

А. В. Говоров¹ (✉), А. А. Галигузов^{1, 2}, Н. А. Тихонов²,
К. Х. Н. А. П. Малахо^{1, 2}, А. Д. Рогозин³

¹ ФГБОУ ВПО «Московский государственный университет имени М. В. Ломоносова»,
Москва, Россия

² ЗАО «Институт новых углеродных материалов и технологий», Москва, Россия

³ ФКП «Алексинский химкомбинат», г. Алексин Тульской обл., Россия

УДК 546.26-494:66.094.3].001.5

ИССЛЕДОВАНИЕ КИНЕТИКИ ОКИСЛЕНИЯ УГЛЕРОДНЫХ ВОЛОКОН РАЗЛИЧНЫХ ТИПОВ

Представлены результаты исследования влияния температуры обработки на кинетику окисления углеродных волокон различной структуры. Обнаружено, что кинетика кислородного окисления углеродных волокон различных типов зависит от технологического процесса производства волокна и, как следствие, от характера его структуры, в первую очередь от степени кристалличности, которая определяет количество активных центров, выступающих инициаторами окисления. Установлено, что окисление углеродных волокон с относительно низкой температурой обработки (до 2000 °С) аппроксимируется автокаталитическим механизмом реакции.

Ключевые слова: углеродные волокна, окисление, термический анализ.

ВВЕДЕНИЕ

Углеродные волокна различного типа нашли широкое применение в авиакосмической отрасли, строительстве, ветроэнергетике, судостроении и автомобилестроении, при изготовлении различных конструктивных элементов, термостойких материалов, в том числе в атомной энергетике, продуктов медицинского назначения [1]. С использованием углеродных волокон получают как огнеупорные изделия, так и неформованные массы; последние применяют для торкретирования различных тепловых агрегатов (ковши МНЛЗ, нагревательные печи) [2]. Бетонные изделия, армированные углеродным волокном, позволяют создать необходимый запас прочности и термостойкости, повышая трещиностойкость и устойчивость материала против скалывания, при этом увеличивая предел эксплуатации таких композиционных огнеупоров до температур термообработки 1600 °С [3]. При рассмотрении свойств огнеупоров, армированных углеродными волокнами, важное значение имеет окислительная стойкость составляющих компонентов огнеупоров в условиях эксплуатации. Как правило, это условия окружающей среды при высоких температурах. Заметное окисление углеродных волокон на воздухе наблюдается выше 400 °С [4],

а также в присутствии окислителей, что сопровождается значительным ухудшением свойств волокон. Таким образом, именно окисление ограничивает возможности применения углеродных волокон и материалов на их основе [5]. В процессе окисления на поверхности углеродных волокон образуются различные кислородсодержащие фрагменты — лактоны, лактолы и ангидриды [6]. Устойчивость композиционного материала к окислению зависит от устойчивости углеродных волокон и, соответственно, от типа исходного материала и условий их получения, поэтому исследование кинетики окисления волокон представляет большую значимость [7].

Цель настоящей работы — исследование кинетики кислородного окисления углеродных волокон различной структуры и анализ механизма окисления в зависимости от степени упорядоченности структуры.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Для настоящего исследования были использованы четыре типа углеродных волокон на основе полиакрилонитрила (ПАН). В качестве исходного было взято углеродное волокно марки PANEX®35 50K производства компании «Zoltek», США / Венгрия, температура обработки волокна 1500 °С. Остальные три типа волокна были получены в условиях термообработки первого при 2000, 2400 и 2800 °С. Образцы волокон были обработаны в вакуумной электротермической печи при скорости подъема температуры 10 °С/мин с изотермической



А. В. Говоров

E-mail: chemkot@gmail.com

выдержкой при конечной температуре в течение 1 ч. Глубина вакуума составила $5 \cdot 10^{-2}$ торр ($1 \text{ торр} \approx 1 \text{ мм рт. ст.}$).

В ходе испытаний определяли потерю массы волокна после термообработки на воздухе. Анализ был выполнен согласно стандарту ASTM D 4102 «Standard Test Method for Thermal Oxidative Resistance of Carbon Fibers» на термобалансировочной установке «TG 209 F3 Netzsch» в потоке воздуха с расходом 150 мл/мин. Масса образцов составляла (10 ± 2) мг. Образец помещали в золотой контейнер и нагревали со скоростью 5, 10 и 20 К/мин в интервале 40–980 °С.

Для анализа структуры углеродных волокон использовали рентгеновский порошковый дифрактометр «Thermo ARL X-TRA» (геометрия Брэгга–Брентано — геометрия на отражение, $\text{Cu K}\alpha$ -излучение, $\lambda = 1,5418 \text{ \AA}$, полупроводниковый Peltier-детектор), оснащенный персональным компьютером с установленным программным обеспечением для проведения обработки рентгенограмм методом профильного анализа. Образцы углеродных волокон были тщательно перетерты в агатовой ступке до гомогенного состояния. Измельченный образец помещали в насыпную часть кюветы из рентгеноаморфного плавленого кварца.

Изменение пористой структуры волокон было оценено методом низкотемпературной адсорбции-десорбции азота при 77 К. Перед проведением измерений образцы углеродных волокон проходили предварительную подготовку для удаления с поверхности и из пор волокон влаги и летучих загрязнений. С этой целью отобранные навески образцов вакуумировали до остаточного давления около 10^{-3} торр и одновременно прогревали до 200 °С в течение 8–10 ч. Скорость подъема температуры 4 °С/мин. Измерения адсорбции азота проводили на стандартном волюмометрическом оборудовании «Sorptomatic 1990» фирмы «Thermo Electron Corp.», США.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Искусственные углеродные материалы, в том числе с высокой степенью упорядоченности структуры, к которым относятся также и углеродные волокна, характеризуются наличием различных дефектов кристаллической структуры, которые приводят к неоднородностям на поверхности и в объеме. В процессе окисления углеродных волокон первичное разрушение происходит прежде всего по зонам нарушения однородности структуры, которые являются своего рода инициаторами процесса окисле-

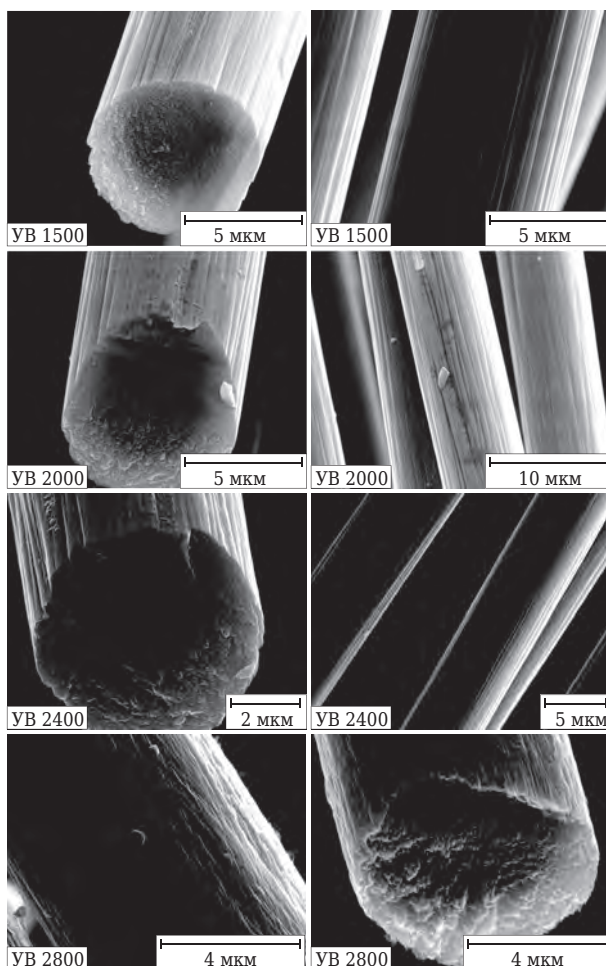


Рис. 1. СЭМ-изображения исследуемых углеродных волокон

ния [8, 9]. В таких зонах наиболее интенсивно адсорбируется кислород, образуются ковалентные связи С–О с последующим разрушением связи С–С, происходит дальнейшее увеличение поверхности. Изломы и поверхности четырех исследуемых типов углеродных волокон по данным сканирующей электронной микроскопии (СЭМ) показаны на рис. 1. В процессе окисления происходит образование развитой поверхности, о чем свидетельствуют результаты исследования углеродных волокон с использованием СЭМ (рис. 2) и адсорбции азота (табл. 1).

Таблица 1. Результаты определения удельной поверхности

Углеродное волокно	Удельная поверхность (БЭТ) углеродного волокна, м ² /г	
	исходного	окисленного (при 600°С)
YB-1500	1,43	50,46
YB-2000	1,38	15,38
YB-2400	1,05	8,34
YB-2800	0,98	4,21

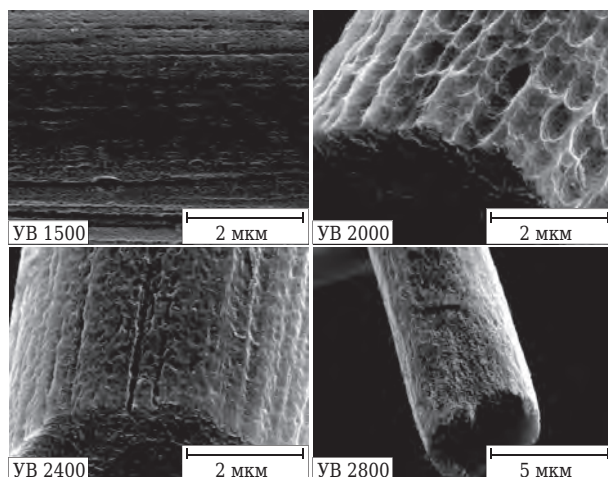


Рис. 2. СЭМ-изображения исследуемых волокон после окисления при 600 °С

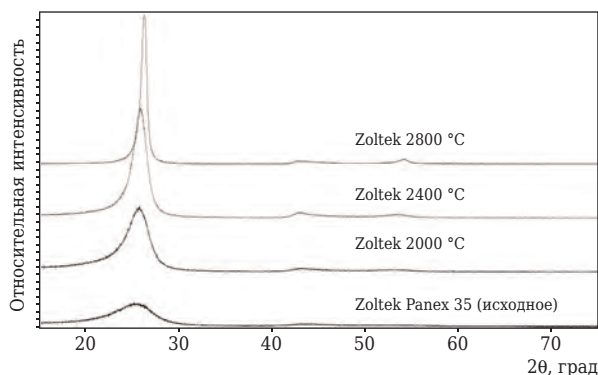


Рис. 3. Рентгеновские дифрактограммы исходного волокна Zoltek и волокон, термообработанных при 2000, 2400 и 2800 °С

При анализе поверхности окисленных углеродных волокон было выявлено (см. рис. 2), что волокно UB-1500 имеет ярко выраженную анизометрию образовавшихся при окислении пор, которая значительно снижается при повышении температуры термообработки волокон до 2800 °С. По результатам СЭМ-исследования углеродное волокно UB-2800 характеризуется отсутствием пористости. Результаты адсорбционного анализа также показали, что в волокне UB-2800 происходит лишь незначительное увеличение удельной поверхности, что свидетельствует о неоднородном окислении поверхности, обусловленном остаточными дефектами кристаллической структуры. Согласно [10], карбонизованные углеродные волокна (UB-1500) имеют ярко выраженную микрофибрилярную структуру с наноструктурными образованиями размерами до 100 нм. Между микрофибриллами располагаются анизометричные поры, размер которых уменьшается с повышением температуры термообработки волокна. При этом происходит увеличение

Таблица 2. Результаты порошковой дифракции углеродных волокон

Углеродное волокно	2θ, град	d_{002} , Å	L_c , нм
UB-1500	25,749	3,460	2
UB-2000	26,024	3,424	3
UB-2400	26,014	3,425	5
UB-2800	26,323	3,386	13

числа ковалентных связей, которыми соединяются отдельные микрофибриллы. Кроме того, количество примесей, обусловленных химическим составом прекурсора углеродных волокон (ПАН), снижается с повышением температуры их термообработки. Это дополнительный фактор, который определяет количество активных центров, на которых происходит адсорбция кислорода.

Сравнительные дифрактограммы исследуемых волокон показаны на рис. 3. Как механические, так и химические свойства углеродных волокон зависят от упорядоченности структуры. На дифрактограммах присутствует явно выраженный широкий пик в интервале от 20 до 30 град, который по мере повышения температуры термообработки и упорядочения структуры становится более узким. На образцах были определены параметры кристаллической структуры (L_c и d_{002}) на основании имеющихся дифрактограмм. Значение d_{002} часто используется для оценки степени графитации углерода. Межплоскостное расстояние d_{002} было определено по уравнению Вульфа – Брэгга

$$d_{002} = \frac{\lambda}{2 \sin \theta_{(002)}},$$

где $\lambda = 1,5418$ Å; θ — брэгговский угол.

В образцах наблюдаются закономерное увеличение размера кристаллитов и уменьшение межплоскостного расстояния d_{002} структуры графита с повышением температуры термообработки волокна. Это связано с более высокой степенью графитации углеродных волокон, прошедших термообработку при более высокой температуре.

Размер кристаллитов L определяли с помощью уравнения Дебая – Шеррера

$$L = \frac{K\lambda}{\beta \cos \theta},$$

где K — постоянная Шеррера, $K = 0,9$; β — ширина пика на полувысоте.

С повышением температуры термообработки возрастает размер кристаллитов, что осо-

Таблица 3. Результаты расчета кинетических параметров углеродных волокон по ТГ-кривым

Углеродное волокно	E_A , кДж/моль	$\lg A$, $\lg(c^{-1})$	Кинетическое уравнение	Порядок	$\lg K_{cat}$
УВ-1500	70,810	-0,167	$\frac{d\alpha}{d\tau} = A \cdot e^{-\frac{E_A}{RT}} \cdot (1-\alpha)^n \cdot (1 + K_{cat} \cdot \alpha)$	1,02	1,31
УВ-2000	163,294	5,516	$\frac{d\alpha}{d\tau} = A \cdot e^{-\frac{E_A}{RT}} \cdot (1-\alpha)^n \cdot (1 + K_{cat} \cdot \alpha)$	0,97	0,67
УВ-2400	212,769	8,035	$\frac{d\alpha}{d\tau} = A \cdot e^{-\frac{E_A}{RT}} \cdot (1-\alpha)^n$	0,55	—
УВ-2800	223,279	8,951	$\frac{d\alpha}{d\tau} = A \cdot e^{-\frac{E_A}{RT}} \cdot (1-\alpha)^n$	$5,37 \cdot 10^{-5}$	—

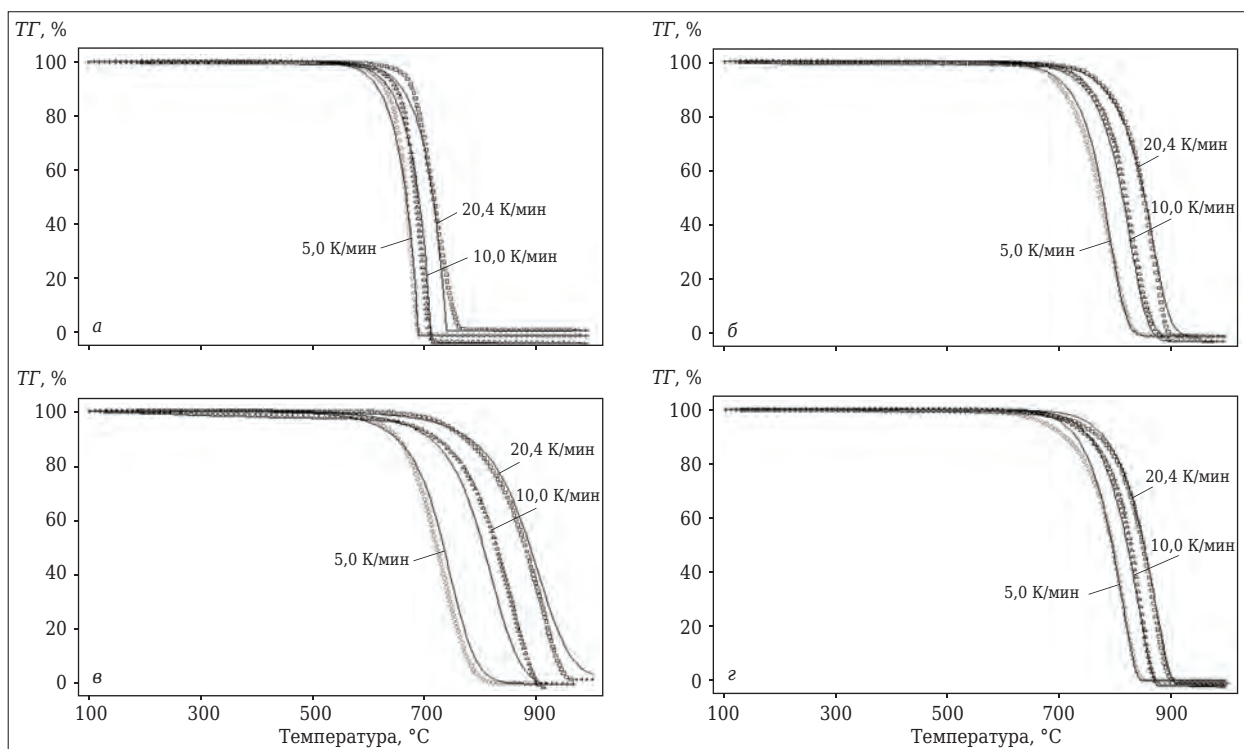


Рис. 4. ТГ-кривые окисления углеродного волокна: а — УВ-1500; б — УВ-2000; в — УВ-2400; г — УВ-2800

бенно заметно при термообработке волокна при 2800 °С.

Результаты порошковой дифракции углеродных волокон представлены в табл. 2. Результаты термогравиметрического анализа показаны на рис. 4. Расчет кинетических параметров проводили на основании кривых, полученных для каждого типа волокна, окисление которого проводили при различных скоростях подъема температуры (5, 10, 20,4 К/мин). С помощью пакета программ Thermokinetics Netzsch был проведен анализ механизма окисления, адекватно описывающего процесс. Результаты расчета представлены в табл. 3.

На основании термогравиметрического анализа было обнаружено, что реакция окис-

ления углеродных волокон типов УВ-1500 и УВ-2000 аппроксимируется автокаталитической реакцией n -го порядка. Это согласуется с полученными выше результатами. Механизм окисления углеродных волокон типов УВ-2400 и УВ-2800 имеет иной характер — в данном случае окисление образца качественно можно описать равномерным горением цилиндра, лишь на поверхности которого проходит реакция. В этом случае выгорание углерода происходит со всей поверхности равномерно с выделением газообразных продуктов реакции — СО и СО₂.

Для образцов УВ-2400 и УВ-2800 характерны высокое значение энергии активации, а также отсутствие ускорения реакции. Это, в свою очередь, указывает на то, что площадь

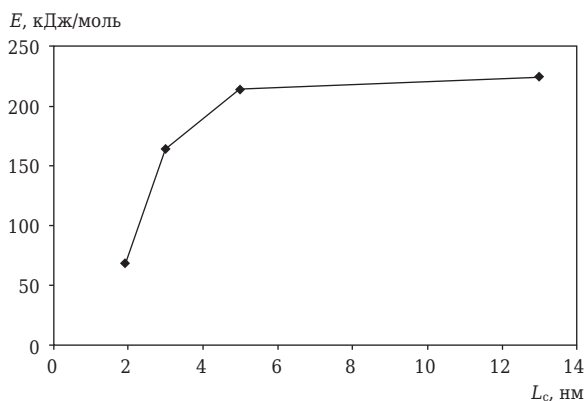


Рис. 5. Зависимость энергии E активации реакции окисления углеродных волокон от степени упорядоченности их структуры

удельной поверхности не увеличивается с ходом реакции.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

На основании комплекса проведенных исследований было обнаружено, что кинетика кислородного окисления углеродных волокон различных типов зависит от технологического процесса производства волокна и, как следствие, от характера его структуры, в первую очередь от степени кристалличности.

Обнаружено, что окисление углеродных волокон с относительно низкой температурой термообработки (до 2000 °С) аппроксимируется автокаталитическим механизмом реакции. В данном случае значительную роль играет пористость образца, которая при окислении увеличивается, развивая поверхность углеродного волокна. Волокна с более высокой температурой обработки (2400–2800 °С) характеризуются окислением согласно реакции n -го порядка.

Выявлено, что с увеличением размера кристаллитов и уменьшением межплоскостного расстояния, что соответствует росту степени графитации и приближению структуры мате-

риала к кристаллической решетке графита, энергия активации реакции окисления растет согласно зависимости, показанной на рис. 5. Это объясняется тем, что по мере повышения температуры термообработки структура углеродных волокон все больше становится похожа на структуру графита и все меньше на турбо-стратный углерод. Такая структура характеризуется минимальным количеством дефектов, а значит, и минимальным количеством активных центров, которые выступают инициаторами реакции окисления.

* * *

Работа выполнена при финансовой поддержке Правительства Российской Федерации (Минобрнауки России), в рамках мероприятия 1.3 (Соглашение о предоставлении субсидии с Минобрнауки России № 14.579.21.0028 от 05 июня 2014 г.) Постановления Правительства России от 09 апреля 2010 г. № 218 «О мерах государственной поддержки развития кооперации российских высших учебных заведений и организаций, реализующих комплексные проекты по созданию высокотехнологичного производства». Контракт № 02.G36.31.0006.

Работа выполнена в рамках договора между ФКП «Алексинский Химический Комбинат» и МГУ имени М. В. Ломоносова по теме «Разработка технологии и организация производства термостойких композиционных пресс-материалов для серийного изготовления облегченных деталей сложной формы, используемых в аэрокосмической технике, наземном и морском транспорте» согласно Постановлению Правительства РФ от 9 апреля 2010 г. № 218 «О мерах государственной поддержки развития кооперации российских высших учебных заведений и организаций, реализующих комплексные проекты по созданию высокотехнологичного производства». Договор № 02.G36.31.0006.

Библиографический список

1. **Morgan, P.** Carbon Fibers and Their Composites / P. Morgan. — Boca Raton : Taylor & Francis, 2005. — P. 951–934.
2. **Кащеев, И. Д.** Химическая технология огнеупоров / И. Д. Кащеев, К. К. Стрелов, П. С. Мамыкин. — М. : Интермет Инжиниринг, 2007. — С. 552.
3. **Кащеев, И. Д.** Использование углеродных волокон в огнеупорных материалах / И. Д. Кащеев, К. Г. Земляной, С. А. Подкопаев [и др.] // Новые огнеупоры. — 2009. — № 10. — С. 15–20.

Kashcheev I. D. Use the carbon fibers in refractory materials / I. D. Kashcheev, K. G. Zemlyanoi, S. A.

Podkopaev [et al.] // Refractories and Industrial Ceramics. — 2009. — Vol. 50, № 5. — P. 335–339.

4. **Fitzer, E.** The future of carbon-carbon composites / E. Fitzer // Carbon. — 1988. — Vol. 25, № 2. — P. 163–190.
5. **Cho, D.** Microstructural evidence for the thermal oxidation protection of carbon/phenolic towpregs and composites / D. Cho, H. S. Ha, Y. S. Lim [et al.] // Carbon. — 1996. — Vol. 34, № 7. — P. 861–868.
6. **Boehm, H. P.** Surface oxides on carbon and their analysis: a critical assessment / H. P. Boehm // Carbon. — 2002. — Vol. 40, № 2. — P. 145–149.

7. **Dhami, T. L.** Oxidation behaviour of pitch based carbon fibers / *T. L. Dhami, L. M. Manocha, O. P. Bahl* // Carbon. — 1991. — Vol. 29, № 1. — P. 51–60.
8. **Matsumoto, T.** Oxygen distribution in oxidatively stabilized mesophase pitch fiber / *T. Matsumoto, I. Mochida* // Carbon. — 1993. — Vol. 31, № 1. — P. 143–147.
9. **Blanco, C.** The stabilisation of carbon fibers studied by micro-thermal analysis / *C. Blanco, S. Lu, S. P. Appleyard, B. Rand* // Carbon. — 2003. — Vol. 41, № 1. — P. 165–171.

10. **Миронов, Ю. М.** Оценка структурных дефектов углеродных волокон и полимерных композиционных материалов на их основе / *Ю. М. Миронов, Ю. В. Храповицкая, М. О. Макеев* [и др.] // Инженерное образование. — 2011. — № 11. — С. 1–8. ■

Получено 10.09.15

© А. В. Говоров, А. А. Галигузов, Н. А. Тихонов,
А. П. Малахо, А. Д. Rogozin,
2015 г.



К. т. н. **В. В. Промахов** (✉), к. т. н. **И. А. Жуков**, к. т. н. **С. А. Ворожцов**,
д. ф.-м. н. **А. С. Жуков**, д. ф.-м. н. **А. Б. Ворожцов**

Национальный исследовательский Томский государственный
университет, г. Томск, Россия

УДК 666.762.5.017:536.495

ТЕРМОСТОЙКИЕ КЕРАМИЧЕСКИЕ КОМПОЗИТЫ НА ОСНОВЕ ДИОКСИДА ЦИРКОНИЯ*

Изучены изменения структуры, фазового состава и параметров кристаллической структуры керамических материалов системы ZrO_2-MgO после циклических термоударных воздействий. Выявлены закономерности формирования структурно-фазового состояния керамики при реализации внутренних напряжений, связанных с резким изменением температуры. Установлены оптимальные составы огнеупорных материалов на основе ZrO_2 , отвечающие высоким требованиям термостойкости и огнеупорности.

Ключевые слова: керамические композиты, система ZrO_2-MgO , термостойкость, диоксид циркония, области когерентного рассеяния (ОКР).

ВВЕДЕНИЕ

Известно, что термостойкость является важным функциональным свойством для материалов, работающих в условиях частых циклических изменений температуры. К числу термостойких материалов принято относить керамические материалы, предназначенные для работы в условиях термического удара и высоких градиентов температур, возникающих при больших тепловых потоках через керамику [1].

Большое внимание исследователи уделяют бескислородным керамикам, в частности нитриду и карбиду кремния и композитам на их основе [2–5]. Несмотря на высокую температуру плавления бескислородной керамики, ее использование для эксплуатации в условиях термомеханических воздействий в кислородосодержащей атмосфере ограничено температурой окисления (~1100 °C). Огнеупорные материалы на основе ZrO_2 обладают уникальным сочетанием высокой (~2700 °C) температуры плавления, повышенной прочности, низкой теплопроводности, высокой трещиностойкости, устойчивости к изнашиванию, термической и химической стойкости. При этом ТКЛР ZrO_2 близок к ТКЛР металлов, что дает возможность использовать циркониевую керамику в гибридных металлокерамических конструкциях и композитах.

В настоящее время актуальными являются вопросы теоретического и экспериментального изучения термостойкости композитных керамических материалов. Это обусловлено тем, что в композитах возможно формирование новых свойств, определяющих их высокую устойчивость к термоударным воздействиям и улучшенные огнеупорные свойства. Большую значимость в области термостойких керамических материалов имеют композиты с добавками MgO за счет его высокой термостабильности [6, 7]. В частности, показано [8], что добавка 0,2 % MgO к Al_2O_3 в α -фазе способствует понижению температуры спекания ке-

рамы. В настоящее время актуальными являются вопросы теоретического и экспериментального изучения термостойкости композитных керамических материалов. Это обусловлено тем, что в композитах возможно формирование новых свойств, определяющих их высокую устойчивость к термоударным воздействиям и улучшенные огнеупорные свойства. Большую значимость в области термостойких керамических материалов имеют композиты с добавками MgO за счет его высокой термостабильности [6, 7]. В частности, показано [8], что добавка 0,2 % MgO к Al_2O_3 в α -фазе способствует понижению температуры спекания ке-

* По материалам Международной конференции огнеупорщиков и металлургов (19–20 марта 2015 г., Москва).

✉
В. В. Промахов
E-mail: vvpromakhov@mail.ru