими - стахановцами С.Е. Вяткин дает рекордный проплав шихты, разрабатывает и внедряет прогрессивные методы работы.

Стахановцы смены Вяткина показали на деле свою работоспособность и успехи в производстве, они проплавили 96,6 т. шихты на 1 кв. метр, и печи у них при этом были в прекрасном состоянии [4].



Производственные интересы С.Е. Вяткина касались комплексных проблем, при решении которых он использовал знания и опыт в области черной и цветной металлургии.

В 1945 г. С.Е. Вяткин назначен директором Государственного союзного завода № 523 Всесоюзного производственного треста предприятий электродной промышленности «Союзэлектрод» Министерства цветной металлургии СССР. На этом предприятии Министерства цветной металлургии был произведен первый искусственный графит для первого атомного реактора.

В 50-е годы С.Е. Вяткин становится директором Московского Электродного завода, который выпускает конструкционный графит различных марок для атомной и ракетной отраслей. С.Е. Вяткин утвержден главным конструктором по графиту для ракетной техники. В эти же годы он возглавлял работы по стандартизации углеродных материалов [5].



01.10.1960 Постановлением Совета Министров РСФСР от № 1505/181 и распоряжением Совета народного хозяйства Московского (городского) экономического административного района от 23 ноября 1960 г. создается Государственный научно-исследовательский институт конструкционных материалов на основе графита «НИИГрафит» с опытным заводом.

С.Е. Вяткин стал директором предприятия «НИИГрафит» с опытным заводом», которое было создано для всестороннего изучения и разработки специальных видов углеродных материалов и изделий из них, внедрения их в серийное производство, координации научно-исследовательских и проектно-конструкторских работ заводов и организаций СССР по профилю и тематике института. С.Е. Вяткин был именно тем руководителем, который мог решить основные задачи коллектива по становлению и организации деятельности такого предприятия.

Первые разработки института - искусственные конструкционные графиты с различной макро- и микроструктурой и материалы на их основе базировались на оборудовании и процессах классической электродной технологии.

Последовательно наращивая опыт, институт расширяет тематику своих работ, направленных на выполнение правительственных заданий в интересах народного хозяйства и обороноспособности страны.

В 60-е годы институтом разработаны и внедрены на отечественных электродных заводах углеродные материалы для применения в самых разных отраслях техники:

- искусственные графиты (элементы кладки атомных реакторов, изделия ракетной техники, тепловые узлы электропечей);

- антифрикционные материалы - графитопласты (для узлов трения и уплотнительных систем атомной энергетики, химического и нефтегазового комплексов, пищевой промышленности);

- стеклоуглерод (для производства оптического стекла, электронной и химической промышленности);

- пиролитические материалы: пирографит, пироуглерод (для химической промышленности, металлургии и авиакосмической техники).

Будучи директором института и главным конструктором, С.Е. Вяткин вёл большую научную работу, являясь руководителем ряда важнейших научно-исследовательских тем, разрабатываемых по Постановлениям ЦК КПСС и Совета Министров СССР.

В эти годы в цехах Московского электродного завода, породившего «НИИграфит», разрабатывались и впервые опробовались промышленные технологии, созданные на основании научно-исследовательских работ, выполненных институтом. Основными направлениями научных исследований были вопросы создания углеродных материалов для ядерных реакторов атомных станций (по заданию Министерства среднего машиностроения) и для ракетно-космической техники (по заданию Министерства общего машиностроения).

В этот период времени институт «НИИграфит» стал ведущим предприятием в области углеродного материаловедения, опередив по некоторым направлениям такие страны, как США и Япония.

Впоследствии «НИИграфит» превратился в крупный научно-исследовательский комплекс с собственным производством, с базовой лабораторией на Челябинском электродном заводе. Активно внедрялись

разработанные материалы и технологии на заводах в Новочеркасске, Новосибирске, Вязьме и на Днепровском электродном заводе (г. Запорожье, Украина).

Впоследствии, «НИИГрафит» разработал принципиально новые углерод-углеродные и углерод-керамические композиционные материалы [6, 7]. Развитие института в области получения углеродных композиционных материалов во многом стало возможно благодаря деятельности, у истоков которой стоял Семен Ерофеевич Вяткин. Он был принципиальным специалистом, не переносящим научного карьеризма и беспринципности, им руководили, прежде всего, интересы дела, науки, страны. Его отличало глубоко уважительное и внимательное отношение к сотрудникам. Знания, опыт, профессионализм он ценил в коллегах превыше всего.

Научно-практическая и общественная деятельность Вяткина С.Е. высоко оценена. Он награжден Орденом Ленина, орденом Трудового Красного Знамени, двумя орденами Знак Почета и многими медалями.

Заключение

Жизнь инженера-металлурга С.Е. Вяткина является удивительным примером беззаветного служения науке и обществу. Вяткин С.Е. был горячим сторонником глубоких теоретических исследований и внедрения в практику результатов научных исследований.

Его вклад в разработку различных видов углеродных материалов и изделий из них значителен. При этом это не просто свод фундаментальных знаний, но живая наука, применяемая на практике.

Список использованной литературы

1. Забытый уголок - родная сердцу сторона, там стоит под большими берёзами деревенька родная моя // газета «Приобвинский край» 21 июля 2012 // URL: <https://priobkray.ru/kultura-i-iskusstvo/zabytyy-ugolok-rodnaya-serdtsu-storona->

tam-stoit-pod-bolshimi-berezami-derevenka-rodnaya-moya-21-07-2012.html. (дата обращения: 11.12.2022).

2. Кылосова Виктория // Эссе "Обязаны помнить"// сайт Алые паруса 10.03.2022 // URL:<https://nsportal.ru/ap/library/literaturnoe-tvorchestvo/2022/03/10/esse-obyazany-pomnit> (дата обращения: 11.12.2022).

3. 1960s – ISO and developing countries [Электронный ресурс]. URL: http://www.iso.org/iso/ru/home/about/the_iso_story.htm#6.

4. Катаева Татьяна Олеговна// Проект на тему: "Никто не забыт, ничто не забыто"//сайт Инфоурок// URL: <https://infourok.ru/proekt-na-temu-nikto-ne-zabit-nichto-ne-zabito-1601434.html> (дата обращения: 11.12.2022).

5. Ирина Ефанова // А.Е. Вяткин: Пятнадцать лет возглавляя работы по стандартизации // Стандарты и качество № 6 (960) 2017г//URL:https://www.elibrary.ru/download/elibrary_29313633_70722482.pdf (дата обращения: 11.12.2022).

6. 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.

7. 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.