

МИНИСТЕРСТВО НАУКИ И ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ
РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ
Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение
высшего образования
«Уфимский государственный нефтяной технический университет»

На правах рукописи



ГАЛЛЯМОВА РИДА ФАДИСОВНА

**УПРОЧНЕНИЕ УГЛЕАЛЮМИНИЕВЫХ КОМПОЗИТОВ НА ОСНОВЕ
НАНЕСЕНИЯ БАРЬЕРНЫХ ПОКРЫТИЙ НА УГЛЕРОДНЫЕ ВОЛОКНА С
ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ ЗОЛЬ-ГЕЛЬ ТЕХНОЛОГИИ**

Специальность 2.6.17. – «Материаловедение»
(отрасль наук – технические)

ДИССЕРТАЦИЯ

на соискание ученой степени
кандидата технических наук

Научный руководитель:
доктор химических наук
Сафиуллин Рустам Лутфуллович

Уфа – 2024

ОГЛАВЛЕНИЕ

ГЛАВА 1 ОБЗОР ЛИТЕРАТУРЫ	12
1.1 Получение, свойства и недостатки углеродных волокон, применяемых в композитах с металлической матрицей	12
1.2 Получение композитного материала с алюминиевой матрицей, армированной углеродными волокнами.....	21
1.3 Обработка поверхности углеродных волокон	23
1.4 Золь-гель технология. Основные процессы, происходящие в золь-гель растворе	30
1.5 Электрохимическое осаждение покрытий из золь-гель растворов	43
Выводы по первой главе.....	52
ГЛАВА 2 МАТЕРИАЛ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ.....	54
2.1 Материал исследования.....	54
2.2 Поверхностная обработка углеродных волокон	58
2.3 Золь-гель синтез покрытий	60
2.4 Методы нанесения SiO ₂ покрытия	61
2.5 Получение углеалюминиевого композита.....	63
2.6 Изучение структуры и свойств золь-гель растворов, углеродных волокон, SiO ₂ -покрытий, углеалюминиевых композитов	66
Выводы по второй главе.....	72
ГЛАВА 3 ОБРАБОТКА ПОВЕРХНОСТИ УГЛЕРОДНЫХ ВОЛОКОН.....	73
3.1 Обработка поверхности углеродных волокон азотной кислотой	73
3.2 Обработка поверхности углеродных волокон нитрующей смесью.....	78
3.3 Обработка поверхности углеродных волокон 1,1-дигидропероксициклогексаном	80

3.4 Оценка хрупкости волокон после обработки поверхности	81
Выводы по третьей главе.....	83
ГЛАВА 4 ИССЛЕДОВАНИЕ ЗОЛЬ-ГЕЛЬ РАСТВОРОВ И SiO ₂ ПОКРЫТИЙ....	84
4.1 Исследование золь-гель растворов.....	84
4.1.1 Влияние молярного соотношения H ₂ O : ТЭОС	84
4.1.2 Модифицирование золя 1,1-дигидропероксициклогексаном.....	89
4.2 Исследование SiO ₂ покрытий методом погружения	91
4.2.1 Влияние H ₂ O : ТЭОС на формирование покрытий	91
4.2.2 Влияние модифицированного золя на формирование покрытий	96
4.2.3 Термическая стабильность углеродных волокон с покрытием	99
4.3 Исследование покрытий, полученных методом электрохимического осаднения.....	104
4.3.1 Структура осажденных SiO ₂ покрытий	104
4.3.2 Термическая стабильность покрытий.....	110
Выводы по четвертой главе	114
ГЛАВА 5 ИССЛЕДОВАНИЕ УГЛЕАЛЮМИНИЕВОГО КОМПОЗИТА С SiO ₂ ПОКРЫТИЕМ	116
5.1 Углеалюминиевый композит с SiO ₂ покрытием, полученный методом пакетной формовки.....	116
5.2 Механические свойства углеалюминиевых композитов	120
5.3 Углеалюминиевая проволока.....	124
Выводы по пятой главе.....	127
ЗАКЛЮЧЕНИЕ	128
СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ.....	130
ПРИЛОЖЕНИЕ А. Справка о внедрении результатов исследования	148

ВВЕДЕНИЕ

Актуальность темы исследований

Применение композиционных материалов открывает новые возможности для большинства отраслей машиностроения, в том числе и для нефтегазовой промышленности, вследствие их высокой прочности, низкого удельного веса и, в случае полимерных материалов, коррозионной стойкости. Известно, что углеродные волокна являются одним из наиболее прочных армирующих компонентов в керамических, полимерных и металлических композиционных материалах.

В конце 1960-х годов при создании композитов с металлической матрицей установлена возможность их упрочнения с повышением предела прочности до значений, превышающих данный показатель у металлических сплавов. Благодаря армированию углеродными волокнами достигается не только повышение предела прочности композитов, но и сопротивление малоцикловой усталости, а также модуля упругости в 2-3 раза, снижается склонность к трещинообразованию, что, в конечном счете, обеспечивает рост надежности деталей и узлов конструкций. Комбинированием различных матриц и армирующих компонентов можно получать композиты с анизотропией свойств, что позволяет эффективно решать задачи оптимизации рабочих параметров создаваемых конструкций с учетом их напряженного состояния. При использовании волокнистых композитов с алюминиевой, магниевой или титановой матрицей достигается высокая прочность конструкции при ее малом весе, что обеспечивает диссипацию энергии разрушения высокопрочного армирующего волокна пластичной матрицей.

Композиционные материалы с алюминиевой матрицей, армированные углеродными волокнами, изучались советскими учеными Фридляндером И. Н., Хвостунковым А. А. и Милейко С. Т. В ходе исследований выявлены следующие проблемы: отсутствие смачивания углеродного волокна расплавом алюминия и химическое взаимодействие матрицы и углеродного волокна с образованием карбида алюминия Al_4C_3 . Последний приводит к разрушению углеродного

волокна, а значит и композита в целом, что ограничивает его применение в ответственных конструкциях.

Для предотвращения образования карбида алюминия используются барьерные покрытия на границе «матрица - волокно». В 1980-е годы во Всесоюзном (ныне Всероссийском) институте авиационных материалов Салибековым С. Е., Портным К. И., Кашиным О. А. и Костиковым В. И. разработан углеалюминиевый композит марки ВКУ с барьерными покрытиями из карбидов кремния и титана, нитрида титана, осаждаемых из газовой фазы. Предел прочности композита не превышал 800 МПа, а его широкое применение ограничивалось высокой стоимостью нанесения барьерных покрытий. Кроме того, нанесение металлических покрытий на углеродные волокна не привело к положительному результату вследствие образования на границе «покрытие – углеродное волокно» интерметаллидов, которые в данном случае снижают прочность композита.

Из изложенного следует, что актуальной научно-технической задачей является создание метода нанесения эффективных барьерных покрытий на углеродные волокна на основе технологий, обеспечивающих преодоление отмеченных выше недостатков. С нашей точки зрения, использование золь-гель технологии позволит получать на углеродных волокнах оксидные покрытия с требуемыми свойствами без нагрева до высоких температур, как это необходимо в случае применения других технологий. Оксидные покрытия, получаемые с помощью золь-гель процесса, зарекомендовали себя как химически устойчивые, антикоррозионные и фотокаталитические барьеры. Важно, что предварительная обработка углеродных волокон неорганическими кислотами способствует образованию на их поверхности функциональных групп, повышающих адгезию оксидного покрытия к углеродному волокну.

Исследование выполнено в рамках гранта РФФИ (2020-2022 гг.) «Конкурс на лучшие проекты фундаментальных научных исследований, выполняемые молодыми учеными, обучающимися в аспирантуре («Аспиранты»)» по теме

«Формирование тонких керамических пленок на углеродных волокнах с помощью золь-гель метода».

Степень разработанности темы исследования

До начала выполнения работы было известно, что при обработке углеродных волокон в полимерном композите неорганическими кислотами на их поверхности образуются карбоксильные и карбонильные функциональные группы, которые повышают адгезию волокна к матрице и межслоистую прочность на сдвиг (Варшавский В. Я.). Однако отсутствовали данные о влиянии подобных функциональных групп на адгезию барьерного покрытия к углеродному волокну в металломатричных композитах.

Значительный вклад в развитие композиционных материалов с алюминиевой матрицей, армированных углеродными волокнами, внесли работы Фридляндера И.Н., Kelly A. (Великобритания), Хвостункова А.А., Милейко С.Т., Салибекова С.Е., Портного К.И., Костикова В.И., Варенкова А.Н., Ивановой В.С. В работах Гришиной Е.П., французских ученых Vix-Guterl C., Gadiou R., Serverin S., Gibot P., Stambolova I. (Болгария), Xia K. (Китай) и др. приводятся сведения об оксидных золь-гель покрытиях, полученных на углеродных волокнах и на сталях методом погружения. Нанесение оксидных золь-гель покрытий нацелено на получение карбидокремниевых нанотрубок, осаждение антикоррозионных и фотокаталитических покрытий на плоской поверхности. Несмотря на значительное количество публикаций, систематические исследования по влиянию оксидных золь-гель покрытий на механические свойства углеалюминиевых композитов не проводились.

Соответствие паспорту заявленной специальности

Тема работы и содержание исследований соответствуют **пунктам 11 и 12**, определяемым паспортом специальности 2.6.17 – «Материаловедение» (отрасль наук – технические): «11 Разработка функциональных покрытий различного назначения и методов управления их свойствами и качеством»; «12 Разработка

физико-химических процессов получения функциональных покрытий на основе новых металлических, неметаллических и композиционных материалов. Установление закономерностей влияния состава, структуры, технологии, а также эксплуатационных и других факторов на свойства функциональных покрытий».

Цель работы

Получение высокопрочных углеалюминиевых композитов путем формирования барьерных покрытий на углеродных волокнах с использованием золь-гель технологии и разработка метода реализации данного процесса.

Задачи исследования

1 Анализ состояния проблемы упрочнения композиционных материалов и теоретическое обоснование перспективности использования для этого золь-гель технологии.

2 Проведение химической обработки углеродных волокон в композитах с целью образования функциональных групп на их поверхности.

3 Установление необходимых реологических характеристик золь-гель растворов на основе тетраэтоксисилана для эффективного формирования барьерных покрытий.

4 Нанесение однородных, сплошных SiO_2 -покрытий на поверхность волокна из золь-гель раствора различными методами.

5 Исследование термостабильности углеродного волокна с барьерным покрытием в различных средах.

6 Исследование взаимосвязи структуры и свойств композиционного материала с барьерным покрытием на поверхности армирующего углеродного волокна и научное обоснование ее особенностей.

Научная новизна

1 Показано, что при обработке углеродных волокон 1,1-дигидропероксициклогексаном на них образуются карбоксильные и кетонные функциональные

группы, в которых присутствуют активно взаимодействующие с кислородом на поверхности кислородосодержащие группы, повышающие адгезию покрытия к волокнам и однородность его структуры. Сплошные SiO_2 -покрытия образуются на поверхности волокон при кинематической вязкости золь-гель раствора 3,6-3,7 $\text{мм}^2/\text{с}$ и соотношении «вода : тетраэтоксисилан» > 6 . Это обеспечивает высокий барьерный эффект защиты углеродного волокна от химического взаимодействия с алюминиевой матрицей до 700 °С и в среднем в четыре раза замедляет окисление волокна.

2 Структура покрытия образуется частицами золя, которые в процессе электрохимической реакции осаждаются на поверхность углеродных волокон, коагулируют на ней, увеличиваясь в размерах, и образуют аморфный слой оксида кремния. При плотности тока 7 $\text{мА}/\text{см}^2$ волокно активно покрывается коагулированными частицами, а в интервале от 7 $\text{мА}/\text{см}^2$ до 14 $\text{мА}/\text{см}^2$ происходит процесс образования сплошного покрытия вследствие работы двойного электрического слоя «положительно заряженные коагулированные частицы (анод) – углеродные волокна (катод)». Толщина покрытия растет с увеличением времени осаждения и плотности тока, причем превышение последней значения 14 $\text{мА}/\text{см}^2$ перестает влиять на толщину покрытия.

3 В процессе нагрева в среде аргона, препятствующего окислению покрытия, в интервале 600-900 °С происходит деградация структуры осажденных покрытий с последующим разрушением. Масса покрытия непрерывно уменьшается вследствие эндотермического испарения разлагающихся компонентов покрытия (этокси- и силанольные группы) и полиморфного превращения диоксида кремния с образованием структуры кварца. На кривой теплового эффекта наблюдаются два эндотермических и один экзотермический пик, на основании чего предложен механизм влияния нагрева на термостабильность покрытия.

4 Показано, что предел прочности композита с SiO_2 -покрытием углеродных волокон возрастает в среднем в 1,5-2 раза, что свидетельствует о существенном эффекте упрочнения. Установлена корреляция между типом поверхности

разрушения опытных образцов и их прочностью: чем более развит рельеф поверхности разрушения, тем большей прочностью обладает материал.

Теоретическая и практическая значимость работы

Теоретическая значимость работы заключается в научном обосновании и экспериментальном подтверждении возможности существенного упрочнения металлматричных композитов на основе формирования барьерных покрытий на углеродных волокнах с использованием золь-гель технологии.

Практическая значимость работы заключается в разработке метода электрохимического осаждения покрытий из золь-гель растворов на углеродные волокна для применения в композитах с металлической матрицей. Разработанный метод находят практическое применение в лабораториях биоорганической химии и катализа и природоподобных материалов УФИХ УФИЦ РАН. Основные результаты исследований используются в учебном процессе ФГБОУ ВО «Уфимский государственный нефтяной технический университет» для студентов, обучающихся по направлению 15.03.02 – «Технологические машины и оборудование».

Методология и методы исследования

Методология исследований заключалась в поэтапном изучении влияния параметров золь-гель растворов на формирование покрытий на углеродных волокнах; параметров электрохимического осаждения покрытий на волокна; реологических характеристик золь-гель растворов; термостабильности углеродных волокон с покрытием в различных средах; влияния барьерных покрытий на структуру и свойства углеалюминиевого композита. При этом применялись следующие методы: электрохимического осаждения и погружения покрытий из золь-гель растворов на волокна; инфракрасной спектроскопии (метод нарушенного полного внутреннего отражения); электронной микроскопии и рентгенофазового анализа; физико-химического анализа (дифференциальная

сканирующая калориметрия); испытания на трехточечный изгиб; статистической обработки данных.

Положения, выносимые на защиту

1 Результаты исследований обработки поверхности углеродных волокон кислотами и 1,1-дигидропероксициклогексаном для формирования кетонных и карбоксильных функциональных групп.

2 Результаты экспериментальных исследований влияния параметров золь-гель методов электрохимического осаждения и погружения на формирование оксидного покрытия на углеродных волокнах.

3 Анализ результатов экспериментального получения композитов с алюминиевой матрицей, армированных углеродными волокнами с барьерными покрытиями.

Степень достоверности и апробация результатов исследования

Достоверность результатов работы обеспечивалась путем применения широко апробированных, а также оригинальных методов и методик экспериментальных исследований, осуществленных на оборудовании, прошедшем государственную поверку. Перед построением графических зависимостей все экспериментальные данные обрабатывались с использованием подходов теории ошибок эксперимента и математической статистики.

Основные положения диссертационной работы доложены и обсуждены на VIII Международной конференции с элементами научной школы для молодежи «Функциональные наноматериалы и высокочистые вещества» (Суздаль, 2020); IV Всероссийской научно-технической конференции «Высокотемпературные керамические композиционные материалы и защитные покрытия» (Москва, 2020); International Conference on Modern Trends in Manufacturing Technologies and Equipment 2020 «ICMTMTE» (Севастополь, 2020); Международной научно-технической конференции "Пром-Инжиниринг" (Сочи, 2021); II Международной научной конференции «CAMSTech-II 2021: Современные достижения в области

материаловедения и технологий» (Красноярск, 2021); Международной научно-технической молодежной конференции «Перспективные материалы конструкционного и функционального назначения» (Томск, 2022); Четырнадцатая Международная конференция «Углерод: фундаментальные проблемы науки, материаловедение, технология» (Троицк, 2022); X Молодежной конференции ИОХ РАН (Москва, 2023).

Публикации

Основные результаты диссертационной работы опубликованы в 30 научных работах, из них 3 статьи – в ведущих рецензируемых научных журналах, рекомендованных ВАК Министерства науки и высшего образования, 12 работ – в рецензируемых журналах, включенных в базы данных Scopus, Web of Science, получен 1 патент РФ на изобретение.

Структура и объем работы

Диссертационная работа изложена на 149 страницах машинописного текста, содержит 9 таблиц, 73 рисунка и 13 формул. Состоит из введения, литературного обзора, обсуждения результатов, экспериментальной части, выводов и списка используемой литературы (150 наименований).

ГЛАВА 1 ОБЗОР ЛИТЕРАТУРЫ

1.1 Получение, свойства и недостатки углеродных волокон, применяемых в композитах с металлической матрицей

Углеродные волокна являются высокоэффективными материалами благодаря своим свойствам: низкая плотность, высокая термическая и химическая стабильность в отсутствие окислителей, хорошая тепло- и электропроводность, высокие механические и физические свойства [1,2]. В последние годы производство углеродного волокна неуклонно развивается, в связи с потребностями, возникающими в различных областях, таких как нефтегазовая, аэрокосмическая (авиационные и космические системы), автомобильная промышленности и использование волокон в медицинских целях. Низкий удельный вес углеродных волокон является основным преимуществом для разработки легких композиционных материалов для конструктивных применений.

Высокие показатели свойств углеродных волокон обуславливаются их технологией получения и видом прекурсора. Углеродные волокна получают термической обработкой волокон-прекурсоров в две стадии – стабилизация и карбонизация по схеме представленной на Рисунке 1 [1,3]. Стабилизация волокон происходит при температуре от 200 до 400 °С в атмосфере воздуха посредством процесса окисления. При этом улучшается термическая стабильность и предотвращается разрушение волокон при более высоких температурах [4, 5]. Затем стабилизированные волокна-предшественники подвергаются процессу карбонизации, при котором окисленные волокна помещаются в инертную атмосферу при высокой температуре (до 1800 °С) для удаления не углеродсодержащих элементов, таких как кислород, водород и азот [6]. На этом этапе формируются углеродные волокна, однако для увеличения содержания углерода и модуля Юнга используется дополнительная стадия карбонизации, называемая графитизацией (или графитация), когда волокна подвергаются

обработке при температуре от 2000 °С и выше. Углеродные волокна с содержанием углерода более 99% по массе также называют графитными волокнами.

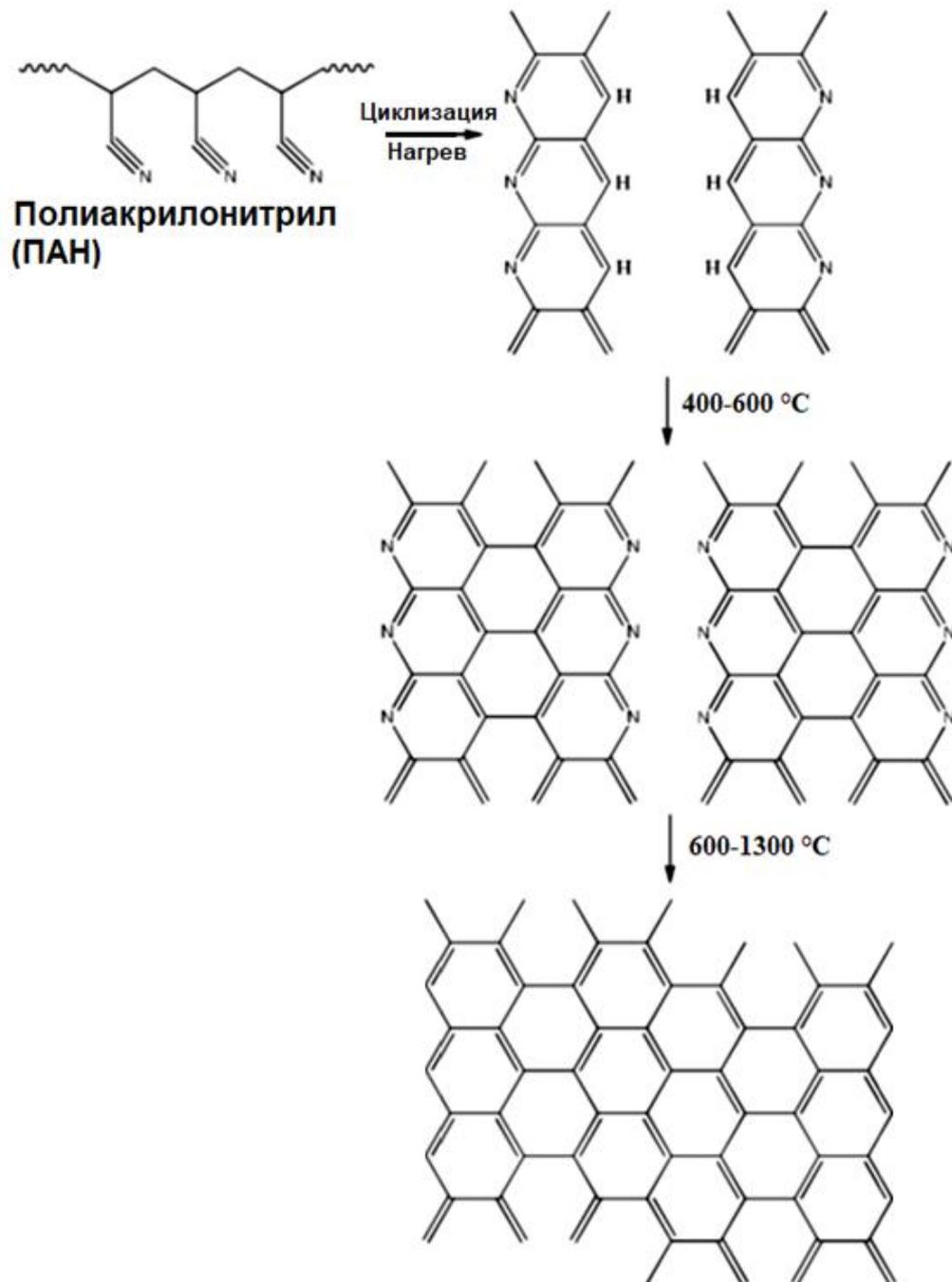


Рисунок 1 – Получение углеродного волокна из прекурсора полиакрилонитрила

Основными прекурсорами для получения волокон являются [1]:

1 Акриловые прекурсоры: эти акриловые предшественники содержат более 85 % мономера акрилонитрила и обеспечивают высокий выход углерода до 40 % от массы полимера. В настоящее время наиболее популярным прекурсором акрила является полиакрилонитрил (ПАН), который широко используется для производства углеродных волокон.

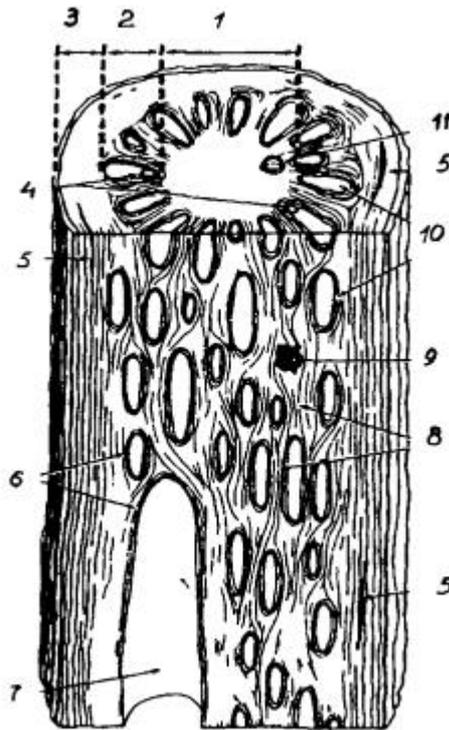
2 Целлюлозные прекурсоры содержат 44 % углерода. На практике химическая реакция получения углеродных волокон более сложная и выход углерода составляет примерно 25-30 %.

3 Прекурсоры на основе пека имеют выход 85 % углерода. Полученные волокна из этих прекурсоров демонстрируют высокий модуль упругости благодаря графитовой природе волокон. С другой стороны, свойства углеродных волокон на основе пека значительно ниже по сравнению со свойствами углеродных волокон на основе ПАН.

4 Для получения углеродных волокон используют прекурсоры на основе винилиденхлорида и фенольных смол. Однако полученные свойства уступают волокнам из вышеперечисленных прекурсоров.

Структура углеродных волокон во многом зависит от ориентированной исходной структуры полимеров, из которой они получены. Большинство специалистов предполагают существование турбостатной структуры, в которой гексагональные плоскости параллельны и одинаково удалены, но беспорядочно ориентированы в направлении перпендикулярном базисным плоскостям. В свою очередь, базисные плоскости состоят из микрофибрилл, которые они наследуют от исходных волокон [7].

Электронно-микроскопические исследования показали, что волокна состоят из одинаковых по размеру кристаллитов и параллельных оси волокон. Более детальное изучение структуры волокна выявило их послойную неоднородность и наличие включений. В последние годы для интерпретации используют следующую структурную модель углеродного волокна для различных типов волокон (Рисунок 2) [7, 8].



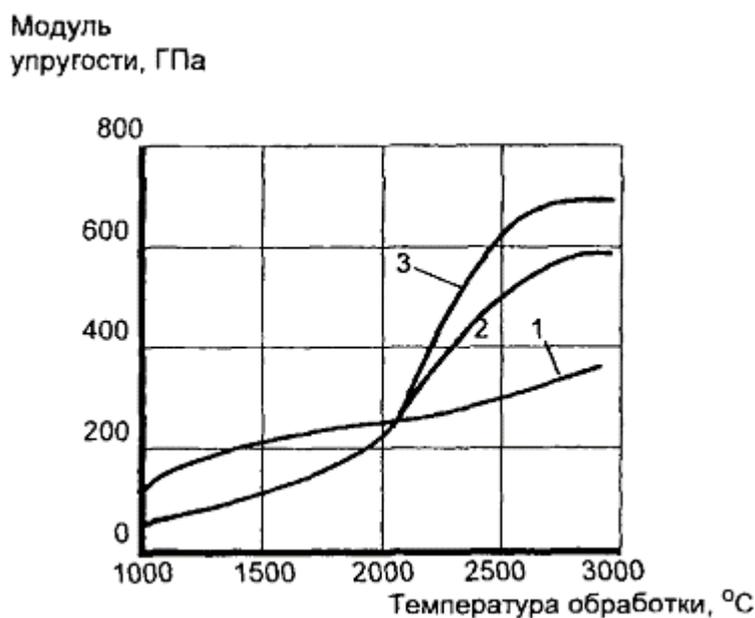
1 – ядро; 2 – промежуточный слой с радиальной ориентацией; 3 – оболочка;
 4 – области, характеризующиеся большой концентрацией напряжений;
 5 – трещина; 6 – ламеллярные области на включениях и полостях; 7 – полость;
 8 – радиально расположенные основные структуры; 9 – включения; 10 – участок с мелкокристаллической структурой; 11 – поры

Рисунок 2 – Структурная модель углеродного волокна [8]

Характеристиками физико-механических свойств углеродных волокон являются модуль упругости и прочность при растяжении или изгибе. Модуль упругости волокна является функцией степени его кристалличности, которая зависит от расположения кристаллических и аморфных участков вдоль оси волокна. С ростом температуры обработки, превышающих температуры графитизации структура совершенствуется и усиливается, это наиболее заметно прослеживается для волокон на основе ПАН и мезофазного пека (Рисунок 3).

В процессе нагружения углеродного волокна матричные эффекты способствуют возникновению анизотропии упорядоченных структур и

оптимальному расположению относительно оси волокна С-С (углерод-углеродных) связей, что обеспечивает деформацию всех структурных элементов.



1 – ПАН; 2 – мезофазный пек с беспорядочной структурой; 3 – мезофазный пек с радиальной структурой

Рисунок 3 – Влияние температуры обработки на модуль упругости углеродного волокна [8]

Корреляция между структурой волокна и прочностью является более сложной. Заметное влияние на прочность углеродных волокон оказывает фибриллярное строение. При растяжении наблюдается эффект псевдопластичности, связанный с неравномерным по времени разрывом отдельных волокон. При растяжении волокон не происходит моментального разрыва наименее прочных или наиболее нагруженных фибрилл, образующийся дефект не приводит к моментальному развитию магистральной трещины. Вместо этого, благодаря анизотропной структуре волокон дефект гасится на поверхности соседних неразорвавшихся фибрилл за счет разрыва прочных межфибриллярных связей.

Наличие грубых дефектов, унаследованных от исходных полимеров, может являться следствием низких значений прочности. На прочность оказывает существенное влияние морфология углеродных волокон, а именно ядро и оболочка волокон, а также и наличие тонкой структуры волокна. В зависимости от вида волокон, условий термической обработки, методов испытаний возможно выявление сильно отличающихся противоположных зависимостей прочности самих волокон.

Волокна достаточно хорошо сохраняют физико-механические свойства в широком диапазоне температур. При нагреве до 2000 °С (в атмосфере аргона) прочность практически не изменяется.

Химическая стойкость является одним из важнейших свойств углеродных волокон, которая существенно выше, чем у других волокнистых материалов. Химическая стойкость прежде всего зависит от особенностей строения волокон, которые обусловлены: 1) взаимодействием функциональных групп и атомов углерода с некомпенсированной валентностью, расположенных на торцах плоскостей; 2) внедрением групп атомов между плоскостями. Волокна при комнатной температуре устойчивы практически ко всем агрессивным средам и окислителям.

Электрические свойства зависят от температуры термической обработки. Основные теплофизические и электрические свойства углеродных волокон показаны в Таблице 1.

Таблица 1 – Средние значения теплофизических свойств углеродных волокон [7]

Свойства	Значения
Удельная теплоемкость, 10^3 Дж/кг·К	0,8-1,7
Коэффициент теплопроводности, Вт/мК	0,8-1,6
Удельное электрическое сопротивление, Ом·м	$1 \cdot 10^{-5} - 1 \cdot 10^4$
Теплостойкость в кислороде воздуха, °С	до 450
Теплостойкость в инертных средах, °С	до 3000

В основном, углеродные волокна широко применяются в качестве армирующих компонентов в композитах с полимерной матрицей (углепластики).

Однако углепластики имеют ряд ограничений и недостатков: они неустойчивы ко многим видам нагрузок; низкая теплопроводность и электропроводность приводят к короблению изделия из полимерного композита и накоплению статического электричества (например, при трении крыла самолета о воздух); при воздействии радиации, ультрафиолетового излучения, или влаги в полимерном связующем происходит деструкция; относительно низкие рабочие температуры; токсичность полимерных матриц, их дороговизна [9]. В связи с этим, замена полимерной матрицы на металлическую, лишенную изложенных выше недостатков, будет весьма рациональной при создании ответственных элементов конструкций. В частности, композиты с металлической матрицей находят в изделиях нефтегазовой, авиационной и космической техники наибольшее применение [10].

Целесообразность применения алюминиевых сплавов в качестве матрицы обуславливается их широким применением в качестве конструкционных сплавов, высокой удельной прочностью, коррозионной стойкостью и другими свойствами. Первые попытки получения композиционного материала на основе алюминия, армированного углеродными волокнами, предпринимались более 40 лет назад учеными В.С. Ивановой, И.М. Копьевым, Ботвиной Л.Р., Шермергором Т.Д. [11], группа А. Kelly, А.А. Хвостунковым, С.Т. Милейко [12]. Однако, несмотря на вышеуказанные преимущества, до сих пор не было получено удовлетворительных результатов.

В отличие от композитов на основе углеродного волокна и эпоксидного связующего, между которыми не происходит столь интенсивного химического взаимодействия, углеродные материалы, как правило, вступают в реакцию с расплавом алюминия, образуя при этом на границе фаз карбида алюминия Al_4C_3 .

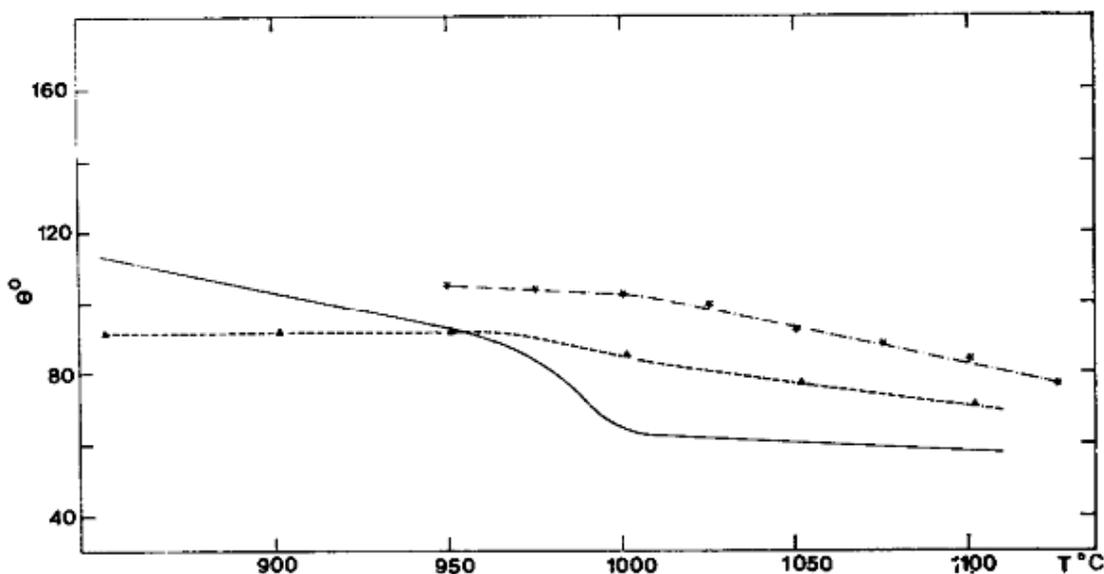
Немецкие ученые [13] утверждали, что углеродные волокна не смачиваются расплавленным алюминием при температурах, используемых для литья алюминиевых композитов (700–800 °С), поскольку угол смачивания между углеродным волокном и алюминием превышает 90° из-за низкой реакционной способности волокон с расплавленным алюминием. В работе [14] подтвердили,

что этот эффект сохраняется даже после длительной выдержки волокон в расплавленном алюминии при более высоких температурах. В случае высококомодульных углеродных волокон отсутствие смачиваемости усиливается, поскольку базисные плоскости графитовой структуры располагаются параллельно поверхности. Это обеспечивается поверхностью с низкой энергией, что дополнительно снижает реакционную способность и, следовательно, смачиваемость углеродных волокон [15].

Считается, что существуют три основные области изменения смачиваемости углерода алюминием (Рисунок 4). Первая зона от 660 до 860 °С имеет краевые углы около 150°. Микроанализ образцов не показывает каких-либо признаков образования карбида на границе жидкость/твердое тело. К 860°С краевой угол значительно уменьшается и достигает 110°. Межфазное исследование образцов при температурах от 860 °С и выше показывает присутствие карбида алюминия в количествах, увеличивающихся со временем, в течение которого образец выдерживается при заданной температуре. При температуре около 1000°С жидкость смачивает твердое тело, и краевой угол очень быстро уменьшается с 95° до 65°, что указывает на образование толстого слоя карбида на границе раздела [16].

По последним данным Al_4C_3 имеет слоистую ромбоэдрическую структуру, состоящую из чередующихся слоев Al_2C и Al_2C_2 [17]. При контакте расплава алюминия с графитом или волокном на границе фаз происходит образование карбида алюминия в виде игольчатых или пластинчатых кристаллов, которые растут в сторону матрицы в произвольных направлениях. При этом влияние, оказываемое такими карбидами, негативно отражается на механических характеристиках композитов. Значительную роль играет хрупкость Al_4C_3 и его расположение на границе фаз, которое определяет характер связи между компонентами, следовательно, и на прочность самого композита. Карбид алюминия нивелирует роль пластичной алюминиевой матрицы на границе с волокном в качестве так называемого «механического предохранителя», что

приводит к низкой прочности и хрупкому разрушению всего композиционного материала [18].



Сплошная линия – композит Al-Cf; ▲ – композит Al-Al₂O₃; * – композит Al-Al₂O₃ (сапфир)

Рисунок 4 – Краевой угол углеалюминиевого композита при различных температурах [16]

Также одним из наиболее негативных последствий образования Al₄C₃ является деградация углеродного волокна. Многочисленные эрозионные ямки, образующиеся на поверхности волокна, обнаруживаются при извлечении волокна из композита. Если же контакт жидкого алюминия и волокна достаточно длительный, волокно может стать значительно тоньше в диаметре из-за дефектов, а его прочность будет стремиться к нулю [19-21].

Таким образом, для предотвращения химического взаимодействия на границе матрица/волокно и деградации волокон требуется дополнительная «оптимизация» поверхности волокна. Методы, использованные в данной работе для улучшения адгезии матрицы и волокна представлены в следующих разделах.

1.2 Получение композитного материала с алюминиевой матрицей, армированной углеродными волокнами

Технологии получения композитных материалов разделяются на жидкофазные и твердофазные. Жидкофазные методы получения композитов предполагают наличие жидкой металлической матрицы, которую вводят в межволоконное пространство в условиях самопроизвольного смачивания расплавом поверхности волокон или под избыточным давлением. В твердофазных методах применяют матричные сплавы при температуре ниже температуры их кристаллизации [22]. Жидкофазные методы применяют для изготовления композитов, которые армируются непрерывными волокнами малого диаметра, или для композитов сложной формы, армированных дискретными волокнами.

Самопроизвольная пропитка обеспечивается давлением за счет капиллярных эффектов, т.е. заполнение межволоконного пространства происходит без приложения внешних сил, только протяжкой волокна через расплав [23]. В случае если при взаимодействии чистого расплава алюминия и углеродного волокна самопроизвольная пропитка отсутствует. Поэтому чаще всего пропитку волокна алюминиевым расплавом производят под действием дополнительного давления.

Методами производства алюминиевых композитов, армированных углеродными волокнами, являются литье под давлением и метод инфильтрации давлением газа. Общими признаками является наличие литейной формы с закрепленными в ней волокнами. Однако под действием потока расплава алюминия под высоким давлением (до 150 МПа) не всегда обеспечивается равномерное заполнение межволоконного пространства. Волокна вырываются из формы, что, приводит к большому деформированию волокон и низким свойствам материала. Данный метод требует достаточно сложного и дорогого оборудования, как и метод инфильтрации давлением газа [24, 25]. При получении материалов процесс самой инфильтрации и охлаждения достаточно длительный, что в конечном счете негативно сказывается на свойствах композитного материала.

Как было описано в предыдущем разделе для предотвращения химического взаимодействия и деградации углеродного волокна необходимо уменьшить длительность контакта расплавленного алюминия с волокном. В связи с этим технологические параметры производства волокнистых композитов определяются из условий, исключающих образование Al_4C_3 [22].

Одним из перспективных методов является метод протягивания углеродного волокна через расплав алюминия под воздействием ультразвука [26-28]. Суть метода заключается в следующем: жгут из непрерывных волокон подается в расплав алюминиевого сплава, находящегося в керамическом тигле. Углеродное волокно протягивается непосредственно через отверстие в ультразвуковом волноводе, который погружен нижней частью в расплав. Под воздействием ультразвуковых колебаний в матричном расплаве возникает акустическая кавитация. При этом схлопывающиеся кавитационные пузырьки локально вызывают значительное повышение давления в металлическом расплаве (до нескольких ГПа [29]), которое в свою очередь компенсирует капиллярный эффект (подразумевается, что в толще расплава оксидная пленка отсутствует) и способствует пропитке. Расплавленный металл композитной проволоки охлаждается и кристаллизуется на выходе из расплава. Данный метод является достаточно эффективным, позволяет варьировать временем и температурой контакта волокна с расплавом, однако он требует наличия достаточно сложного оборудования.

Разновидностью вакуумно-компрессионного метода является прессование композита (может происходить как в оболочке, так и непосредственно в пресс-форме) [30, 31]. Суть этого метода заключается в том, что чередующиеся слои углеродной ткани или ленты с тонкими пластинами алюминия укладываются в оболочку из какого-либо металла, далее оболочка с компонентами композита внутри герметизируется, вакуумируется (удаление воздуха улучшает смачивание УВ расплавом и уменьшает пористость в матрице). Затем контейнер с волокном и алюминием нагревается до температуры плавления алюминиевого сплава или выше, и обжимается на прессе. При этом можно варьировать температурой

нагрева, длительностью приложения давления и величиной давления. В данном методе может быть реализована схема кристаллизации под давлением, когда матричный расплав кристаллизуется под давлением, что снижает количество литейных дефектов. Данный метод является одним из наиболее простых и доступных, и не требует специального оборудования.

1.3 Обработка поверхности углеродных волокон

Свойства композиционных материалов определяются адгезионным взаимодействием между углеродными волокнами и матрицей. Разрушение композита происходит на границе раздела или вблизи их границ, где уровни локальных напряжений достигают максимальных значений. Связь на границе матрица-волокно не должна разрушаться из-за разницы в линейных коэффициентах термического расширения и напряжений. В углеродных волокнах, полученных на основе ПАН, на поверхности находятся наиболее ориентированные бездефектные участки графитоподобной структуры, а также присутствуют краевые углеродные атомы, обладающие нескомпенсированной валентностью, которая обеспечивает возможность образования кислородсодержащих функциональных групп. Кислородсодержащие группы присутствуют на поверхности углеродных волокон в небольшой концентрации. Для повышения межфазного взаимодействия на границе раздела волокно/матрица или волокно\покрытие применяют различные методы обработки поверхности [32].

Выделяют два типа обработки поверхности: физическое и химическое. Повышение адгезии физическими способами происходит за счет увеличения шероховатости, что приводит к увеличению площади поверхности и увеличению количества точек контакта, микропор или поверхностных ямок на уже пористой поверхности углеродного волокна. Химический способ основан на реакциях, приводящих к активации реакционноспособных функциональных групп, которые способствуют улучшению смачиваемости с матрицей [33].

Любой метод обработки поверхности может и отрицательно сказываться на прочности волокон. С одной стороны, увеличение адгезии волокон с матрицей приводит к улучшению механических свойств. С другой стороны, окисление поверхности способствует ухудшению прочности композита. При этом окончательная прочность композита зависит от суммарного вклада этих двух противоположных эффектов. Следовательно, крайне важно оптимизировать степень обработки, чтобы получить максимально возможное улучшение эксплуатационных свойств композиционного материала.

В процессе обработки углеродных волокон активация их поверхности происходит из-за [8]:

- увеличения удельной поверхности;
- повышения активности поверхности за счет увеличения количества «торцевых» углеродных атомов;
- увеличения количества функциональных групп, полярности поверхности, и способности к химическому взаимодействию с функциональными группами молекул связующего.

Различные методы поверхностной обработки волокна подразделяются на две категории: окислительные и неокислительные. В этих категориях в основном используются следующие методы: обработка кислотой, обработка плазмой, обработка редкоземельными элементами и гамма-облучение углеродных волокон.

Для улучшения свойств поверхности углеродных волокон используют методы окисления с целью создания функциональных групп. Эффективность обработки зависит от концентрации окислительной среды, продолжительности и температуры обработки, а также от самого углеродного волокна. Обычно окисление проводят с помощью газов (воздухом, кислородом, озоном и т. д.) или жидкостей (азотной кислотой, соляной кислотой и т. д.).

Обработка в газовой атмосфере за счет добавления активных центров на поверхность волокон повышает прочность на сдвиг. Селлити и др. [34] проводили окисление графитированного углеродного волокна в течение 5, 15 и 25 ч и наблюдали присутствие фрагментов структуры карбоновой кислоты, сложного

эффира, лактона, енола и хинона в ИК-спектрах Фурье-преобразования. В работе [35] волокна окисляли в азотной кислоте при 115 °С в течение 20-90 минут при этом прочность при растяжении углеродных волокон уменьшается с увеличением продолжительности обработки, хотя площадь поверхности волокна значительно выше, чем у исходных волокон.

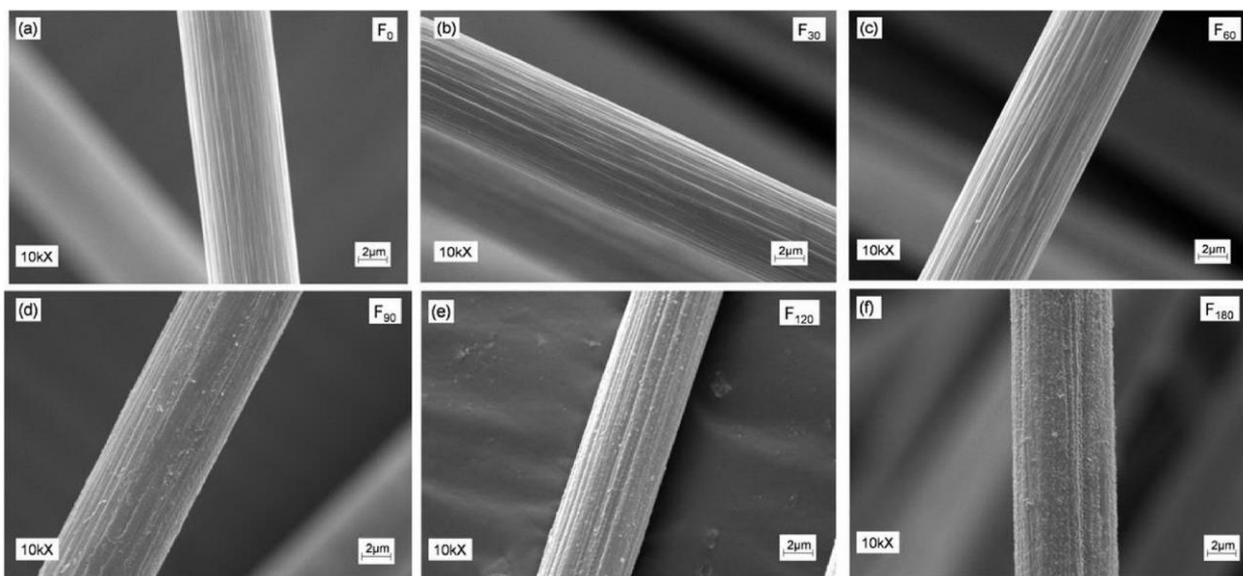
Многие исследователи [36-39] проводили обработку в азотной кислоте в течение продолжительного времени. Методами Брунауэра-Эммета-Теллера (БЭТ) было подтверждено, что общая удельная поверхность увеличивается с увеличением степени окисления так как растет количество кислорода и азота на поверхности волокна. Увеличение общей поверхности в связи с появлением активных групп ($-O-C-$, $-C=O$, $-O-C=O$) способствовало улучшению адгезии между волокном и полимерной матрицей.

В работе [40] с помощью рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии (РФЭС) показали, что обработка волокон неорганическими кислотами не только влияет на концентрацию кислорода, но также приводит к заметным изменениям в природе функциональных групп за счет превращения кислорода гидроксильного типа в карбоксильные. Китайские ученые [41] проводили нагрев углеродных волокон в азотной кислоте (65–68% мас.) при 90 °С в течение 1,5 ч, что позволило обнаружить активные группы (центры) для ван-дер-ваальсовых и водородных связей на их поверхности. На поверхности волокон присутствовало больше активных групп ($-O-C-$ $-C=O$ $-O-C=O$), что увеличивало общую поверхностную энергию и их полярность, благодаря которой повышалась смачиваемость углеродного волокна с полиимидной матрицей.

Существует метод анодного окисления в ванне с электролитом для обработки поверхности углеродного волокна [3, 42]. Типичные электролиты, используемые в ванне, включают HNO_3 , H_2SO_4 , $NaCl$, KNO_3 , $NaOCl$, NH_4OH , NH_4HS , $NaOH$.

При обработке волокон в азотной кислоте с соответствующей концентрацией 65-68% при температуре 110 °С наблюдалось появление рельефа на волокнах (Рисунок 5) [33]. В спектрах наблюдались карбоксильные и

карбонильные группы, соответствующие диапазону волновых чисел $950\text{-}1200\text{ см}^{-1}$ и $1650\text{-}1710\text{ см}^{-1}$, соответственно. Эти группы повышают его химическую активность и смачиваемость матрицей. Сила растяжения, воспринимаемая жгутом ткани, постоянно снижалась с увеличением продолжительности обработки, а несущая способность волокон снизилась почти на 40 % после 3 часов обработки.



а) необработанное; б) 30; в) 60; г) 90; д) 120; е) 180 минут обработки волокон
Рисунок 5 – Поверхность необработанного и обработанного в HNO_3 углеродных волокон [33]

Поверхностная обработка плазмой – это еще один метод окисления, при котором поверхность волокон превращается в гидрофильную поверхность, что приводит к улучшению адгезионных свойств. Газы, которые можно использовать для создания плазмы – это воздух, N_2 , NH_3 , O_2 и Ar . Эти газы по-разному воздействуют на углеродные волокна на основе ПАН или пека. Например, воздушная плазма может добавлять группы $-\text{COOH}$ и $-\text{OH}$ на поверхность углеродных волокон на основе ПАН, однако тем же способом образуются группы $-\text{OH}$ на поверхности углеродных волокон на основе пека. В последние годы были разработаны те же концепции для улучшения энергии связи волокна с матрицей с

помощью комбинированной активации поверхности силаном/плазмой для композитов с полимерной матрицей [42, 43].

Обработка кислородной плазмой показало высокую реакционную способность между волокном и матрицей в полимерном композите в результате увеличения на поверхности волокна групп $-\text{COOH}$, $-\text{C}-\text{OH}$ и $=\text{C}=\text{O}$ [44]. При этом улучшилась смачиваемость и краевой угол уменьшился с 75° до 61° .

Исследование морфологии поверхности углеродных волокон благодаря обработке кислородом в течение 5 минут показало, что площадь поверхности БЭТ увеличивается за счет появления микропиттингов. Предполагалось, что активные частицы в газе агрессивно атакуют богатые дефектами или крайние участки углерода, что приводит к увеличению площади поверхности волокна. Более интенсивная обработка, наоборот, приводит к уменьшению удельной поверхности за счет сглаживания поверхности волокна [38].

Исследование морфологии поверхности углеродных волокон благодаря обработке кислородом в течение 5 минут показало, что площадь поверхности БЭТ увеличивается за счет появления микропиттингов. Предполагалось, что активные частицы в газе агрессивно атакуют богатые дефектами или крайние участки углерода, что приводит к увеличению площади поверхности волокна. Более интенсивная обработка, наоборот, приводит к уменьшению удельной поверхности за счет сглаживания поверхности волокна [38].

Обработка плазмой влияет на механические свойства волокна T300: разрывная нагрузка углеродных волокон при растяжении снизилась на 8 %, на поверхности наблюдается повышенное содержание кислорода [45]. При бомбардировке воздушной плазмой при 130 В в течение 5 мин, ученые [46] подтвердили, что такая обработка привела к небольшому снижению концентрации углерода и незначительному увеличению концентрации кислорода в углеродной ткани.

При высокоэнергетическом гамма-облучении или лазерном облучении поверхность углеродных волокон становится шероховатой, на поверхности образуются такие функциональные группы, как карбонил. Если композиты

подвергаются облучению, происходит отверждение полимерной связующей, что приводит к повышению прочности и износостойкости. Авторы [47] подвергали волокна гамма-облучению и доказали, что образованные функциональные группы способствуют усилению химической связи между волокнами и полимерными связующими, редкоземельными элементами. Излучение влияет на кристаллическую решетку волокон за счет смещения атомов. Ученые [48] утверждали, что электроны, оторвавшиеся от атомов, создают активные центры на волокнах и изменяют их поверхность и в дальнейшем связываются с функциональными группами полимерных связующих. В результате анализа волокон, было выявлено наличие карбоксильной и гидроксильной группы.

Ионно-лучевая обработка широко применяется не только для обработки поверхности волокна, но и для обработки различных сплавов или готовых изделий. Суть метода заключается в том, что путем взаимодействия иона с поверхностью происходит развитие рельефа в виде гофрообразных структур. Исследования проводились на волокнах на основе ПАН-волокна и гидратцеллюлозных (ГЦ) волокон. Результаты проведенных исследований показали, что воздействие оказывается только на тонкий поверхностный слой толщиной порядка нескольких десятков нанометров. Данный метод применим только для углеродных волокон на основе ПАН-волокна. Это объясняется сильной разницей в степени упорядоченности и ориентированности структуры ГЦ- и ПАН-волокон [49].

В соответствии с теорией химической связи предполагается, что редкоземельные элементы (РЗЭ) адсорбируются как на поверхности волокна, так и на матрице за счет химической связи, что способствует увеличению концентрации реакционноспособных функциональных групп вследствие химической активности редкоземельных элементов [50]. Эти реакционноспособные функциональные группы могут улучшать адгезию между волокном и эпоксидной матрицей. Авторы работ [51] утверждали, что редкоземельный элемент имеет большой эффективный ядерный заряд и сильную способность притягивать к себе электроны других атомов вокруг него.

Предполагается, что РЗЭ сначала будут адсорбироваться на поверхности углеродного волокна при обработке поверхности. Затем РЗЭ будут сильно притягивать электроны в С-С связи, что приводит к отклонению электронного облака связи С-С и ослаблению связи С-С. Следовательно, функциональным группам легче реагировать, и на поверхности волокна будет образовываться больше функциональных групп. Когда существует прочная связь между волокнами и эпоксидной смолой, напряжение нагрузки эффективно передается от матрицы к волокнам. Основные механизмы обработки поверхности для улучшения межфазного сцепления композитов заключаются в том, что поверхностные функциональные группы вводятся на поверхности волокон, которые взаимодействуют с матрицей.

Поверхностная обработка волокна без её окисления включает в себя выращивание монокристаллов для увеличения связи между волокном и матрицей и улучшения межслоевой прочности на сдвиг. Известными нитевидными кристаллами на углеродных волокнах являются SiC, Si₃N₄ и TiO₂.

Многие исследования сосредоточены на химической обработке поверхности углеродных волокон путем присоединения химической группы (в основном включающей атомы азота) для увеличения межфазной энергии между волокном и матрицей. Например, аминогруппы, эластомеры с концевыми изоцианатными группами и полиэдрический олигомерный силсесквиоксан использовались для улучшения взаимодействия волокна с эпоксидной матрицей [52]. В работе [53] на поверхности углеродных волокон сформировали группы анилин-трет-бутилнитрита и адгезия с эпоксидной смолой значительно повысилась. Иногда за химической функционализацией следует кислотное окисление (обработки в HNO₃ или H₂SO₄). На этом этапе нанесение полимера (обычно разбавленного полимерного раствора) на поверхность улучшает адгезию между волокнами, смачиваемость в эпоксидных матрицах и смазывающую способность для предотвращения повреждения волокон из-за запутывания.

Обработка пероксидом водорода модифицирует углеродные волокна за счет окислительных процессов на их поверхности. Подобно окислению в азотной

кислоте в процессе окисления пероксидом на поверхности увеличиваются количество групп COOH, а доля OH-групп увеличивается до определенной величины и после этого остается неизменной независимо от условий процесса окисления [54-56]. В настоящее время кроме пероксида водорода в промышленности и химической технологии нашли применение органические пероксиды. В частности, 1,1-дигидропероксициклогексан (пероксид циклогексанона, циклонокс LE-50), который производится химической промышленностью в количестве более 100 тысяч тонн в год. Основное назначение 1,1-дигидропероксициклогексана заключается в том, что он является инициатором при получении полимеров, сополимеров и полимерных покрытий [57, 58]. Несмотря на то, что пероксиды водорода широко известны, в литературе отсутствуют данные о влиянии 1,1-дигидропероксициклогексана на структуру и адгезионные свойства поверхности углеродных волокон.

Известно, что химическая группа ROOR входит в состав перекиси. Функциональная группа ROOR содержит ион O-O и она обычно легко разрушается, не создавая радикалов (2RO). В работе [59] целлюлозные волокна, предварительно обработанные щелочью, обрабатывают 6% дикумиловым пероксидом в растворе ацетона в течение 30 минут. Пероксидная группа на поверхности волокна вступает в реакцию с полимерной матрицей, увеличивая адгезию на межфазной границе. В результате наблюдается повышение механических свойств полимерного композита.

1.4 Золь-гель технология. Основные процессы, происходящие в золь-гель растворе

Золь-гель технология является распространенным жидкостным методом синтеза различных материалов. Основу золь-гель получения материалов составляют физико-химические процессы образования гелей из растворов исходных компонентов. В рамках данной технологии возможно контролировать состав и микроструктуру пористого тела на молекулярном уровне, способность

формовать материал в порошки, волокна, покрытия, гранулы и в массивные монолиты (Рисунок 6) [60].

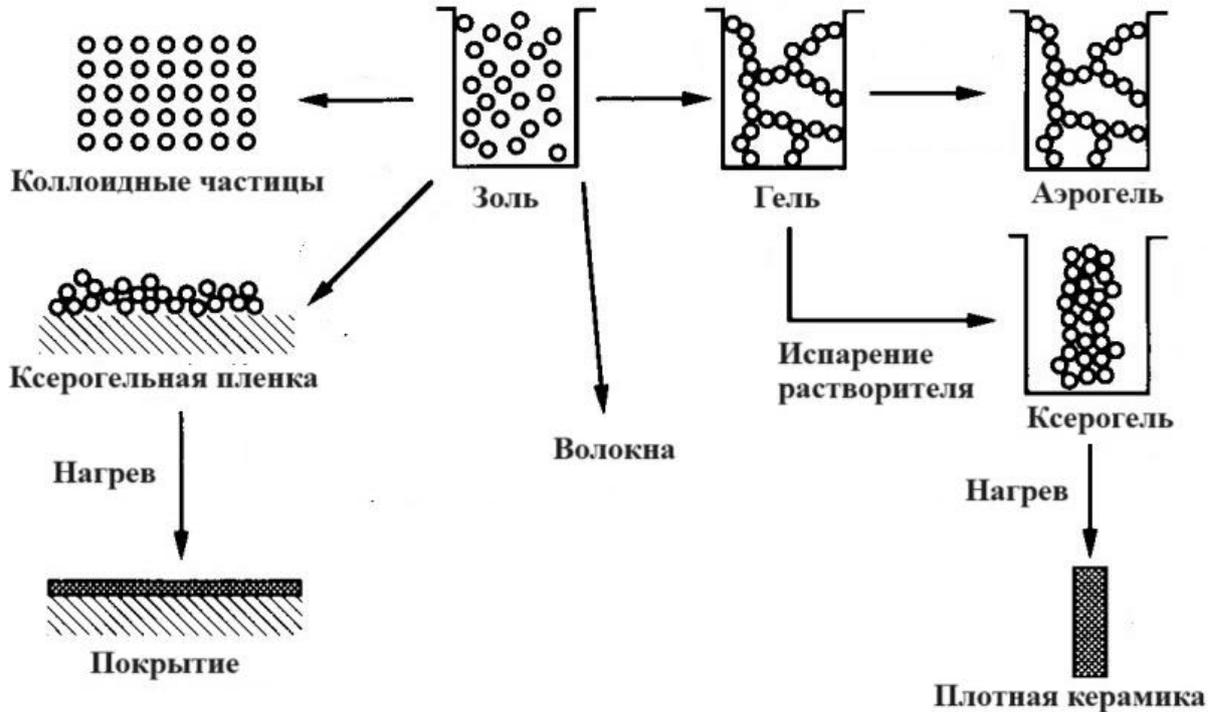
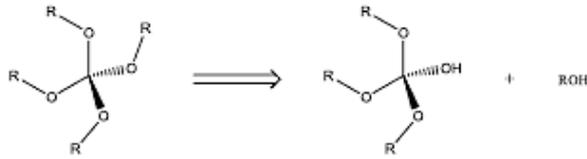


Рисунок 6 – Схема получения и области применения продуктов золь-гель технологии [60]

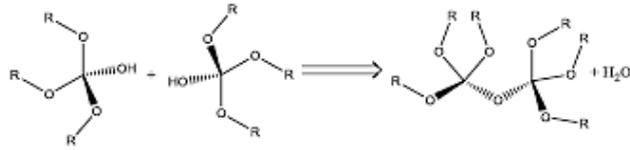
Некоторые свойства таких веществ как, например, алкоксидов металлов способных подвергаться гидролизу с последующей поликонденсацией и образованием пространственных структур в виде гелей. На первой стадии протекает реакция гидролиза исходного прекурсора и поликонденсация продуктов реакции, которые приводят к образованию золя (Рисунок 7). Гель формируется на следующей стадии, когда частицы золя образуют пространственную структурную сетку. Следующая стадия – старение геля, когда система преобразуется во времени и отделение твердой фазы. Благодаря различным способам сушки, можно получить различные материал:

высокодисперсный порошок (ксерогель), пористый материал (аэрогель), стеклообразный аморфный монолит, покрытие [61].

Гидролиз:



Конденсация:



Или:

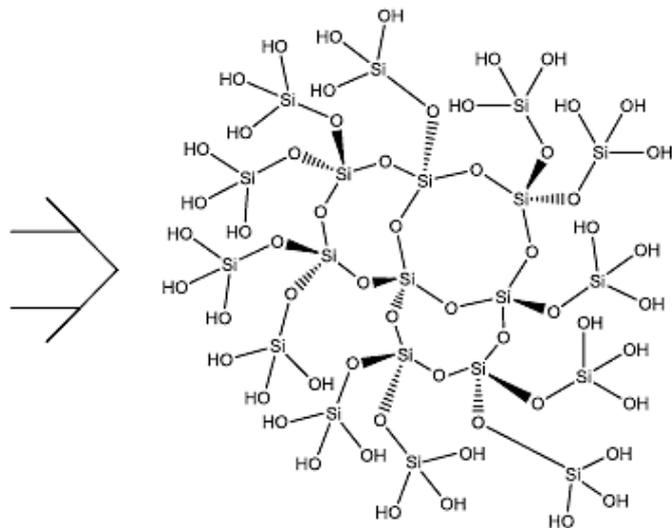
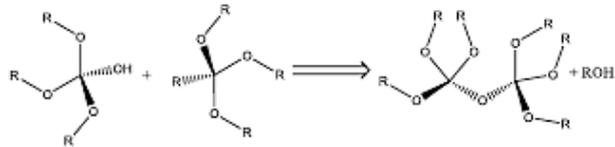


Рисунок 7 – Основные химические реакции, протекающие в водном растворе в золь-гель процессе

Наиболее часто применяемыми в золь-гель технологии прекурсорами на основе кремния являются тетраэтоксисилан (ТЭОС) $\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$ и тетраметоксисилан (ТМО) $\text{Si}(\text{OCH}_3)_4$. Гидролиз происходит в присутствии органических растворителей (метанол, этанол, пропанол, изопропанол, бутанол), а

также катализаторов – неорганических кислот (соляной и азотной) или щелочи. Структурообразование в прекурсорах на основе кремния происходит при протекании следующих реакций [62, 63]:

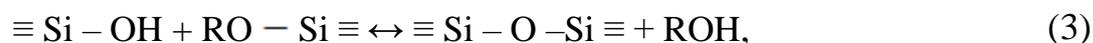
- гидролиз с образованием силанолов:



- поликонденсация продуктов гидролиза с выделением воды (ангидроконденсация):



- поликонденсация силанолов с алкоксисоединениями:



где R – алкильные группы.

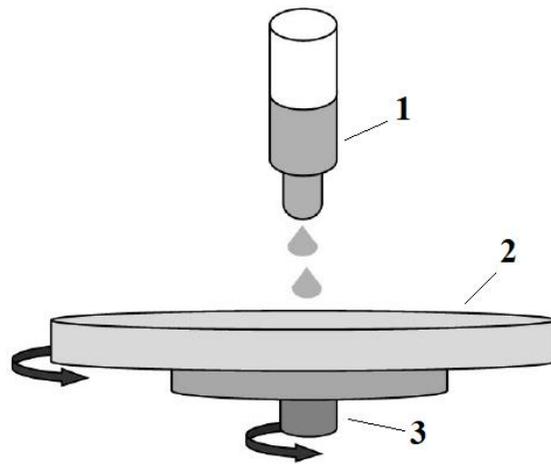
Гидролиз возможно ускорить полярными растворителями. Конечные продукты золь-гель синтеза имеют сложное строение и могут быть линейными полимерными молекулами большой длины, циклическими молекулами или трехмерными высокополимерными структурами. Реакцию поликонденсации возможно регулировать изменением концентрации катализатора. На скорость гидролиза можно влиять, уменьшая концентрацию воды в растворе, а также охлаждая исходные реагенты [64].

Золь-гель процессы обладают несколькими значительными преимуществами по сравнению с другими методами синтеза [65]. В частности, они позволяют создавать структуры с ультрадисперсной фазой и контролировать поверхность материала на ранней стадии его получения. Также они обеспечивают высокую чистоту как исходного материала, так и получаемого продукта, особенно

при использовании алкоксидов. Гомогенное распределение компонентов, включая небольшие модифицирующие добавки, также является одним из преимуществ золь-гель процессов. Кроме того, эти процессы позволяют достигать однородности образующихся соединений даже на молекулярном и ионном уровнях. Они также открывают возможность получения новых кристаллических и аморфных фаз, материалов с катионами в необычных степенях окисления, что затруднительно или невозможно с использованием традиционных методов синтеза. Регулирование реологических свойств золь и дисперсий наночастиц также позволяет получать широкий спектр изделий от покрытий до монолитов.

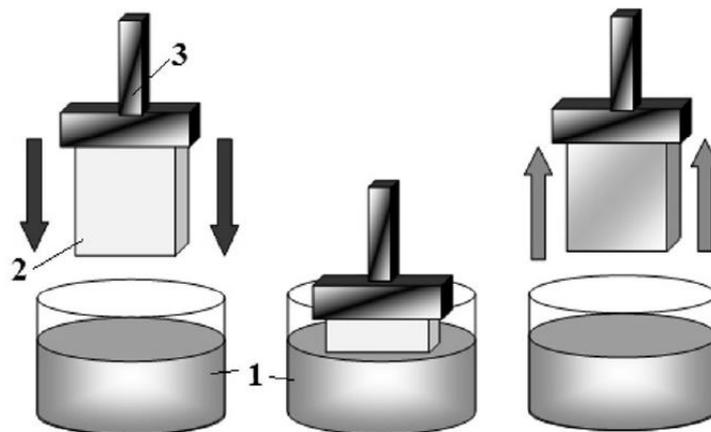
Нанесение золь-гель раствора на поверхность подложки осуществляется различными методами. Для формирования покрытий на поверхности деталей небольших размеров (оптические детали – фильтры, входные окна, объективы) часто осуществляется путем нанесения небольших порций пленкообразующего раствора на закрепленную вращающую деталь - методом центрифугирования (*spinning method*) (Рисунок 8). Для более крупногабаритных деталей или сложной формы нанесения покрытия осуществляется методом погружения (*dipping method*) в соответствующий раствор с последующим медленным его извлечением (Рисунок 9).

Далее полученные образцы с покрытием подвергают термической обработке, при которой происходит разложение исходных реагентов, удаление газообразных продуктов и закрепление материала покрытия на поверхности подложки (Рисунок 10). Температуру термообработки выбирают в зависимости от состава пленкообразующего раствора и материала образца. При изготовлении многослойных покрытий процессы нанесения покрытий из растворов, сушки и термообработки изделий повторяются.



1 – золь-гель раствор; 2 – образец; 3 – вращающийся держатель

Рисунок 8 – Нанесение покрытий методом центрифугирования



1 – золь-гель раствор; 2 – подложка; 3 – держатель

Рисунок 9 – Нанесение покрытий методом погружения

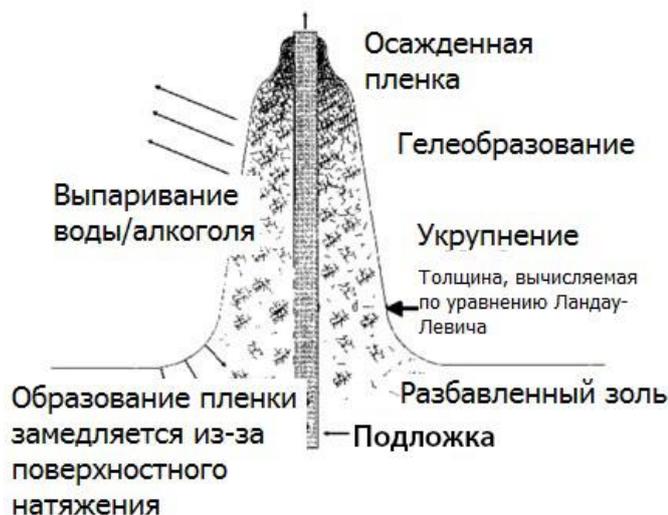


Рисунок 10 – Процессы, происходящие при нанесении покрытия полученной методом погружения

В последнее время было разработано множество способов нанесения барьерных покрытий на углеродные волокна. Наибольшей перспективой на сегодняшний день обладают керамические, в том числе оксидные покрытия, которые являются надежным диффузионным барьером между матрицей и волокном за счет своей высокой химической устойчивости.

Работы, посвященные барьерным покрытиям, рассматривают металлические покрытия на основе меди и никеля, что связано с относительной простотой их нанесения электролизным или электролитическим методами [66, 67]. Кроме того, их привлекательность состоит еще в том, что металлические покрытия на основе меди или никеля хорошо смачиваются алюминиевым расплавом, что значительно упрощает технологию производства углеалюминиевого композита. Однако эти металлы в результате контакта с расплавом алюминия образуют целый ряд интерметаллидных включений, размер которых соизмерим с диаметром углеродного волокна [68], что значительно снижает армирующий эффект [69].

Использование вакуумных методов нанесения (физическое осаждение паров металлов (PVD), химическое осаждение из газовой фазы (CVD)) существенно ограничивается в связи с высокой стоимостью оборудования и значительным энергопотреблением. Известны работы [70, 71] по нанесению керамических покрытий с помощью CVD-метода, в частности, покрытий TiN, SiC, а также градиентных покрытий C-SiC-Si. Полученные композиты отличаются высокой прочностью (до 1250 МПа), однако сложность CVD-технологии ограничивает их практическое применение.

С нашей точки зрения, для нанесения покрытий на углеродные волокна применение золь-гель технологии является эффективным методом. Как правило, в качестве исходных веществ выступают металлоорганические соединения, например, тетраэтоксисилан ТЭОС ($\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$), изопророксид алюминия $\text{Al}(\text{OC}_3\text{H}_7)_3$. Схема включает гидролиз металл органических соединений, получение прозрачных устойчивых золь (иногда для этих целей используются хелатирующие агенты), погружение волокон в золь, высушивание и нагревание. Добавление в золь небольших количеств полимеров приводит в конечном итоге к образованию гибридных MeO/C покрытий на углеродных волокнах. Особенность гибридного покрытия состоит в том, что оно не только увеличивает окислительную устойчивость волокон, но и улучшает механические свойства композитов [72-75].

Керамические покрытия используются в качестве диффузионных барьеров для замедления нежелательных межфазных реакций [68]. Данные покрытия можно разделить на карбидные и оксидные. Обычными карбидными покрытиями являются SiC, TiC, оксидными покрытиями – Al_2O_3 , TiO_2 , ZrO_2 и SiO_2 обладающие высокими механическими свойствами, высокой химической стабильностью и низкой теплопроводностью.

Кроме того, карбиды представляют интерес, потому что они по своей природе являются промежуточными соединениями между углеродом и металлом, которые должны быть идеальными для границы раздела углерод/металл. Покрытие SiC привлекло наибольшее внимание, вероятно, еще и потому что SiC

сам по себе является прекрасным армирующим материалом для композитов с алюминиевой матрицей. Фактически, SiC менее стабилен, чем Al_4C_3 [76]. Разрушение SiC можно уменьшить, используя матрицу из алюминиевого сплава системы Al-Si с высоким содержанием кремния. Исследователи в работе [78] получили 74% прочности композита при использовании покрытых SiC углеродных волокон на основе пека по сравнению с прочностью в 65 % при использовании непокрытых волокон. В работе [79] использовали покрытие SiC на углеродных волокнах для повышения прочности гибридных алюминиевых композитов с 510 до 760 МПа. Следующие ученые [80] использовали покрытие TiC для получения композитов с прочностью, достигающей 98% по правилу смешения. Они обнаружили, что покрытие TiC стабильно при пропитке сплава Al-10% Mg, однако оно неустойчиво при пропитке сплавом Al-12% Si из-за реакции покрытия с кремнием и алюминием. Пироуглерод представляет собой углеродное покрытие, используемое в композитах углеродное волокно/алюминий. Из-за его меньшей реакционной способности с алюминием по сравнению с углеродными волокнами он может уменьшить образование Al_4C_3 .

Оксидные покрытия также выполняют функцию диффузионных барьеров. Оксидные покрытия достаточно просто получить с помощью золь-гель метода.

В работе [76] получен углеалюминиевый композитный провод, армированный волокном с покрытием из Al_2O_3 . Авторы показали, что применение оксидного покрытия увеличивает прочность композита с 808 МПа (без покрытия) до 900 МПа (с покрытием). В работе [72] использовали покрытие Al_2O_3 для увеличения предела прочности композитов с 559 МПа до 578 МПа; однако прочность была увеличена до 985 МПа за счет использования гибридных покрытий Al_2O_3 /аморфный углерод.

Авторы работ [81] исследовали влияние толщины Al_2O_3 покрытия, полученных золь-гель методом на волокнах на прочность композитного материала. Было выявлено, что средняя толщина покрытия составляет 100 нм, при котором предел прочности углеродного волокна с покрытием Al_2O_3 может достигать 2667 ± 91 МПа, при этом сохраняется 82,7% исходных волокон. С

увеличением толщины покрытия прочность композитов снижается. Наилучшие механические свойства имеет композит с толщиной покрытия в 100 нм (предел прочности $305,5 \pm 2,1$ МПа).

Другие оксидные покрытия, такие как покрытие SiO_2 [82], покрытие ZrO_2 [83] и покрытие TiO_2 [84] также изучались некоторыми исследователями, но немногие из них сообщили о свойствах композитов.

О влиянии покрытия на углеродных волокнах на свойства композитного углеалюминиевого материала сообщалось в более ранних работах. Совместно с коллективом соавторов были получены композиты на основе алюминия, армированного углеродными волокнами с барьерным покрытием. На углеродные волокна наносили покрытие на основе TiO_2 методом погружения по технологии золь-гель. В работе [85] показано влияние послойного нанесения покрытия и температуры отжига на прочность углеалюминиевого композита. Прочность композита при нанесении тройного слоя покрытия (~ 100 - 150 нм) на углеродные волокна составляет порядка 350 МПа. Увеличение количества слоев TiO_2 покрытия и увеличение температуры отжигов ведет к росту прочности, что связано с уменьшением количества выделившихся кристаллов карбида алюминия и релаксацией остаточных напряжений. В других работах [86, 87] средняя прочность на изгиб композита из углеродных волокон без покрытия составила порядка 250 МПа, тогда как прочность композита из углеродных волокон с покрытием TiO_2 была выше более чем в 3 раза.

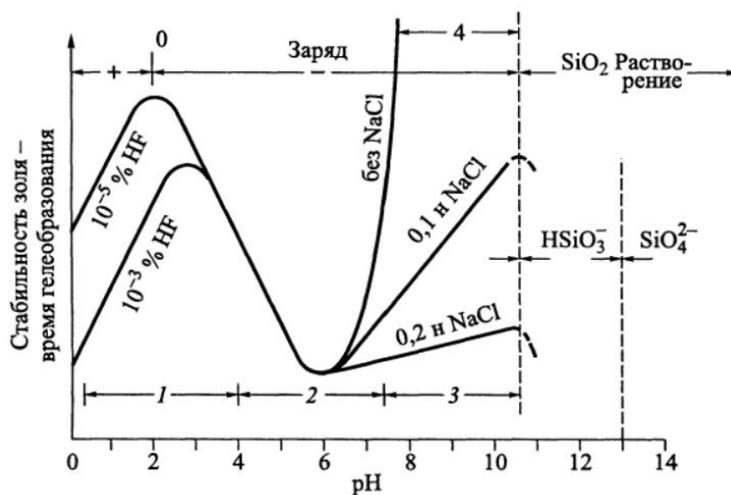
Таким образом, керамические покрытия подходят для конструкционного композита с алюминиевой матрицей. Как карбидные, так и оксидные покрытия могут действовать в качестве диффузионных барьеров для уменьшения межфазных реакций. Адгезия карбидных покрытий к поверхности углеродных волокон лучше, чем у оксидных, но они могут разрушаться из-за реакций с матрицей. Оксидные покрытия более стабильны и легко синтезируются.

Золь-гель растворы обладают рядом важных свойств, которые оказывают влияние на их стабильность. Эти свойства включают химический состав, размер частиц, их распределение по размерам, концентрацию, значение pH и вязкость.

Способность золь-гель растворов к гелеобразованию дает возможность использовать их в качестве связующих в различных других системах, однако иногда требуется четкое определение времени жизни раствора. Например, для получения оксидных волокон, необходим более вязкий раствор, тогда как для получения покрытий необходим раствор с низкой вязкостью.

Необходимо отметить, что продолжительность жизни золь-гель растворов до образования геля существенно зависит от рН раствора для золя на основе кремния это является одним из ключевых параметров. Влияние рН на процесс гелеобразования подробно рассмотрена в работах [88]. На Рисунке 11 представлена зависимость кремниевого золя от рН. Можно выделить несколько зон, существенно различающихся по стабильности золя SiO_2 . При изменении рН от 0 до 4 время гелеобразования проходит через максимум при рН 2. Данное значение соответствует рН изоэлектрической точки силиказоля, при котором суммарный заряд на поверхности равен нулю, и золь в этой точке стабилен. Однако, незначительные отклонения величины рН от данного значения в меньшую или большую сторону приводят к резкому уменьшению времени гелеобразования, поэтому данную область называют метастабильной.

Результаты исследования [89] показывают, что скорость гелеобразования возрастает с повышением температуры. Также скорость гелеобразования зависит от размера частиц. Для золя с размером частиц 4,8 нм скорость гелеобразования возрастает в 5 раз при температурах от 20 до 80 °С, а золя с частицами размером 10 нм – менее чем на один порядок. При всех исследованных условиях время гелеобразования проходит через минимум при рН 5-6. С увеличением температуры до 100 °С скорость гелеобразования увеличивается в 7 раз.



1 - метастабильная область; 2 - область быстрого агрегирования частиц; 3 - область роста частиц; 4 - стабилизированные золи

Рисунок 11 - Зависимость стабилизации золя или времени гелеобразования от величины pH [38]

Толщина покрытия, пористость и оптическая плотность зависят от типа катализатора, используемого для приготовления золь-гель раствора. В этаноле и при молярном соотношении $\text{H}_2\text{O} : \text{ТЭОС}$ ($\text{MR} = 2$), такие катализаторы как H_2SO_4 и H_3PO_4 увеличивают скорость гидролиза этоксигрупп ($-\text{OR}$) ТЭОС из-за образования в растворе частиц с высокой концентрацией гидроксильных групп ($-\text{OH}$). Это указывает на отсутствие этоксильных групп в реакции конденсации, что приводит к образованию покрытий с низкой пористостью. В случае добавления CH_3COOH и NH_4OH осаждается большое количество частиц, и образование покрытия является нецелесообразным [90].

Концентрация воды в золь-гель растворе оказывает значительное влияние на кинетику гидролиза и конденсации. Согласно исследованию [91] для получения покрытий SiO_2 с $\text{H}_2\text{O} : \text{ТЭОС} = 2$ реакция гидролиза протекает не полностью и требуются более высокие значения молярных соотношений $\text{H}_2\text{O} : \text{ТЭОС}$. В работе [92] также показали, что при низком R-значении образуется матрица с более открытой структурой из-за неполного гидролиза и, как следствие, меньшего сшивания в золь-гель растворе. При использовании ТЭОС в качестве

прекурсоров предпочтительно использовать соотношение вода : алкоксид не менее 4 с кислотным катализатором. Низкое содержание воды или сильно разбавленные растворителями растворы приводят к высокому содержанию олигомеров (растворимых или летучих) и снижению выхода SiO_2 . Высокое содержание воды влияет на состав и однородность полученного материала.

Роль химии на стадиях термической обработки, сушки может показаться не очень важной, но есть некоторые интересные аспекты, касающиеся гомогенности, чистоты и пористости силикагелей.

В атмосферных условиях при сушке происходит потеря воды, спирта и других летучих компонентов. Это приводит к усадке геля и, как следствие, к высоким напряжениям в структуре. Если деформацию нельзя остановить релаксацией, получение монолитов будет затруднено из-за появления трещин. Это может создать дополнительную случайную пористость, деформацию и разрушение конструкций. Чтобы уменьшить это напряжение, используются сушильные добавки, негидролизующиеся органические группы (метил или фенил). Такие добавки позволяют уменьшить риск растрескивания [93].

Добавление воды к раствору алкоксида приводит к образованию полимерных частиц, размер которых увеличивается со временем старения. Поскольку и гидролиз, и конденсация не завершаются после образования геля, реакционноспособные силанолы все еще находятся в системе. Нагревание при относительно высоких температурах (100-500 °C) проводится для ускорения удаления этой фазы, и это приводит к образованию ковалентных связей Si-O-Si. Многие из этих связей нестабильны при температуре ниже 450 °C, и обычно температуры выше 1000 °C достаточны для достижения энергии связи, близкой к энергии объемного разрушения. Повышение температуры термообработки приводит к увеличению пористости [94].

Возникает интерес обработки не только поверхности углеродных волокон функциональными группами, но модификация самого золь-гель раствора. В литературе получение объемных материалов по золь-гель технологии достигается путем добавления органических пероксидов в раствор. Однако данный способ

используется для получения фотокаталитических покрытий и пористых материалов на основе TiO_2 . В литературе нет данных о влиянии пероксида на формирование SiO_2 покрытий.

Таким образом, все вышеперечисленные факторы влияют на стабильность золя и на свойства получаемых оксидных покрытий.

1.5 Электрохимическое осаждение покрытий из золь-гель растворов

Золь-гель покрытия традиционно получают методом погружения, распыления и центрифугирования. Первые два метода применимы только к плоским поверхностям, последний требует золь с хорошими реологическими свойствами для нанесения покрытий. В данном разделе рассматривается относительно новый метод электрохимического осаждения для получения золь-гель покрытий, впервые использованный Рекрофтом и его коллегами [95]. Они сообщили об электроосаждении четырех различных органофункциональных силанов в отсеке с двумя электродами путем подачи 10 В между алюминиевой подложкой (катод) и графитовой панелью (анод) в течение 15 минут. Однако в этой работе основное внимание уделялось получению клеевых пленок на поверхности алюминия с помощью органосилановых пленок. Они не исследовали подробно механизм и процесс электрохимического осаждения, хотя и указали, что генерируемые ионы OH^- инициируют конденсацию силана на катоде. В 1999 году Мандлер и его коллеги [96, 97] сообщили об электрохимическом осаждении метилтриметоксисилана, благодаря чему этот метод стал известен гораздо большему сообществу заинтересованных в этой теме электрохимиков и материаловедов.

Электрохимическое осаждение силана это наиболее распространённая золь-гель система. Ранние исследования в основном касались электрохимического осаждения различных силанов и их смесей. Силаны включают ТМОС, ТЭОС и органофункциональные силаны, такие как 3-аминопропилтриэтоксисилан и

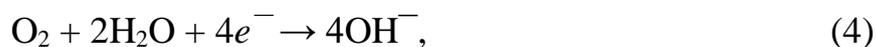
3-меркаптопропилтриметоксисилан. Электрохимически осажденные силановые покрытия/пленки находят применение в электроанализе, защите от коррозии.

Электрохимическое осаждение золь-гель покрытий можно проводить как в двух-, так и в трехэлектродной ячейке; обе являются обычными установками для электрохимического осаждения. Двухэлектродная система обычно используется в промышленности, где контролируется потенциал или ток между электродами. Поэтому условия осаждения сильно зависят от геометрии ячейки, например, от расстояния между электродами. Эксперименты в трехэлектродных системах более воспроизводимы, так как потенциал осаждения контролируется электродом сравнения. Однако в работе [98] указали, что золь-гель частицы могут закупоривать пористую поверхность традиционных электродов сравнения, вызывая большие и невоспроизводимые переходные потенциалы. Процессы, происходящие в золь-гель растворе рассмотрены в предыдущем разделе. Большинство золь-гель растворов готовят из смеси спирта и воды. Первый компонент позволяет предшественнику растворяться, а второй необходим для золь-гель процесса. Соотношение между спиртом и водой зависит от природы предшественника. Например, большинство алкоксисиланов (за исключением тех, у которых есть длинноцепочечные алкильные группы) могут растворяться в водных растворах с содержанием этанола всего 10% без добавления поверхностно-активного вещества, в то время как алкоксиды металлов могут образовывать только прозрачный золь со следовыми количествами воды.

Электролит также может влиять на кинетику золь-гель реакций. Замечено, что добавление соли способствует конденсации золя. Образование золь-гель покрытия также может быть усилено поверхностно-активными веществами. Однако механизм влияния электролита на золь-гель осаждение до сих пор неясен. Гидроксильные группы (или другие группы, которые могут реагировать с силанолами) на поверхности также могут влиять на осаждение золя. Это касается нанесения золь-гелевых покрытий на основе силана на инертные металлы, такие как золото и медь.

Среди вышеперечисленных факторов pH золя является наиболее важным, поскольку он определяет как стабильность золя, так и движущую силу образования покрытия. Это также влияет на структуру осажденных покрытий. Таким образом, контроль pH золя имеет важное значение в золь-гель процессах, включая электрохимическое осаждение.

Электрохимическое осаждение золь-гель покрытий обеспечивает альтернативу сдвигу pH на подложке. Хорошо известно, что в аэрированных водных средах при подаче катодного потенциала на поверхности электрода протекают следующие реакции [99]:



Обе реакции генерируют ионы OH^- , которые повышают межфазный pH вблизи катода, что катализирует золь-гель процесс, и облегчает образование покрытия. Этот процесс показан на Рисунке 12. В работе [100] авторы показали образование межфазного слоя ковалентной связи $-\text{Si}-\text{O}-\text{металл}$ при электроосаждении силана на алюминиевых сплавах. Есть три основных преимущества метода электроосаждения, на которые указали Мандлер и его коллеги в своей первой публикации [96]:

- 1) pH изменяется только вблизи катода;
- 2) процесс осаждения управляется электрохимическими параметрами;
- 3) осаждение покрытия ограничено проводящей частью поверхности и контролируется кинетикой электрохимического процесса.

Поскольку это непрямой процесс электроосаждения, непосредственно мономер золя не участвует в электрохимических реакциях.

Помимо электролиза воды в некоторых случаях восстановление O_2 может также вносить существенный вклад в электрохимическое осаждение золь-гель покрытий. Авторы в работе [101] продемонстрировали электроосаждение

силановых покрытий из тонкого слоя раствора предшественника. Они обнаружили, что тонкий слой электролита определенной толщины облегчает диффузию O_2 и тем самым приводит к образованию более толстого покрытия при электроосаждении.

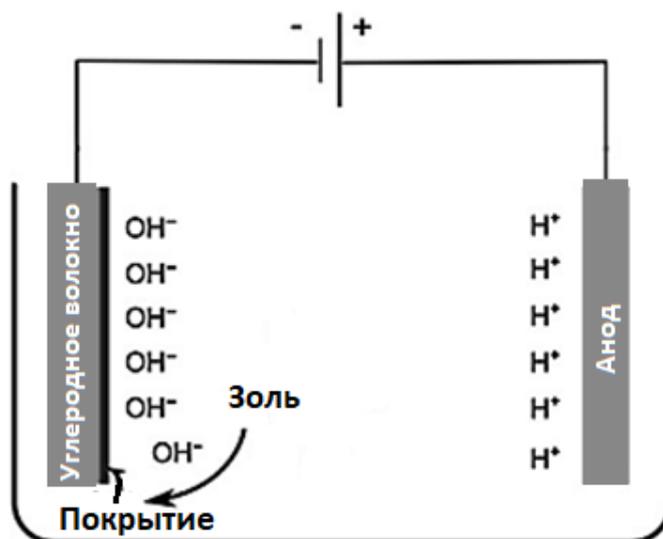
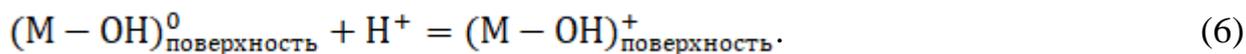


Рисунок 12 – Схема катодного электрохимического осаждения золь-гель покрытия

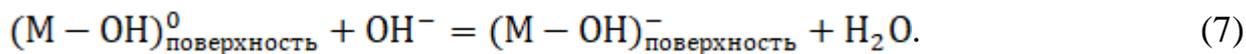
Поверхностный заряд частиц необходим для стабильности во взвешенном состоянии. Эта стабильность может быть результатом следующих четырех процессов.

1) Диссоциация или ионизация поверхностных групп на частицах: это обычно наблюдается с поверхностями адсорбированных карбоновых кислот, аминов и оксидов. В этих системах степень развития заряда и его знак зависят от рН раствора, поскольку H^+ и/или OH^- ведут себя как потенциалопределяющие ионы. Оксидные поверхности, например, можно считать состоящими из большого количества амфотерных гидроксильных групп, которые могут вступать в реакцию с образованием H^+ или OH^- [102]:

При низких рН



При высоких рН



2) Ресорбция ионов, определяющих потенциал. Примером этого механизма является система AgI/вода, в которой либо Ag^+ , либо I^- адсорбируются на поверхности AgI для установления равновесия (т. е. электрохимические потенциалы Ag^+ и I^- ионы одинаковы на поверхности AgI и в объеме водного раствора).

3) Адсорбция ионизированных поверхностно-активных веществ: углерод может стать отрицательно заряженным при адсорбции анионных поверхностно-активных веществ.

4) Изоморфное замещение: этот механизм распространен в глинистых минералах, например, изоморфное замещение в октаэдрических слоях алюминия, он возникает в результате уравнивания заряда способными к обмену противоионами.

На примере положительно заряженной лиосферы/ частицы $[(M-OH_2)^+-X^-]$ в золь-гель растворе описано, как происходит осаждение на поверхность и коагуляция в процессе электрохимического осаждения (Рисунок 13) [102]. Лиосфера движется к катоду ячейки электрохимического осаждения. Приложенное поле искажает двухслойную оболочку, которая становится тоньше спереди, т.е. дзета-потенциал меняется в зависимости от положения частиц. Катионы жидкости также перемещаются к катоду с положительно заряженными частицами.

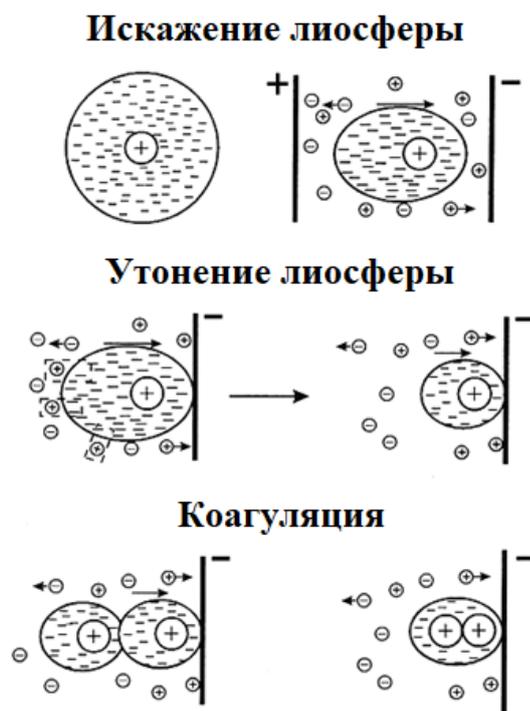


Рисунок 13 – Схема механизма осаждения за счет искажения и истончения лиосферы/частицы

Анион X^- в $[(M-OH_2)^+-X^-]$ возникает в результате реакции диссоциации, такой как $YX \leftrightarrow Y^+ + X^-$ (где Y^+ может представлять собой H^+ или любой другой катион, а X^- может представлять собой OH^- или любой другой анион). В объемной суспензии константа равновесия (K) для этой диссоциации при постоянной температуре равна

$$K = \frac{[Y^+][X^-]}{[YX]} \quad (8)$$

Концентрация $[Y^+]$ заметно увеличивается рядом с катодом; следовательно, для поддержания постоянного K концентрация $[YX]$ должна увеличиваться и/или $[X^-]$ уменьшаться. Последний параметр характеризует двойной слой частиц $(X^-)_{dl}$. X^- вблизи поверхности частицы прочно связаны с ней. Вдали от поверхности ионы в двойном слое удерживаются менее прочно. Этот анализ предполагает, что

последние реагируют с сопутствующими катионами. Сочетание X^- с Y^+ одновременно увеличивает $[YX]$ и уменьшает $[X^-]$ и $[Y^+]$, т.е.



Образовавшийся YX диффундирует по градиенту концентрации в объемную суспензию, т. е. в сторону от осадка, и, таким образом, K остается постоянным. В результате этой химической реакции двойной слой вокруг частицы истончается, поэтому следующая входящая частица приближается за счет сил притяжения Лившиц–Ван-дер-Ваальса, в результате которой происходит коагуляция и осаждение.

Некоторые исследователи в своих работах сообщают об анодном электроосаждении золь-гель покрытий, управляемых протонами, генерируемыми анодом. Однако, его применение ограничено растворами с очень низким содержанием воды. Кроме того, высокий анодный потенциал является проблемой для большинства электродных материалов, особенно для углеродных и металлических электродов.

Влияние потенциала осаждения на толщину электроосажденных силановых покрытий впервые было продемонстрировано Мандлером [103]. Он обнаружил, что толщина покрытия увеличивалась по мере того, как потенциал катода становился более отрицательным, как показано на Рисунке 14. Это можно объяснить усилением генерации OH^- при более отрицательных потенциалах из-за электрохимического восстановления O_2 и H_2O . Подобная тенденция наблюдалась во многих более поздних исследованиях, и она подтверждает механизм осаждения.

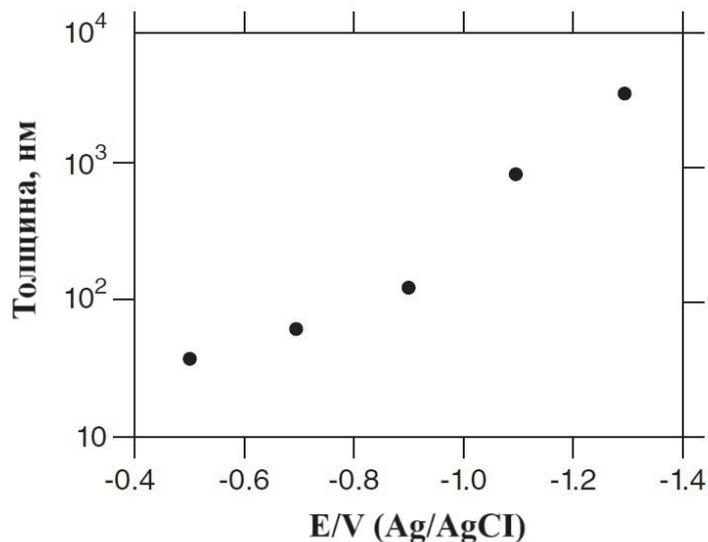


Рисунок 14 – Влияние потенциала на толщину покрытия [96]

Еще одним важным параметром процесса золь-гель электроосаждения является время осаждения. В работе [104] систематически исследовали электроосаждение силановых покрытий, наблюдая за процессом с помощью микровесов кристаллов кварца и характеризуя покрытия с помощью сканирующей электронной микроскопии (СЭМ), атомно-силовой микроскопии, циклической вольтамперометрии и профилометрии. Изменение толщины покрытия, измеренное с помощью профилометрии, соответствует тенденции результатов, показанных на Рисунке 15, что свидетельствует о внезапном превращении тонкого покрытия в толстый слой в процессе электроосаждения. Считается, что основным параметром, определяющим это превращение, является количество электрогенерированного катализатора OH^- , а не скорость, с которой производятся эти частицы, поскольку значительное гелеобразование запускается в соответствии с межфазным рН.

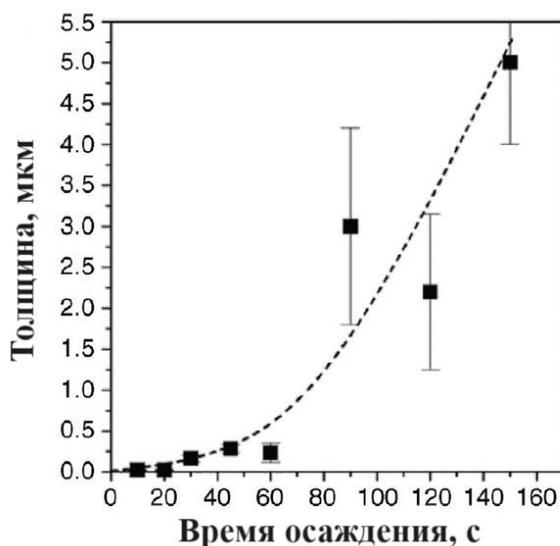


Рисунок 15 – Влияние времени осаждения на толщину покрытия [96]

В работе [105] дополнительно исследовали влияние концентрации прекурсора ТЭОС на электроосаждение покрытия. Авторы обнаружили, что толщина покрытия увеличивается линейно в зависимости от времени осаждения при электроосаждении при 1,3 В по сравнению с Ag/AgCl из разбавленного предшественника с 13,6 мМ ТЭОС, и ее можно было хорошо контролировать до 100 нм. Электроосаждение из 75 мМ раствора ТЭОС имело поведение, аналогичное закономерности, изображенной на рисунке 15, то есть наблюдался переход от тонкого покрытия к толстому.

Рост покрытия замедлялся после того, как её толщина превышала примерно 1200 нм, вероятно, из-за того, что толстое покрытие блокирует поверхность электрода, тем самым снижая скорость накопления ионов OH^- . Толстые покрытия были получены электроосаждением из раствора с 340 мМ прекурсора ТЭОС даже за значительно короткое время (около 10 с).

Поскольку гидролиз и конденсация алкоксидов металлов чрезвычайно чувствительны к воде, толщина электроосажденных золь-гель покрытий также зависит от содержания воды в растворе для осаждения, как показано на Рисунке 16. Критическое содержание воды наблюдалось как для анодного, так и для катодного электроосаждения, при котором осаждаемое покрытие имело наибольшую толщину. Электроосаждение покрытия почти не происходило, когда

содержание воды было очень низким, примерно <10 ч/млн. Это указывает на то, что как анодное, так и катодное электроосаждение основаны на электролизе воды. Однако до сих пор неясно, почему толщина покрытия уменьшалась при содержании воды выше 100 млн⁻¹. Одно из возможных объяснений состоит в том, что золь-гель прекурсор конденсировался в растворе с образованием олигомеров, недостаточно активных для дальнейшего осаждения покрытия.

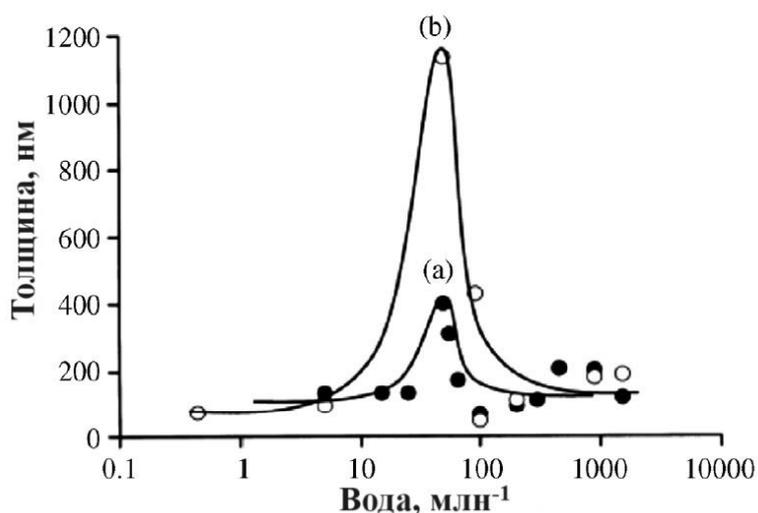


Рисунок 16 – Влияние количества воды на толщину покрытия [103]

В заключение, следует отметить, что хотя влияние параметров процесса на электрохимическое осаждение золь-гель покрытий было тщательно исследовано многими исследователями с целью контролирования толщины и других свойств (например, гидрофобности, шероховатости и коррозионной стойкости) покрытий необходимость подбора параметров для управления процессом электрохимического осаждения покрытий на различных системах материалов остается актуальной.

Выводы по первой главе

Углеродные волокна получают из различных прекурсоров, от которых зависят их дальнейшие эксплуатационные свойства. В настоящее время

углеродные волокна на основе ПАН широко используются в промышленности благодаря своим свойствам, что обусловлено их малым весом, высокой прочностью и модулем упругости. Основное применение углеродные волокна находят в композитных материалах.

Композитные материалы, армированные углеродными волокнами, являются одними из наиболее эффективных типов композитов, которые способны использовать максимум прочностного потенциала армирующего волокна и вязкость матрицы для повышения удельных характеристик композита. Так, благодаря высокой удельной прочности углеалюминиевый композит может быть использован в качестве конструкционного материала в нефтяной, авиационной, автомобильной и других промышленных отраслях. При создании алюминиевых композитов на поверхность углеродных волокон предварительно наносят барьерные оксидные покрытия, которые значительно замедляют процессы диффузии компонентов, приводящие к образованию карбидов алюминия.

Следует отметить, что важной особенностью является предварительная обработка поверхности волокон в окислительных средах для повышения межфазных адгезии. При поверхностной обработке происходят процессы, которые увеличивают удельную поверхность волокна, рельеф и рост кислородосодержащих групп.

Показаны методы нанесения барьерных покрытий на поверхность углеродных волокон. Для получения качественного оксидного покрытия значительное влияние оказывает не только поверхность волокна, но и свойства золь-гель раствора и параметры нанесения соответствующего покрытия.

ГЛАВА 2 МАТЕРИАЛ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

2.1 Материал исследования

В качестве исходного материала использовались однонаправленные углеродные волокна, полученные из прекурсора полиакрилонитрила (ПАН-прекурсора). Использовались углеродные волокна российского производства компании UMATEX: марка высокопрочного волокна – UMT49-12K-EP, марка высокомодульного волокна – UMT430-12K-EP. Основные характеристики волокон представлены в Таблице 2. Средний диаметр одного филамента составляет ~5,5 мкм.

Таблица 2 – Основные характеристики углеродных волокон [106]

Марка углеродного волокна	UMT430	UMT49
Количество филаментов	12K	12K
Прочность, ГПа (в микропластике)	4,5	4,9
Модуль упругости, ГПа	430	260
Удлинение при разрыве комплексной нити в микропластике, %	1,0	1,8
Объемная плотность, г/см ³	1,84	1,78
Массовая доля аппрета на волокне, %	1,5	1,5

В работе использовались углеродные волокна в виде однонаправленной ткани и в виде отдельных жгутов. На поверхность углеродных волокон был нанесен тонкий слой эпоксисовместимого аппрета. Аппрет наносят для защиты углеродного волокна в процессе эксплуатации от механического воздействия.

Проводились исследования по удалению аппрета с помощью ацетона и путем термической обработки.

1) Удаление аппрета с помощью экстракции в ацетоне.

Экстракцию проводили в соответствии с ГОСТ Р ИСО 10548-2012 [107]. Необходимое количество углеродных волокон взвешивали на аналитических весах Shimadzu AX200 до и после экстракции. Затем волокна помещались в сифонную камеру аппарата Сокслета объемом 50 мл (Рисунок 17). Колбу объемом

50 мл заполняли 30 мл растворителя, в качестве которого использовался ацетон (хч). Нагрев производился в водяной бане. Время выдержки волокон в аппарате составляло от 20 до 120 минут.

Согласно техническому паспорту углеродного волокна содержание ашрета составляет 1,5 %. После каждой выдержки волокон вычислялось содержание ашрета по формуле 10:

$$SC = \frac{m_1 - m_2}{m_2} \cdot 100, \quad (10)$$

где m_1 – исходная масса образца, г;

m_2 – конечная масса образца после экстракции, г.



Рисунок 17– Аппарат Сокслета для экстрагирования

На Рисунке 18 показана зависимость массы волокна от времени выдержки в ацетоне. По полученным результатам оптимальное время для удаления ашрета составляет 120 мин, при котором потеря массы составляет примерно 1,5 %.

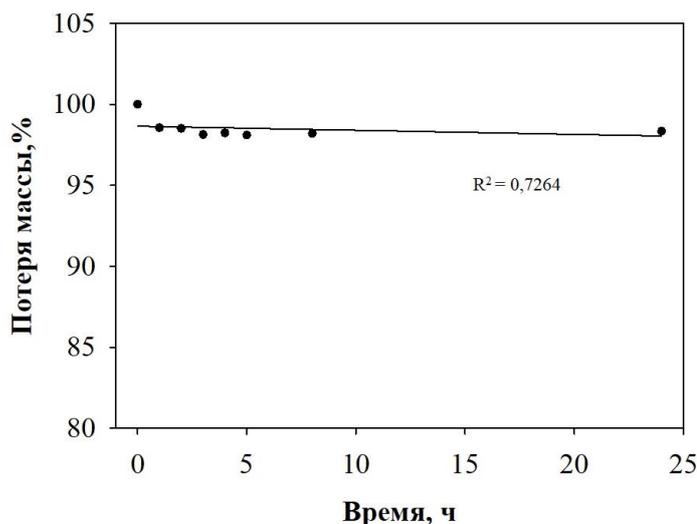


Рисунок 18 – Зависимость изменения массы углеродного волокна от времени выдержки в ацетоне.

2) Удаление аппрета путем термической обработки углеродных волокон [108].

Термическую обработку волокон проводили при температуре 400 °С. Время выдержки составляло от 10 до 120 минут. Волокна взвешивались до и после термической обработки. Содержание аппрета вычисляли по формуле 10. Полное разложение аппрета при температуре 400 °С происходит в течение 20 мин. На Рисунке 19 показана зависимость потери массы волокна от времени выдержки при температуре 400 °С.

Таким образом, в дальнейших исследованиях использовалась методика удаления аппрета путем термической обработки. Данная методика позволяет удалить аппрет с поверхности волокна за короткое время.

Поверхность углеродного волокна до и после обработки показана на Рисунке 20. В состоянии поставки поверхность волокна более гладкая, присутствует полосчатость. После обработки поверхность становится более рельефной, продольные полосы становятся более заметными. Развитая рельефность волокна свидетельствует о возможности хорошей адгезии между волокном и оксидным покрытием.

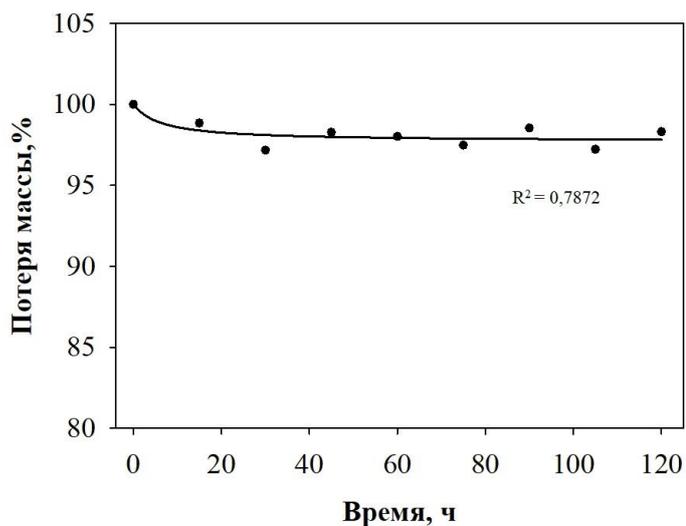
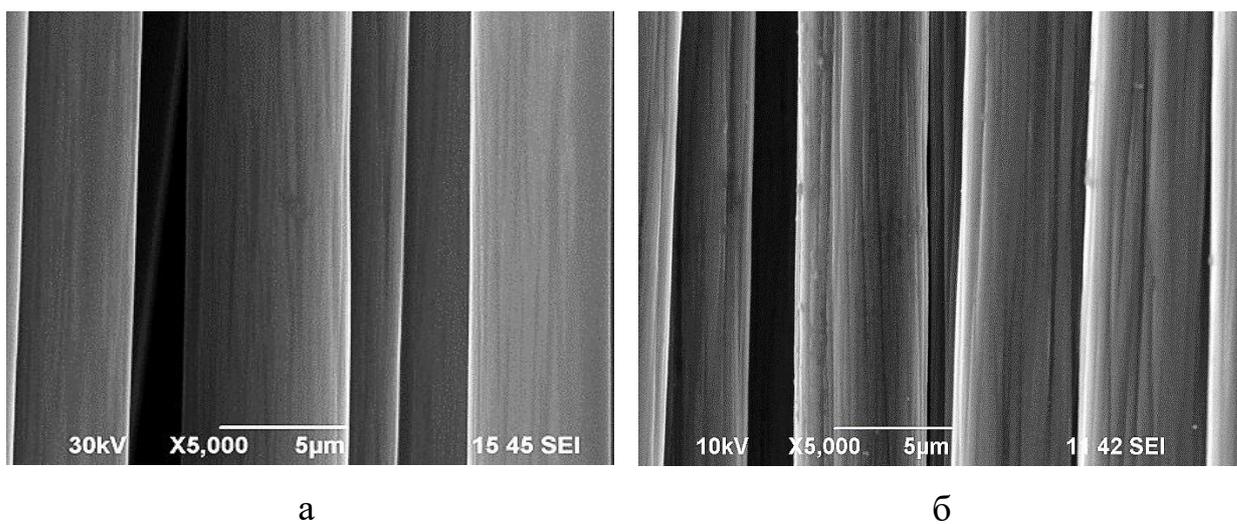


Рисунок 19 – Зависимость изменения массы углеродного волокна от времени при температуре 400 °С.



а) в состоянии поставки; б) после удаления аппрета

Рисунок 20 – Поверхность углеродного волокна ($\times 5000$)

В качестве металлической матрицы для композитного материала был использован алюминий технической чистоты марки А7. Химический состав представлен в Таблице 3. Все элементы соответствуют данным по ГОСТ, кроме титана, отклонение содержания которого составляет незначительное количество.

Таблица 3 – Химический состав алюминия А7, %

	Al	Fe	Si	Mn	Ti	Cu	Be	Mg	Zn	Ga
а	99,75	0,128	0,046	< 0,002	-	< 0,002	-	0,0009	0,007	0,015
б	99,7	до 0,16	до 0,15	до 0,03	до 0,01	до 0,01	-	до 0,02	до 0,04	до 0,03

а) по данным оптико-эмиссионного анализа;

б) по ГОСТ 11069-2019 [109].

2.2 Поверхностная обработка углеродных волокон

Для формирования на поверхности углеродных волокон функциональных групп проводили обработку поверхности с помощью выдержки волокон в 65% азотной кислоте, соотношения кислот HNO_3 и H_2SO_4 и 1,1-дигидропероксициклогексаном при различной температуре, концентрации и времени выдержки. Химическая структурная формула 1,1-дигидропероксициклогексана представлена на Рисунке 21. 1,1-Дигидропероксициклогексан был синтезирован по известной методике [110]. Параметры обработки поверхности показаны в Таблице 4.

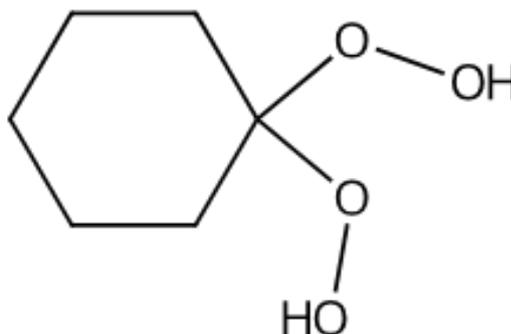


Рисунок 21 – Структурная формула 1,1-дигидропероксициклогексана

Отожжённые углеродные волокна (3000 филаментов) длиной около 6-8 см погружали в круглодонную колбу для обработки поверхности. В колбу добавляли концентрированную азотную кислоту (хч), водный раствор или смесь кислот

объемом 30 мл. В водяной бане производили нагрев до заданной температуры. Температуру раствора контролировали с помощью лабораторного термометра.

Таблица 4 – Параметры обработки поверхности углеродных волокон

Окислительная среда	Температура	Время	Концентрация	Соотношение компонентов
HNO ₃	Комнатная (24-25 °) 65 °С 80-85 °С 100 °С	2 ч	100 %	-
	85 °С	2 ч	10 % 50% 80% 100%	-
	85 °С	10 мин 30 мин 1 ч 2 ч 3 ч	100%	-
HNO ₃ : H ₂ SO ₄	65-70 °С	1 ч	-	1:1 1:2 1:3
1,1-дигидро-пероксициклогексаном	Комнатная температура	10 мин 30 мин 1 ч	-	-

После заданной выдержки волокна извлекались из раствора, промывались в дистиллированной воде и затем высушивались в сушильной камере при температуре 85 °С в течение 20 минут. В данных исследованиях концентрация азотной кислоты 65,6 % соотносилась к 100 % концентрации.

Обработку волокон в 1,1-дигидропероксициклогексане, предварительно растопленного при температуре 50 °С проводили при комнатной температуре. В три разных флакона добавлялось по 15 мг данного соединения. Углеродные волокна длиной 4-6 см погружались во флакон, выдерживались в течение 10 минут, 30 минут, 60 минут. По истечении времени волокна извлекались,

выдерживались на воздухе около 60 минут и затем подвергались сушке при 90 °С в течение 60 минут.

2.3 Золь-гель синтез покрытий

1) Получение золь-гель раствора на основе SiO₂

Для нанесения SiO₂ покрытий были приготовлены соответствующие золи. В качестве источника диоксида кремния использовали прекурсор тетраэтоксисилана (ТЭОС, 98%, Acros Organics). Приготовление золя осуществлялось по следующей методике [74,111,112]: раствор №1, состоящий из смеси ТЭОС и этанол (EtOH) в соотношении 1:0,5, интенсивно перемешивался в течение 30 мин. Раствор №2, содержащий дистиллированную воду и EtOH, подкисленный 1М раствором HCl, медленно по каплям добавлялся к раствору №1. Получившаяся смесь растворов перемешивалась в течение 30 мин. Для исследования свойств золь и полученных SiO₂ покрытий в данной работе использовались растворы с молярным соотношением H₂O : ТЭОС (MR) в диапазоне от 2 до 20 (Таблица 5). pH растворов измеряли с помощью pH-метра Metler Toledo SS20.

Таблица 5 – Состав золь-гель раствора при разных концентрациях воды

MR	ТЭОС, мл	EtOH, мл	H ₂ O, мл	HCl, мл
2	22	23,3	3,6	0,13
4			7,2	
6			10,8	
8			14,4	
10			18,0	
20			36,1	

Для исследования фазового состава полученные золи высушивались в сушильной камере при температуре 100 °С, затем подвергались термической обработке в диапазоне температур 500-800 °С. Время выдержки составляло 2 ч.

2) Модифицирование золя 1,1-дигидропероксициклогексаном.

Модифицирование золя проводилось путем добавления в золь 1,1-дигидропероксициклогексана. После синтеза полученный золь при $\text{H}_2\text{O} : \text{ТЭОС} = 20$ выдерживался при комнатной температуре 3 дня для активизации процессов гидролиза и поликонденсации. Затем при интенсивном перемешивании в золь добавляли 22 мг соединения. Модифицированный золь перемешивался в течение 10 минут.

3) Получение золя для электрохимического осаждения покрытия.

Золь-гель раствор для осаждения был приготовлен с использованием тетраэтоксисилана в качестве источника оксида кремния и изопропилового спирта в качестве растворителя.

В качестве двойного электрического слоя и для ускорения процессов осаждения добавлялось 20 г KNO_3 «чда» на 1 л воды в реакционную смесь. В дистиллированную воду добавлялась соль KNO_3 , затем изопропиловый спирт «осч», 65% азотная кислота для регулирования pH раствора и ТЭОС [113]. Полученная реакционная смесь перемешивалась в течение 1 часа. Молярное соотношение компонентов H_2O к ТЭОС было равно 62. Концентрация изопропилового спирта в золь-гель растворе составляла 80% (в объемном соотношении). Для получения кислой среды (pH 1,8-2,2) HNO_3 добавляли в расчете 0,8 мл на 1 л раствора. pH раствора измеряли с помощью pH-метра Metler Toledo SS20.

2.4 Методы нанесения SiO_2 покрытия

Для нанесения SiO_2 покрытия из золь-гель растворов использовался метод погружения образцов в соответствующий золь и электрохимическое осаждение из золь-гель растворов.

1) Метод погружения (dip coating)

Углеродные волокна (UMT430) длиной 6-8 см погружались в приготовленный золь-гель раствор и выдерживались в течение 15 секунд (Рисунок 9). После выдержки волокна медленно извлекались из раствора,

сушились на воздухе в течение 30 минут в вертикальном положении. Затем волокна подвергались термической обработке при температуре 500 °С, скорость нагрева до заданной температуры составляла 2,5 °С/мин. Выдержка волокон при 500 °С составляла 30 мин. Покрытия наносились на поверхность исходных и после кислотной обработки углеродных волокон.

Нанесение покрытия модифицированным золь-гель раствором осуществлялось аналогично. После извлечения из раствора часть углеродных волокон высушивалась на воздухе в течение 24 ч при комнатной температуре. Другая часть образцов подвергалась термической обработке при температуре 80 °С в течение 20 минут, затем при температуре 400 °С (скорость нагрева – 3 °С/мин) в течение 1 часа. В результате SiO₂ покрытия на волокнах были получены по четырем режимам:

- 1 – исходное углеродное волокно (после удаления аппрета) с покрытием;
- 2 – обработанное 1,1-дигидропероксициклогексаном волокно с покрытием;
- 3 – исходное углеродное волокно с покрытием из модифицированного золь-гель раствора;
- 4 – обработанное 1,1-дигидропероксициклогексаном углеродное волокно с покрытием из модифицированного золь-гель раствора.

2) Метод электрохимического осаждения SiO₂-покрытий

Углеродные волокна длиной 6 см (UMT430), один конец волокон обматывался алюминиевой фольгой. Обмотанный конец погружался в золь (электролит). Графитовый электрод использовался в качестве анода, углеродные волокна в качестве катода. Анод и катод подключались к лабораторному источнику питания UTP1306S по схеме, показанной на Рисунке 22.

Осаждение покрытия осуществлялось в диапазоне времени от 30 до 180 секунд. Плотность тока варьировалась от 7 до 21 мА/см², ток изменялся от 10 до 30 мА. После осаждения волокна сушились на воздухе в течение 24 ч при комнатной температуре.



Рисунок 22 – Лабораторная установка для осаждения покрытий

2.5 Получение углеалюминиевого композита

Композиты с алюминиевой матрицей, армированные углеродными волокнами, получали разновидностью жидкофазной пропитки – методом пакетной формовки и протягиванием жгута углеродных волокон через расплав алюминиевой матрицы.

1) Метод пакетной формовки

Образцы однонаправленных углеалюминиевых композитов из алюминия и углеродного волокна UMT49 были получены разновидностью жидкофазной пропитки – методом пакетной формовки. В герметично сваренный аргонодуговой сваркой пакет из стали заранее помещались компоненты композита, углеродные волокна в виде однонаправленной ткани размерами 70×70 мм и алюминий. Схема получения композита показана на Рисунке 23. Закладываемая доля углеродного волокна составляла $V_f=30\%$. Вакуумирование пакета происходит на протяжении всего процесса получения композита. Пакет с материалом помещается в пресс-форму, нагревается до температуры 750 °С и

выдерживается в течение 15 минут. Далее разогретая пресс-форма с пакетом и пуансоном устанавливается на гидравлический пресс ПГМ-500МГ4А. Под действием внешнего давления происходит инфильтрация волокон расплавом алюминия во всем объеме с последующим охлаждением. Давление, прикладываемое к пуансону, достигает $\sim 45-50$ МПа. Подробнее метод описан в работах [114,115].

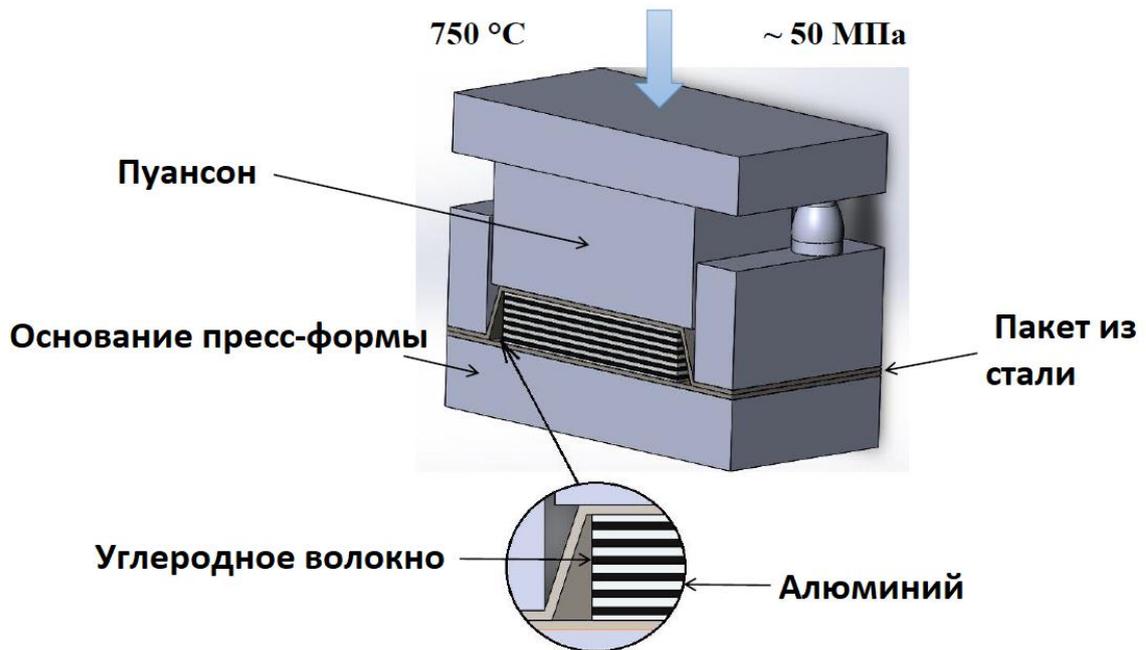


Рисунок 23 – Схема получения углеалюминиевого композита

После остывания композит извлекается из оболочки. Полученные композиты имели форму пластин с размерами $70 \times 70 \times 3$ мм (Рисунок 24). Было получено 2 серии композитов, армированных углеродными волокнами: без покрытия; с SiO_2 покрытием.

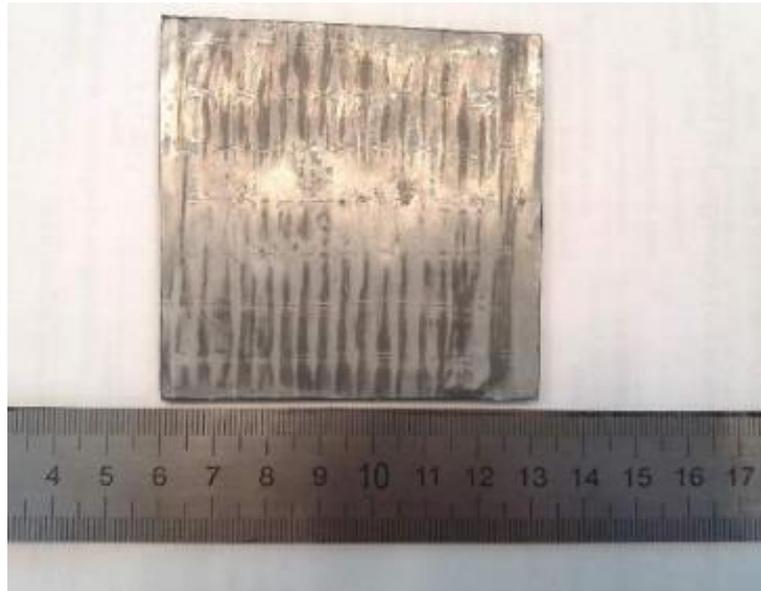
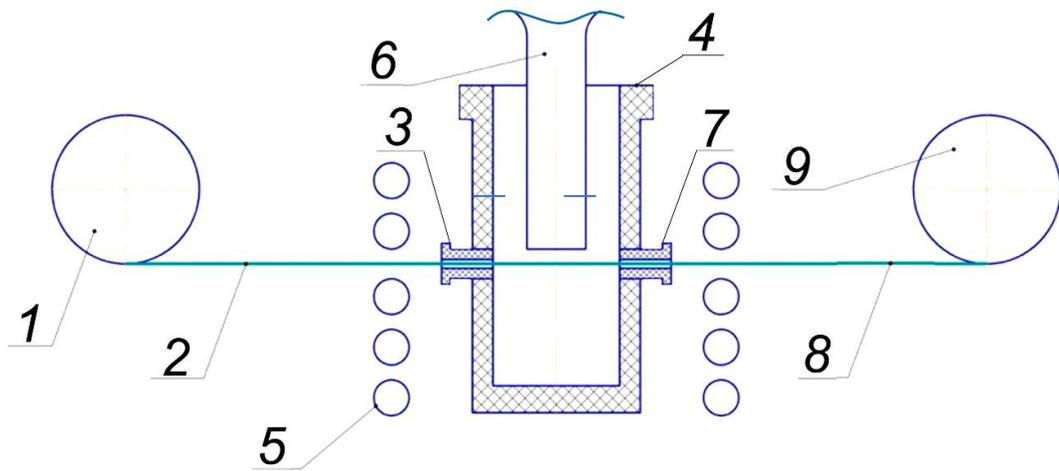


Рисунок 24 – Пластина углеалюминиевого композита

2) Метод протягивания углеродных волокон через алюминиевый расплав [116-118]

Схема получения композита показана на Рисунке 25. С подающей катушки (1) жгуты углеродного волокна (UMT430) (2) поступают в расплав алюминиевой матрицы внутрь через приемную фильеру (3) диаметром 5 мм в стенке графитового тигля (4). Тигель нагревают индукционным способом (5). Для обеспечения пропитки в расплаве матрицы создается кавитация с помощью ультразвукового волновода из ниобиевого сплава, который погружен нижней частью в расплав (6). Под воздействием ультразвуковых колебаний в матричном расплаве возникает акустическая кавитация. При этом схлопывающиеся кавитационные пузырьки локально вызывают значительное повышение давления в металлическом расплаве (до нескольких ГПа [119]), которое в свою очередь компенсирует капиллярный эффект и способствует пропитке. Проходя через выходное отверстие в стенке тигля из зеркала расплава, пропитка волокна с расплавом попадает в холодную зону. Полученную композитную проволоку (8) после кристаллизации расплава наматывают на приемную катушку (9).



- 1 – подающая катушка; 2 – углеродное волокно; 3 – приемная фильера; 4 – тигель;
 5 – нагреватели; 6 – ультразвуковой волновод; 7 – выходная фильера;
 8 – композитная проволока; 9 – приемная катушка

Рисунок 25 – Схема получения композита

2.6 Изучение структуры и свойств золь-гель растворов, углеродных волокон, SiO₂-покрытий, углеалюминиевых композитов

1) Реологические параметры золь-гель раствора

Оценка влияния концентрации компонентов на процессы, происходящие в золь-гель растворе, проводилась посредством измерения кинематической вязкости полученных растворов, которая в свою очередь определялась при комнатной температуре с помощью капиллярного вискозиметра ВПЖ-4 [120]. Расчет проводился по следующей формуле:

$$\nu = \frac{g}{9,807} \cdot \tau \cdot K, \quad (11)$$

где ν – кинематическая вязкость исследуемого раствора, мм²/с;

$K = 0,01060$ мм²/с², постоянная вискозиметра;

τ - время истечения исследуемого раствора через капилляр, с;

g - ускорение свободного падения в месте измерений в м/с^2 .

Реологические свойства золь-гель раствора изучали с помощью ротационного вискозиметра «НААКЕ Viscotester iQ Rheometers» (Thermo Scientific) с использованием цилиндрической системы в диапазоне скоростей сдвига от 9 до $1320,0 \text{ с}^{-1}$ при комнатной температуре. Для сравнительного анализа исследовались пробы свежеприготовленного золя и по истечении 26 дней.

2) Определение количества осажденного диоксида кремния

Количество покрытия на углеродном волокне определяли на основе несгорающего остатка – золы. Метод определения элементов, образующих основную золу, основан на сожжении веществ пиролизом в быстром токе кислорода при температуре $1000 \text{ }^\circ\text{C}$. Анализ производится на установке для микроопределения углерода, водорода и несгорающего остатка.

Навеску углеродного волокна с покрытием (5 мг) сжигали в кварцевой пробирке, помещенной в трубку для сожжения, через которую проходил кислород. Для сожжения использовалась высокотемпературная трубчатая печь. Элементы, переходившие в несгораемые соединения, оставались в виде золы в пробирке для разложения. Расчет количественного содержания золы проводился гравиметрическим методом.

3) Окислительные свойства оксидных покрытий на углеродных волокнах

Углеродные волокна имеют слабую окислительную стойкость в воздушной атмосфере при температурах выше $400 \text{ }^\circ\text{C}$, которые приводят к потере свойств. Барьерные слои, наносимые на поверхность волокон, должны иметь высокую химическую стойкость при повышенных температурах. Для оценки защитных свойств покрытые углеродные волокна подвергались нагреву в муфельной печи СНОЛ 6/10 в диапазоне высоких температур $500\text{-}800 \text{ }^\circ\text{C}$ в атмосфере воздуха с различной выдержкой. В процессе исследования оценивалась потеря массы волокон с покрытием и без путем взвешивания на аналитических весах (Metler Toledo XP26).

Защитные свойства осажденных покрытий определяли на синхронном термоанализаторе Netzsch STA 409PC. Нагрев осуществлялся в диапазоне температур 600-900 °С в атмосфере аргона со скоростью потока 40 л/ч, скорость нагрева составляла 10 К/мин. Расшифровка полученных кривых теплового эффекта и изменения массы осуществлялась в программе Netzsch Proteus Analysis. Относительная погрешность по температуре ± 2 °С, по массе ± 1 %, по удельной теплоте ± 1 %.

4) Исследование микроструктуры и фазового состава образцов

Морфология, топография поверхности углеродных волокон, покрытий, образцов углеалюминиевого композита была исследована с помощью сканирующих электронных микроскопов (СЭМ) моделей JSM-6490LV (JEOL, Япония), FEI Nova NanoSEM 450 (FEI Company, США), Supra 50VP (Carl Zeiss, Германия), Hitachi Regulus 8220 (Hitachi, Япония). Микроструктуры исследуемых образцов были отсняты в режимах вторичных электронов с ускоряющими напряжениями от 10 до 30 кВ и при различных увеличениях. Качественная и количественная оценка содержания химических элементов проводилась с использованием системы для энергодисперсионного микроанализа INCA Energy.

Структурные особенности полученных образцов оценивали с помощью ИК-спектрометра (IRPrestige-21, Shimadzu), Vertex-70V (Bruker). ИК-спектры зольей, углеродных волокон регистрировались в таблетках KBr и на вазелиновом масле в интервале частот 400-4000 см^{-1} .

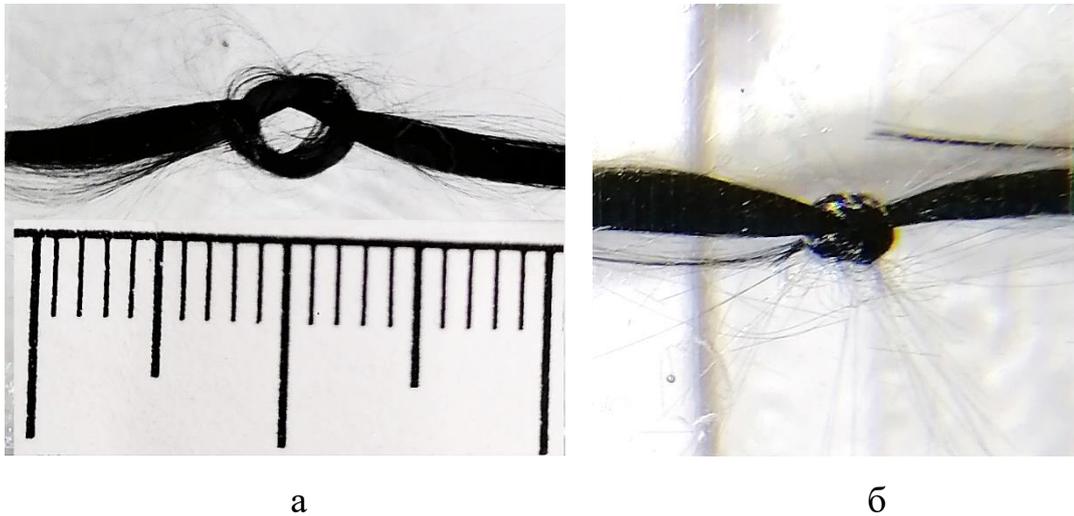
Фазовый состав оксидных пленок определялся при комнатной температуре на рентгеновских дифрактометрах Rigaku Ultima IV и SmartLab (Rigaku, Япония) в $\text{Cu-K}\alpha$ -излучении в диапазоне углов $2\theta = 5-100^\circ$, шаг съемки составлял $0,01^\circ-0,02^\circ$. Анализ линий профиля дифрактограмм проводили с помощью программного обеспечения Match!Crystal Impact.

Полученные значения d и I были сравнены с рентгеновскими данными из справочной литературы [121,122] и баз данных Crystallography Open Database [123], в которых приведены индексы плоскостей, значения углов 2θ и

межплоскостные расстояния кристаллографических структур различных соединений.

5) Метод определения прочности углеродного волокна по предельному радиусу (оценка хрупкости).

Пучок углеродных волокон длиной 10 см формируют в виде петли (первоначальный диаметр составлял 40 мм) (Рисунок 26). Для проведения экспериментов за основу определения хрупкости волокон взят патент [124]. Полученную петлю из углеродных волокон накрывали прозрачным стеклом и затягивали до полного разрыва волокон. Фиксировали предельный радиус, при котором происходит разрыв углеродных волокон.



а) исходная; б) петля при затягивании волокна

Рисунок 26 – Петли углеродного волокна

б) Механические испытания на трехточечный изгиб

Полученные углеалюминиевые композитные пластины были разделены на 5 образцов равной ширины и равной длины (прямоугольного сечения) вдоль направления укладки волокон для проведения механических испытаний на изгиб (Рисунок 27).

За основу проведения испытаний на трехточечный изгиб композитов с металлической матрицей был принят ГОСТ Р 56810-2015 [125].

Механические испытания на трехточечный изгиб образцов углеалюминиевых образцов были проведены на статической разрывной машине Instron модели 5982 (статическая нагрузка до 100 кН; разрешение сервопривода по перемещению 0,08 мкм; точность измерения перемещения $\pm 0,05\%$ от измеряемой величины; скорость испытания от 0,005 до 1016 мм/мин; точность скорости привода $\pm 0,05\%$ от установленной) по схеме на Рисунке 28 со скоростью перемещения траверсы 1 мм/мин.

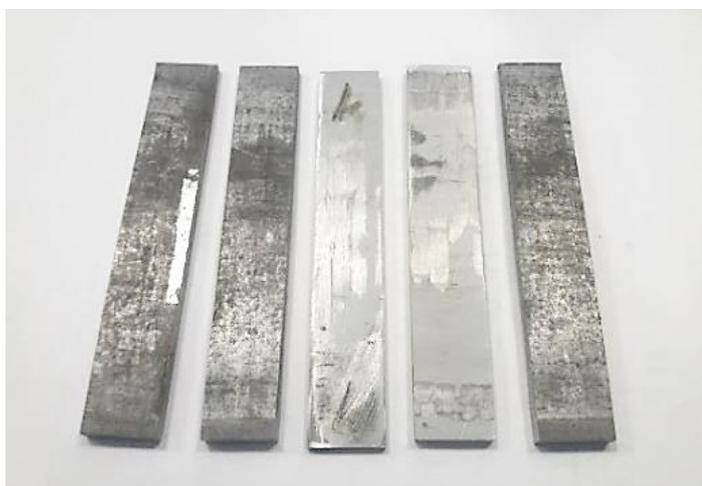


Рисунок 27 – Углеалюминиевые образцы для механических испытаний

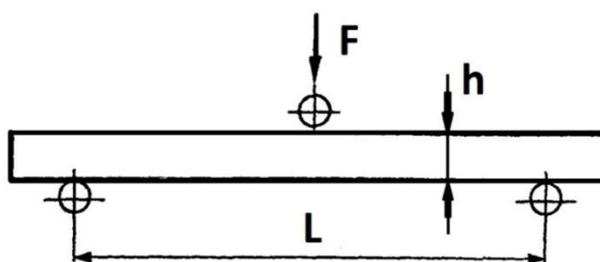


Рисунок 28 – Схема испытаний на трехточечный изгиб

Нагружение производилось до разрушения образца. Предел прочности при изгибе образцов прямоугольной формы $\sigma_{и}$ (МПа) рассчитывается по следующей формуле:

$$\sigma_u = \frac{3F_{\max}L}{2bh^2}, \quad (12)$$

где F_{\max} – максимальная нагрузка, предшествующая разрушению (Н);

b – ширина пластины (мм);

h – толщина пластины или проволоки (мм);

L – расстояние между опорами 41 мм.

Для образцов углеалюминиевой проволоки, форма поперечного сечения которой была принята за эллипсоид, величины прочности были получены по следующей формуле (для эллипсоидных цилиндров):

$$\sigma_{и} = \frac{8FL}{\pi ab^2}, \quad (13)$$

где F – максимальная нагрузка, предшествующая разрушению;

a – большая ось эллипса в поперечном сечении образца;

b – малая ось эллипса в поперечном сечении образца;

L – расстояние между опорами, равное 15 мм.

Рассчитанные по формуле значения совпадают с автоматически выданными программным обеспечением испытательной машины.

б) Метод количественного анализа и статистической обработки

Толщину покрытий образцов измеряли с помощью полученных СЭМ-изображений с использованием программы Масштаб (Scale). Проводили от 20 до 30 измерений на каждый образец. Отбирались СЭМ-изображения, на которых виден скол или трещина покрытия, позволяющее произвести замер толщины.

Средний размер частиц в покрытии определяли методом секущих линий с помощью программы Grain Size. Проводились от 100 до 150 измерений на каждый образец. Сплошность покрытий определяли точечным методом А.А. Глаголева [126].

Выводы по второй главе

В данной главе приведены сведения о материале исследования, составы золь-гель растворов, о компонентах разрабатываемых углеалюминиевых композитов.

Изложены известные и оригинальные методы и методики исследований, использованные при выполнении диссертационной работы.

ГЛАВА 3 ОБРАБОТКА ПОВЕРХНОСТИ УГЛЕРОДНЫХ ВОЛОКОН

Согласно обзору литературы самым эффективным и простым методом обработки углеродного волокна является окисление поверхности кислотами. Многие исследователи в своих работах рассматривали, как параметры обработки в HNO_3 влияют на поверхность волокна и на прочность полимерного композита. В основном ученые рассматривали более длительные выдержки при температуре 100-115 °С. В данной главе рассмотрено влияние на поверхность углеродных волокон различных факторов таких как: температура обработки, концентрация кислоты и время обработки, соотношение кислот $\text{HNO}_3 : \text{H}_2\text{SO}_4$. Кроме того, о влиянии пероксидных групп на поверхность углеродных волокон практически нет литературных данных. В связи с чем, в данной главе рассмотрено влияние 1,1-дигидропероксициклогексана времени выдержки на формирование функциональных на поверхности волокон.

3.1 Обработка поверхности углеродных волокон азотной кислотой

На Рисунке 29 показаны ИК-спектры обработанных углеродных волокон в HNO_3 при различной температуре. После окисления поверхности углеродного волокна концентрированной азотной кислотой в ИК-спектре наблюдаются полосы поглощения в областях 1663-1798 и 1568 см^{-1} , соответствующие колебаниям связей кетонной ($\text{C}=\text{O}$) и карбоксильной группы (CO_2H). В ИК-спектре при комнатной температуре в диапазоне волновых чисел 400-4000 см^{-1} наблюдаются малоинтенсивные полосы. Постепенное увеличение температуры обработки волокон способствует увеличению интенсивности полос на ИК-спектре. Образование карбоксильных групп подтверждается широкой полосой в области 3000–3600 см^{-1} , относящейся к колебаниям гидроксильного фрагмента $-\text{O}-\text{H}$, интенсивность полос значительно растет с увеличением температуры до 85 °С [127, 128].

Пики при 1103 и 1078 см^{-1} соответствуют связям $-\text{C}-\text{O}-\text{C}-$. Обработка волокна азотной кислотой приводит к присоединению NO_3^- ионов, о чем свидетельствует появление интенсивной полосы в области 1375 см^{-1} , отвечающей валентным колебаниям группы NO_3^- .

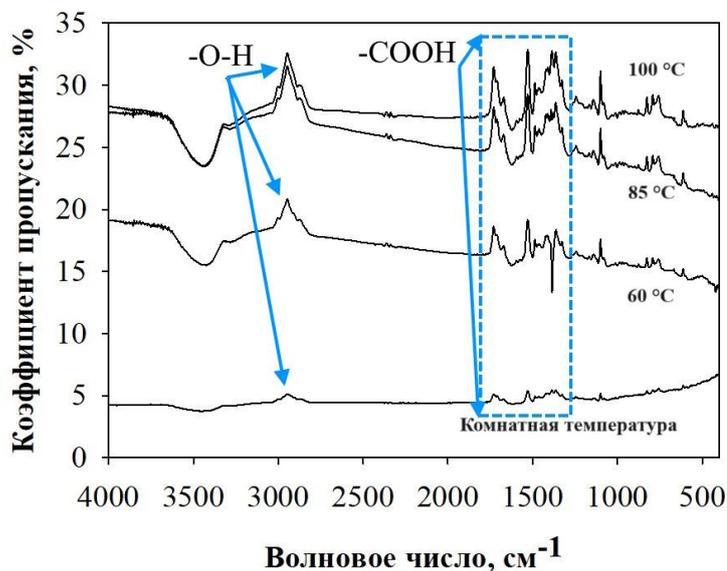
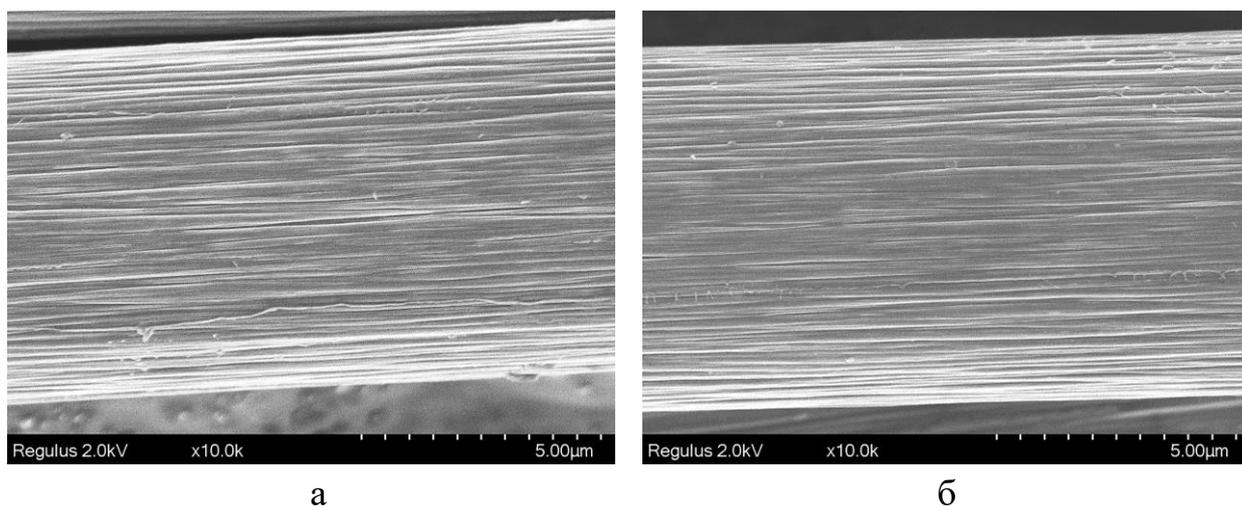


Рисунок 29 – ИК-спектры обработанных углеродных волокон в азотной кислоте при различной температуре

На рисунке 30 представлены СЭМ-изображения поверхности углеродных волокон при комнатной температуре и при 100 °C. На обработанной поверхности волокон наблюдаются характерные продольные полосы, идущие вдоль оси волокон, к образованию которых приводит специфика конструкции фильеры при производстве углеродных волокон. Поверхность необработанных волокон и поверхность волокон после выдержки в кислоте при комнатной температуре практически не отличаются. Увеличение температуры незначительно изменяет рельеф поверхности волокон. Полосы после окисления становятся более глубокими.



а) при комнатной температуре; б) при 100 °С

Рисунок 30 – Поверхность обработанных углеродных волокон ($\times 10000$)

Аналогичные ИК-спектры обработанных волокон при различной концентрации HNO_3 показаны на Рисунке 31. Наблюдается широкая полоса в области $3000\text{--}3600\text{ см}^{-1}$, относящейся к колебаниям гидроксильного фрагмента – О–Н. На спектре разбавленного 10 %-ного раствора азотной кислоты наблюдаются спектры поглощения при 1598 см^{-1} , соответствующие карбоксильной области. Интенсивность полос поглощения растет с увеличением концентрации азотной кислоты. Интенсивные полосы поглощения при $1455\text{--}1460\text{ см}^{-1}$ относятся к С–Н колебаниям. Наблюдаются полосы поглощения кетонной группы при $1633\text{--}1700\text{ см}^{-1}$ и появление пиков нитратов (NO_3^-) при 1380 см^{-1} . Увеличение концентрации азотной кислоты более 10% незначительно отражается в ИК спектрах. Максимальное поглощение достигается при концентрации кислоты равной 50%, дальнейшее увеличение способствует снижению интенсивности полос поглощения [127].

Поверхность углеродного волокна после окисления при 10% и 80% концентрации азотной кислоты показаны на Рисунке 32. Значительных изменений на поверхности волокон при различной концентрации HNO_3 не наблюдаются. При меньших концентрациях HNO_3 поверхность волокон более гладкая.

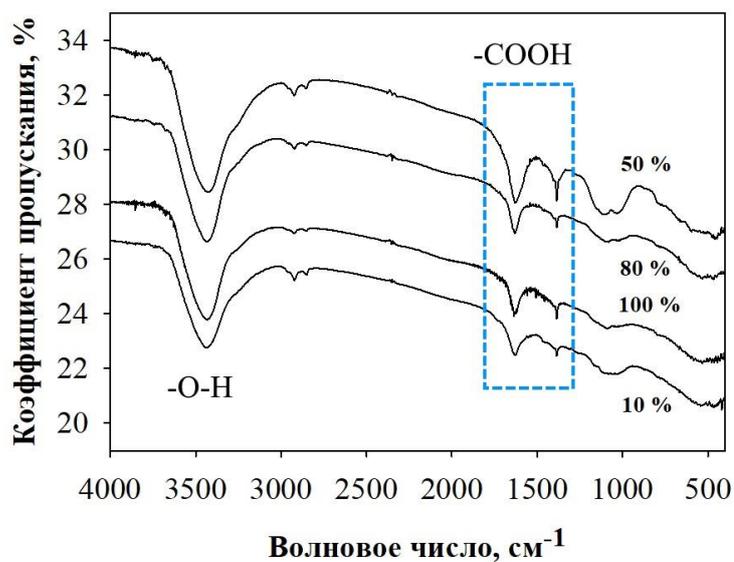
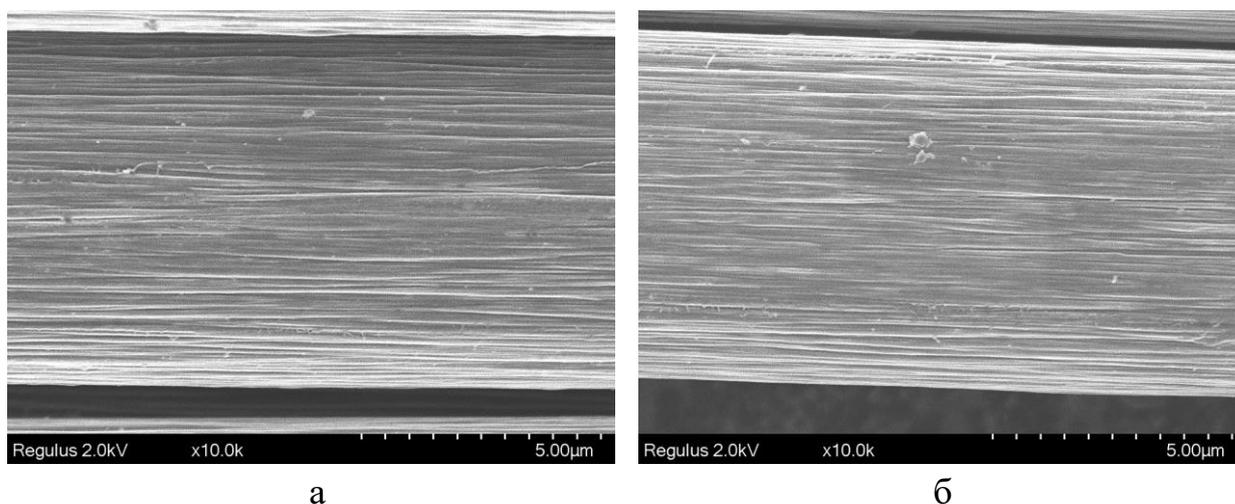


Рисунок 31 – ИК-спектры углеродных волокон после обработки при различной концентрации азотной кислоты



а) 10 %; б) 80 %

Рисунок 32 – Поверхность обработанных углеродных волокон при различной концентрации HNO_3 ($\times 10000$)

Изменения в ИК-спектрах обработанных углеродных волокон при различном времени выдержки в азотной кислоте показаны на Рисунке 33. На спектрах сохраняются аналогичные полосы поглощения, как было описано выше.

Изменение продолжительности обработки волокон интенсивность полос в ИК-спектре свидетельствует о том, что окисление в течение 10 минут является недостаточной для формирования на поверхности волокон функциональных групп.

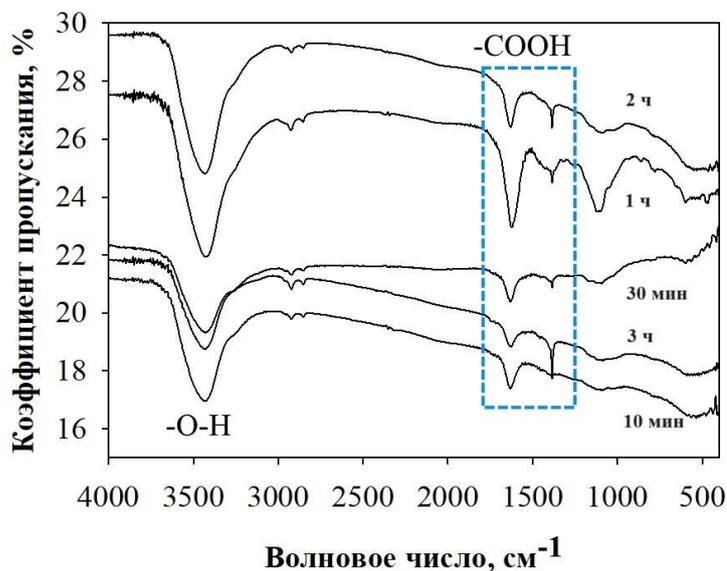
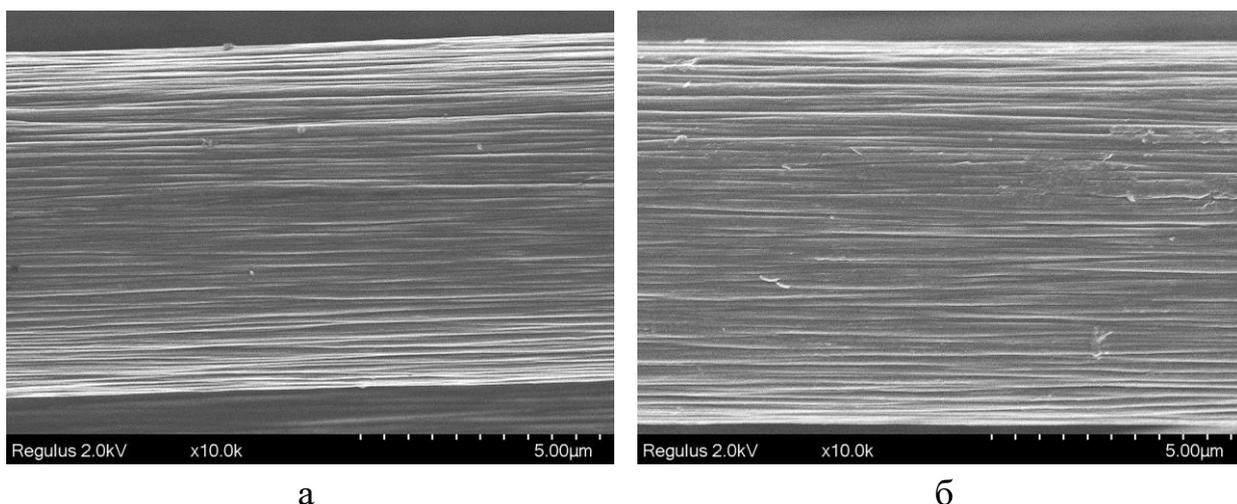


Рисунок 33 – ИК-спектры углеродных волокон после обработки при различном времени выдержки

Морфология поверхности обработанных волокон при различном времени выдержки показаны на Рисунке 34. На поверхности наблюдаются характерные продольные полосы, поверхность менее шероховатая при продолжительности обработки 10 минут. Обработка в течение 120 минут приводит к углублению полос и увеличению рельефа поверхности углеродных волокон.



а

б

а) 10 минут; б) 120 минут

Рисунок 34 – Поверхность обработанных углеродных волокон при различном времени выдержки ($\times 10000$)

3.2 Обработка поверхности углеродных волокон нитрующей смесью

На Рисунке 35 показаны ИК-спектры волокон после обработки нитрующей смесью ($\text{HNO}_3 : \text{H}_2\text{SO}_4$) при различных соотношениях. При соотношении $\text{HNO}_3 : \text{H}_2\text{SO}_4 = 1:1$ появляется интенсивный пик в области 1380 см^{-1} , относящийся к колебаниям группы нитратов (NO_3^-), интенсивность которой уменьшается с увеличением доли серной кислоты. Использование различных соотношений кислот HNO_3 и H_2SO_4 не выявило значительных изменений на ИК-спектре с присоединением серосодержащих групп в диапазоне $1150\text{-}1230 \text{ см}^{-1}$. Наблюдаются полосы поглощения при 1598 см^{-1} , отвечающие за карбоксильные группы. Широкая полоса в диапазоне области $3000\text{-}3600 \text{ см}^{-1}$, соответствует колебаниям O-H [127].

Поверхность углеродных волокон после обработки нитрующей смесью (Рисунок 36) аналогична вышеописанному, на поверхности присутствуют характерные продольные полосы. Увеличение соотношения $\text{HNO}_3:\text{H}_2\text{SO}_4$ способствует увеличению шероховатости поверхности.

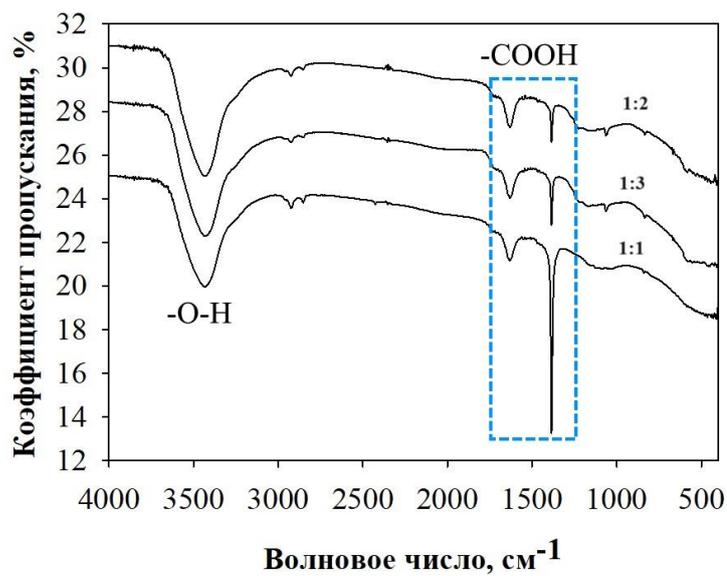
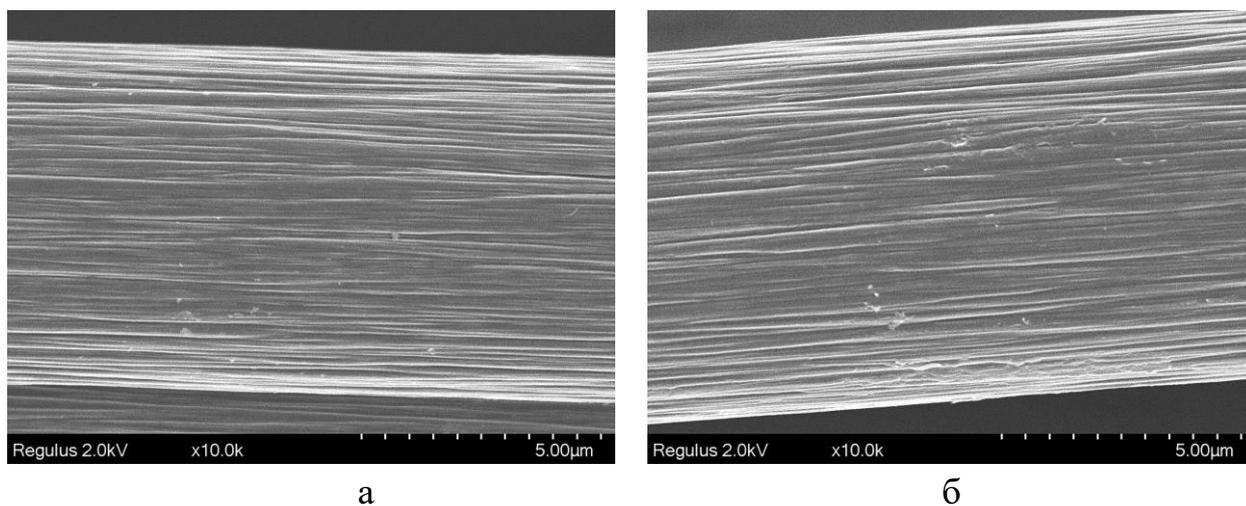


Рисунок 35 – ИК-спектры обработанных углеродных волокон нитрующей смесью ($\text{HNO}_3 : \text{H}_2\text{SO}_4$)



а) 1:1; б) 1:3

Рисунок 36 – Поверхность обработанных углеродных волокон при различном соотношении $\text{HNO}_3:\text{H}_2\text{SO}_4$ ($\times 10000$)

3.3 Обработка поверхности углеродных волокон 1,1-дигидропероксициклогексаном

На Рисунке 37 показаны ИК-спектры углеродных волокон, обработанных 1,1-дигидропероксициклогексаном при различном времени выдержки. В спектре обработанных углеродных волокон, наряду с пиками, относящихся к колебаниям связей С-Н, фиксируются полосы поглощения при 3420 см^{-1} и $1798\text{-}1663\text{ см}^{-1}$, свидетельствующие о наличии образовавшихся связей О-Н и С=О, принадлежащих карбоксильным группам. Широкий спектр малоинтенсивных пиков в области $1798\text{-}1663\text{ см}^{-1}$ указывает на наличие различных по своей природе карбоксильных групп. Полоса поглощения в области при $\sim 700\text{-}800\text{ см}^{-1}$ в ИК-спектре обработанного 1,1-дигидропероксициклогексаном углеродных волокон характерна для деформационных колебаний связей С-Н. С увеличением времени обработки растет интенсивность полос поглощения. Диапазон волновых чисел $890\text{-}830\text{ см}^{-1}$ и $1100\text{-}1190\text{ см}^{-1}$ соответствует колебаниям пероксидных соединений О-О и С-О-О [129].

Поверхность обработанных углеродных волокон показана на Рисунке 38. Отмечено, что она аналогична описанным в п.3.1-3.2 поверхностям, здесь также наблюдаются продольные полосы на поверхности. С увеличением времени обработки наблюдается углубление полос, что может быть связано со строением углеродного волокна, для которого характерно наличие пор или микропор. В процессе окисления характерной чертой является появление рельефа, при котором происходит вытравливание дефектов на поверхности углеродного волокна.

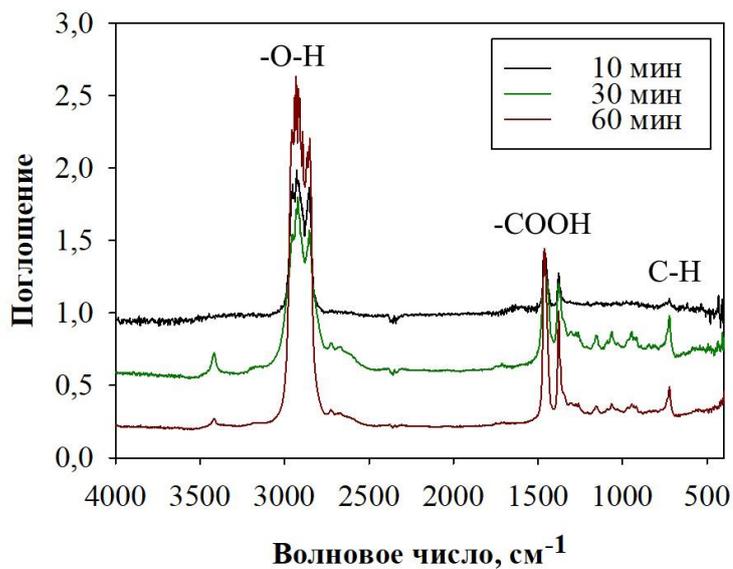


Рисунок 37 - ИК-спектры углеродных волокон обработанных 1,1-дигидропероксициклогексаном

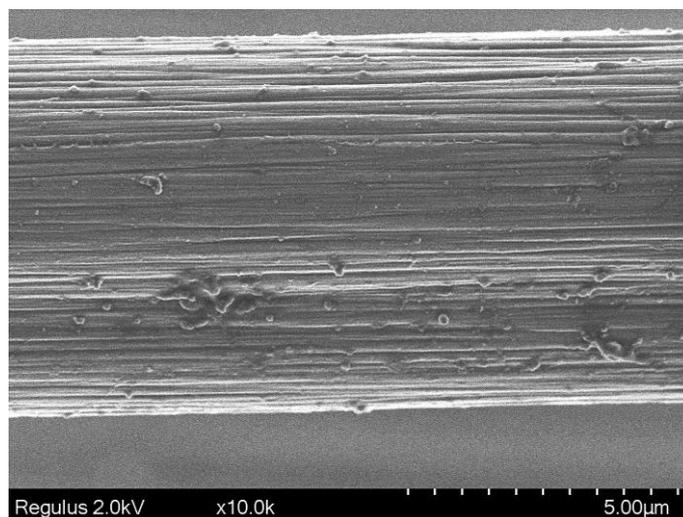


Рисунок 38 - Поверхность обработанного углеродного волокна (60 минут)
($\times 10000$)

3.4 Оценка хрупкости волокон после обработки поверхности

На поверхности углеродных волокон после их обработки HNO_3 , при соотношении $\text{HNO}_3 : \text{H}_2\text{SO}_4 = 1 : 1$ и 1,1-дигидропероксициклогексаном

проводилась оценка хрупкости пучков волокон. В Таблице 6 показаны предельные радиусы в зависимости от условий обработки углеродных волокон. Обработка поверхности волокна влияет на разрушение волокон и их прочностные характеристики. Чем меньше предельный радиус, тем выше прочность волокна. Увеличение температуры и концентрации азотной кислоты способствуют уменьшению предельного радиуса петли, при котором происходит разрушение волокна.

Таблица 6 – Хрупкость углеродных волокон

Режим обработки поверхности		Предельный радиус, при котором происходит разрушение, мм		
		HNO ₃	HNO ₃ : H ₂ SO ₄	1,1-дигидропероксицикло-гексаном
Температура, °С	комн	1,00	-	-
	65°С	1,10		
	85°С	0,75		
	100°С	0,8		
Концентрация, %	10	1,4	-	-
	50	1,00		
	80	0,9		
	100	0,75		
Время, мин	10	1,00	-	-
	30	0,6		
	60	0,75		
	120	0,75		
	180	1,00		
Соотношение смеси	1:1	-	1,25	-
	1:2		1,4	
	1:3		1,25	
Время обработки, мин	10	-	-	0,8
	30			0,75
	60			0,75
Исходное волокно		1,6*		

*УВ исходное без обработки поверхности, после отжига при температуре 400 °С.

Рост продолжительности обработки в азотной кислоте и соотношения HNO₃ : H₂SO₄ приводит к охрупчиванию волокна. Такой характер связан с

сильным окислением поверхности волокна, что уменьшает его прочность. В отличие от исходного углеродного волокна обработка при соотношении $\text{HNO}_3 : \text{H}_2\text{SO}_4 = 1:3$ уменьшает предельный радиус разрушения до 1,25 мм. Обработка поверхности волокна 1,1-дигидропероксициклогексаном также оказывает влияние на хрупкость волокон и вызывает уменьшение предельного радиуса до 0,75 мм.

Выводы по третьей главе

Обработка углеродных волокон азотной кислотой, нитрующей смесью и 1,1-дигидропероксициклогексаном формирует функциональные группы на их поверхности. По результатам анализа ИК-спектров, на поверхности волокон образовались кетонные и карбоксильные группы. На поверхности обработанных углеродных волокон наблюдалось углубление характерных продольных полос и прослеживалась рельефность поверхности за счет процессов окисления. При различном соотношении $\text{HNO}_3 : \text{H}_2\text{SO}_4$ не выявлено значительных изменений на ИК-спектрах и не обнаружены серосодержащие группы. Использование минимальных параметров для обработки поверхности волокон показали на ИК-спектрах малоинтенсивные полосы поглощения. Режим, при котором достигаются наибольшие изменения при обработке поверхности углеродных волокон посредством образования кислородосодержащих групп, составляет 2 ч в диапазоне температур 85-100 °С в 100% HNO_3 . При обработке волокон 1,1-дигидро-пероксициклогексаном максимальное число функциональных групп образуются в течение 60 мин. Увеличение температуры, концентрации азотной кислоты способствует уменьшению предельного радиуса петли, при котором происходит разрушение волокна. Увеличение времени выдержки в азотной кислоте, а также соотношения $\text{HNO}_3 : \text{H}_2\text{SO}_4$ напротив приводит к охрупчиванию углеродного волокна, снижая его прочностные характеристики. Обработка волокна 1,1-дигидроперокси-циклогексаном вызывает уменьшение предельного радиуса до 0,75 мм.

ГЛАВА 4 ИССЛЕДОВАНИЕ ЗОЛЬ-ГЕЛЬ РАСТВОРОВ И SiO₂ ПОКРЫТИЙ

4.1 Исследование золь-гель растворов

Наряду со свойствами поверхности углеродных волокон значительное влияние на качество покрытий оказывают условия формирования покрытий на их поверхности, а также свойства золь-гель раствора. В данном разделе исследуются условия формирования SiO₂ покрытий, влияние концентрации воды на свойства золь-гелей. Изучается влияние модификации золь-гель раствора на толщину оксидных покрытий и термическая стабильность покрытий при повышенных температурах. Кроме того, исследуются покрытия, полученные электрохимическим способом из золь-гель растворов. Изучается влияние плотности тока, времени осаждения на толщину и структуру покрытий.

4.1.1 Влияние молярного соотношения H₂O : ТЭОС

На Рисунке 39 показаны ИК-спектры золь-гель растворов при различных молярных соотношениях H₂O : ТЭОС. ИК-спектры исследуемых золь-гелей содержат полосы поглощения ν (Si-O-Si, Si-OH, OH), характерные для продуктов гидролиза ТЭОС и его поликонденсации [130-133]. В низкочастотном диапазоне (400 - 1200 см⁻¹) значительно увеличивается интенсивность полосы поглощения при 881 см⁻¹ и появляется полоса при 442 см⁻¹, соответствующая деформационным колебаниям связи Si-O-, что подтверждает образование Si-O-Si-фрагментов. Наблюдается также рост интенсивности полос поглощения в интервале 954-969 см⁻¹, обусловленных валентными колебаниями силанольных групп Si-OH. При этом в ИК-спектрах всех образцов присутствуют интенсивные и уширенные полосы поглощения при 1050 и 1090 см⁻¹, относящиеся к валентным симметричным колебаниям группы Si-O-Si и асимметричным колебаниям мостикового кислорода Si-O-Si. При более высоких значениях H₂O : ТЭОС интенсивность полос и пиков поглощения в ИК-областях 1273-1486 и

2750-2979 cm^{-1} , отвечающих деформационным и валентным колебаниям связей в группах С-ОН, CH_2 и CH_3 этилового спирта, существенно выше, что свидетельствует о более полном протекании реакции гидролиз-конденсация. Полное протекание реакций гидролиза и конденсации свидетельствуют об увеличении вязкости золь-гель раствора.

Об образовании ортокремниевой кислоты свидетельствует наличие в ИК-спектре золя с $\text{H}_2\text{O} : \text{TЭОС} = 10$ интенсивных полос поглощения с максимумами при 803 и 881 cm^{-1} , отвечающих колебаниям связей $\text{O}_2\text{-Si-OH}$ и $\text{O}_3\text{-Si-OH}$, а также наличие сильного пика поглощения при 963 cm^{-1} , характеризующего валентные симметричные колебания Si-OH связей. Также в ИК-спектрах наблюдается присутствие воды в свободном виде в исследуемых золях, на что указывают пики поглощения при 1652-1657 cm^{-1} , отвечающие деформационным колебаниям OH групп, а также интенсивные полосы поглощения в диапазоне 3100-3700 cm^{-1} , соответствующие валентным колебаниям O-H связей. При увеличении концентрации воды интенсивность полос поглощения валентных колебаний связи OH увеличивается, а их максимум при этом смещается от 3353 к 3419 cm^{-1} . По-видимому, это связано как с образованием Si-OH групп и этанола, так и с усилением межмолекулярного водородного взаимодействия в золе, что сопровождается незначительным снижением вязкости (при $\text{H}_2\text{O} : \text{TЭОС} = 10$ и 20).

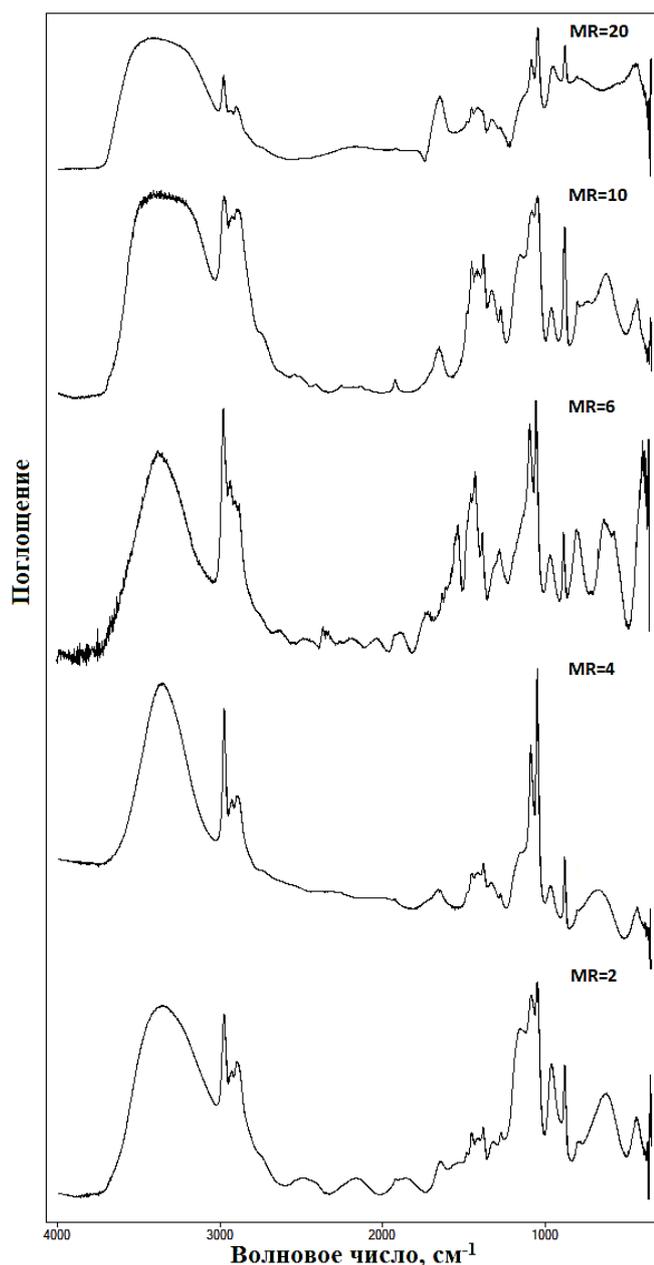


Рисунок 39 – ИК-спектры золь-гель растворов при различном соотношении H_2O : ТЭОС (MR)

Реакции, происходящие в золь-гель растворе и приводящие к образованию диоксида кремния влияют на изменение его кинематической вязкости и способность формировать покрытий. Зависимость кинематической вязкости при различных молярных соотношениях H_2O : ТЭОС показана на Рисунке 40.

В первые 5 суток выдержки раствора вязкость изменяется незначительно. После 5 суток увеличение соотношения H_2O : ТЭОС способствует ускорению

процессов гидролиза и сопровождается увеличением вязкости при $H_2O : TЭОС = 4$ и 6 . При соотношении $H_2O : TЭОС = 2$ проходит частичный гидролиз ТЭОС, что приводит к сдерживанию дальнейших реакций гидролиза и поликонденсации. В результате низкое соотношение $H_2O : TЭОС$ способствует увеличению содержания непрореагировавших групп OR и $ОН$, что приводит к образованию слаборазветвленной структуры силанольных групп. Увеличение содержания вод соотношении $H_2O : TЭОС$ свидетельствует об ускорении процессов гелеобразования, так как крупные линейные полимеры начинают соединяться друг с другом, что приводит к их агломерации. Это способствует полному протеканию реакции гидролиз-конденсация в результате интенсивного роста силанольных и этанольных групп и агломерации линейных полимеров, в результате которой образуются фрагменты связей $Si-O-Si$ что, соответственно, сопровождается увеличением вязкости раствора.

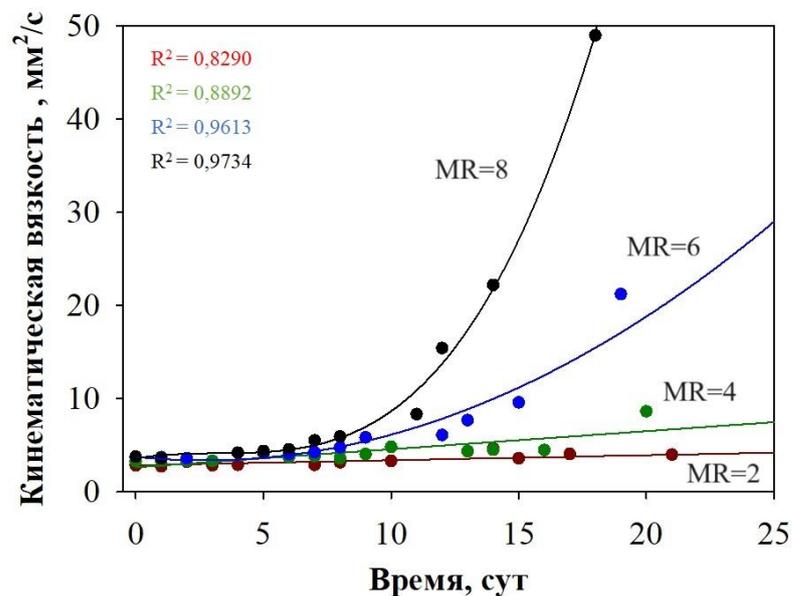


Рисунок 40 – Зависимость кинематической вязкости от времени выдержки золь-гель раствора при различном соотношении $H_2O : TЭОС$

Реологические кривые золя при $H_2O : TЭОС = 20$ представлены на рисунке 41. Полученные зависимости показывают, что данные растворы относятся к жидкообразным системам с псевдопластичным течением. Исходная вязкость

золей составляет около 2,6 мПа·с, увеличение скорости сдвига приводит к росту вязкости до 5 мПа·с. Выдержка золя в течение 26 дней не оказывает существенного влияния на устойчивость системы, и в этом диапазоне времени не проявляется самопроизвольное структурирование.

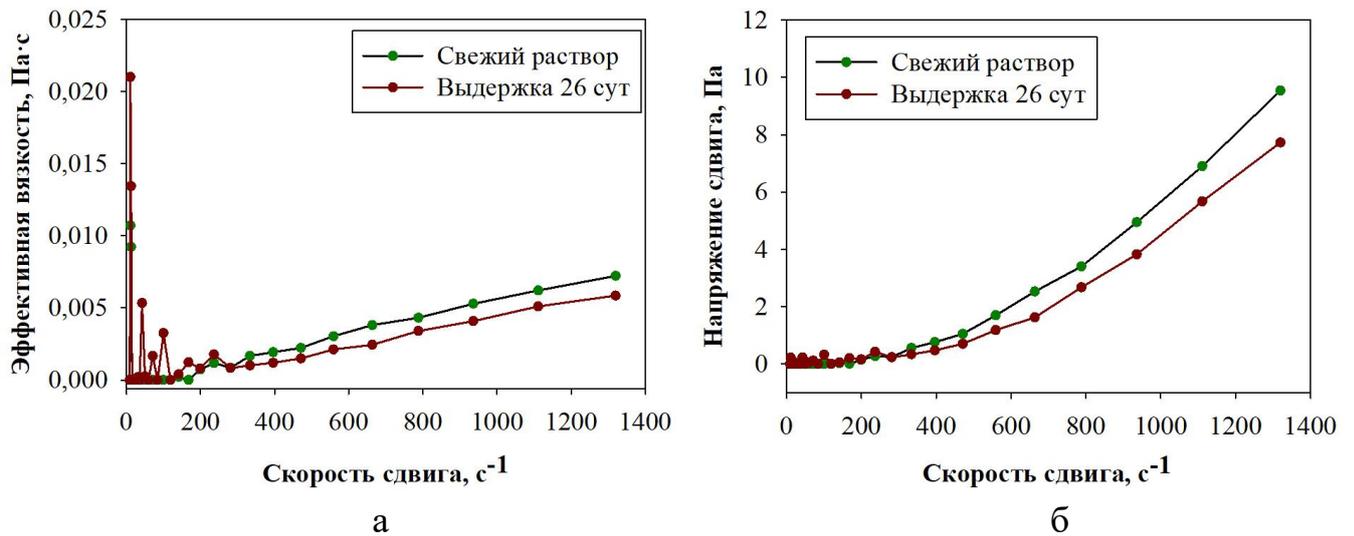


Рисунок 41– Зависимость вязкости (а) и напряжения сдвига золь-гель (б) раствора от скорости сдвига

На Рисунке 42 представлен график зависимости кинематической вязкости от времени выдержки золя при $H_2O : TЭОС = 20$. Полученную зависимость можно условно разделить на три части [134-136]. На участке I первые 72 часа вязкость изменяется незначительно, золь находится в стабильном состоянии. Значения вязкости изменяются в пределах 3,6...3,7 мм²/с. На втором участке происходит созревание золя (зародышеобразование), в результате протекающих реакций гидролиза и поликонденсации, которые сопровождаются увеличением вязкости до 4 мм²/с. На третьем участке наблюдается резкий рост значений вязкости до значений 5,5 мм²/с, что свидетельствует о начале гелеобразования золя.

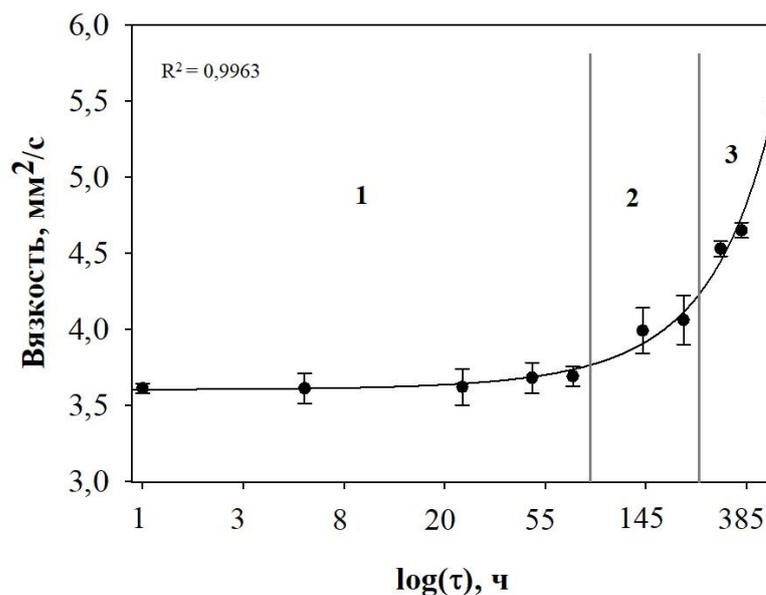


Рисунок 42 – Изменения кинематической вязкости в процессе старения золь-гель раствора при $H_2O : TЭОС = 20$

4.1.2 Модифицирование золя 1,1-дигидропероксициклогексаном

Модифицирование золя проводили путем добавления в золь 1,1-дигидропероксициклогексана для того, чтобы сформировать необходимые функциональные группы в золе и сформировать покрытия на поверхности углеродных волокон.

На Рисунке 43 представлены ИК-спектры золя с добавлением 1,1-дигидропероксициклогексана. ИК-спектры исследуемых зольей содержат полосы поглощения ν (Si-O-Si, Si-OH, OH), характерные для продуктов гидролиза тетраэтоксисилана и его поликонденсации. После модифицирования на ИК-спектре золя наблюдается увеличение интенсивности полос поглощения в диапазоне 400-4000 cm^{-1} . В диапазоне волновых чисел 400-1200 cm^{-1} появляются полосы поглощения при 881 cm^{-1} и при 442 cm^{-1} , соответствующие деформационным колебаниям связи Si-O-, что подтверждает образование Si-O-Si фрагментов. Валентные колебания силанольных групп Si-OH наблюдаются в интервале 954-969 cm^{-1} . При этом в ИК-спектрах всех образцов присутствуют

интенсивные и уширенные полосы поглощения при 1050 и 1090 см^{-1} , относящиеся к валентным симметричным колебаниям группы Si-O-Si и асимметричным колебаниям мостикового кислорода Si-O-Si. В ИК-спектре наблюдаются интенсивные полосы поглощения при 803 и 881 см^{-1} , отвечающие колебаниям связей O₂-Si-OH и O₃-Si-OH, а также пик поглощения при 963 см^{-1} , которое характеризует валентные симметричные колебания связи Si-OH.

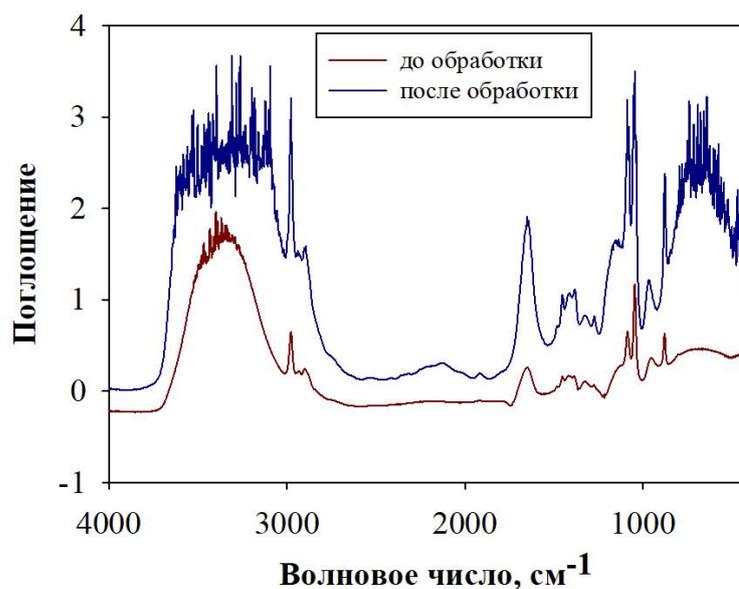


Рисунок 43 – ИК спектр золь-гель раствора с добавлением 1,1-дигидропероксициклогексана

Также в ИК-спектрах наблюдается присутствие воды в исследуемых золях, на что указывают пики поглощения при 1652-1657 см^{-1} , отвечающие деформационным колебаниям OH групп, а также интенсивные полосы поглощения в диапазоне 3100-3700 см^{-1} , соответствующие валентным колебаниям O-H связей [128,129].

4.2 Исследование SiO₂ покрытий методом погружения

4.2.1 Влияние H₂O : ТЭОС на формирование покрытий

Поверхность углеродных волокон с нанесенным оксидным покрытием показан на Рисунке 44 (в Таблице указан состав покрытия).

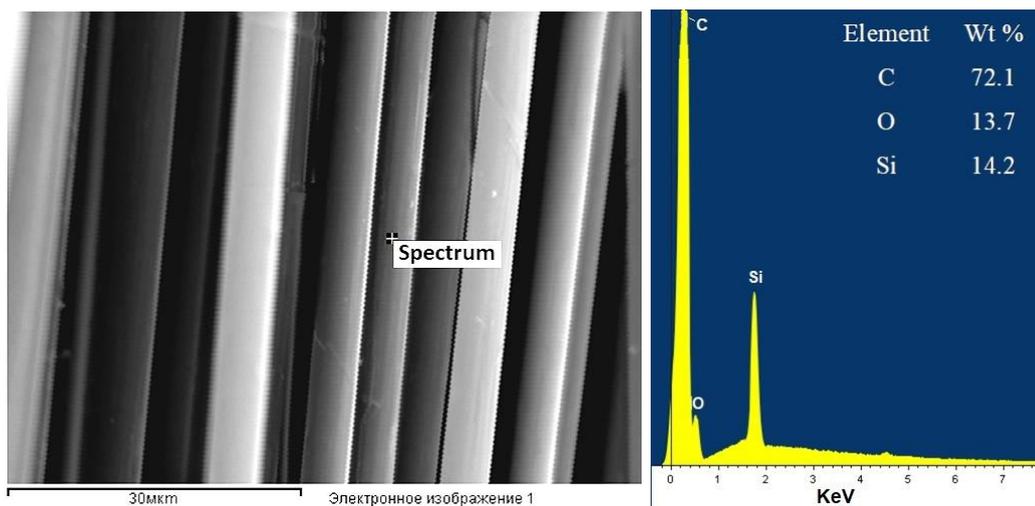
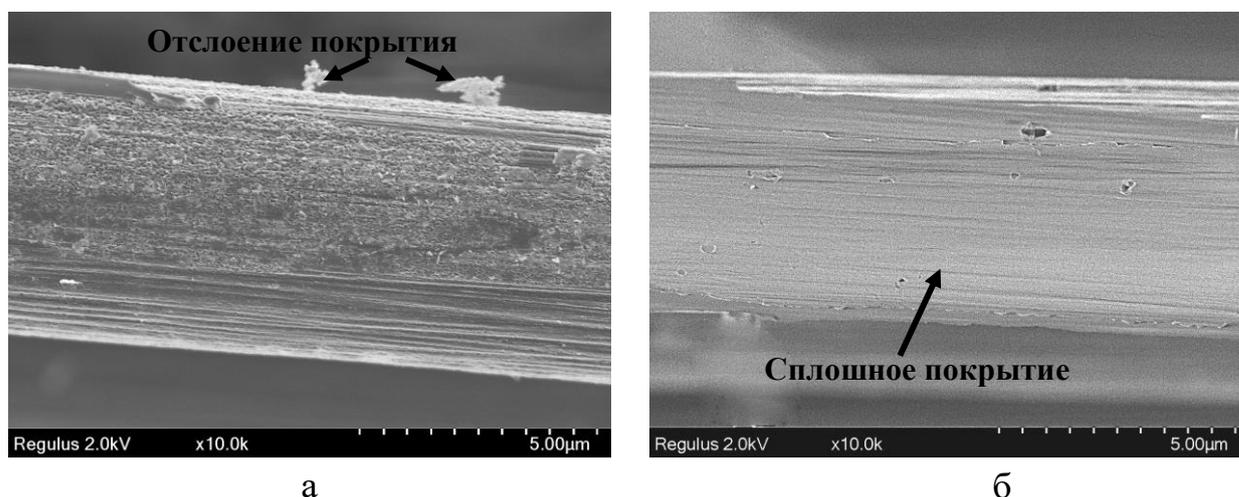


Рисунок 44 – Химический состав SiO₂-покрытия

Методом погружения в раствор золь получены покрытия до и после обработки поверхности углеродных волокон азотной кислотой (Рисунок 45). На поверхности необработанного волокна покрытие формируется неравномерно – наблюдаются участки с отсутствием и отслоением покрытия (показаны стрелками). После проведения обработки азотной кислотой на поверхности углеродных волокон формируется однородное сплошное покрытие, хотя в некоторых участках наблюдаются незначительные отслоения покрытия. Обработка поверхности азотной кислотой способствует улучшению адгезии между волокном и SiO₂ покрытием [128].

Поверхность углеродных волокон с SiO₂ покрытием, полученных при различных соотношениях H₂O : ТЭОС показана на Рисунке 46. Электронно-микроскопические исследования показали, что при H₂O : ТЭОС = 6 (Рисунок 46 в, г) и выше после отжига формируются сплошные SiO₂-покрытия на поверхности углеродных волокон. Это связано с тем, что высокие концентрации воды

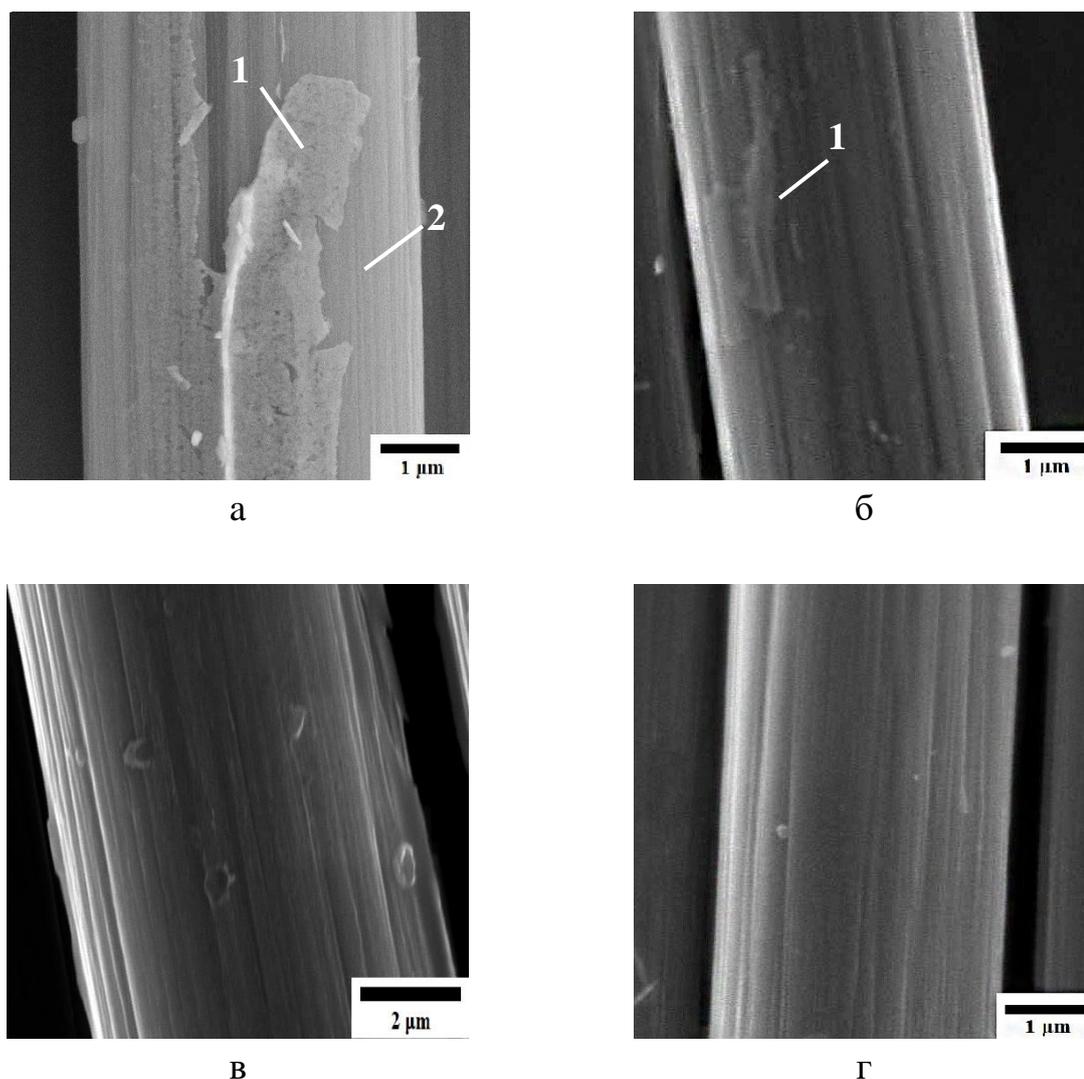
способствуют полному протеканию реакции гидролиз-конденсация в золь-гель растворе, что не затрудняет осаждение SiO_2 на поверхность волокна. Также на поверхности волокон наблюдается присутствие коллоидных сферических частиц [137].



а) до обработки поверхности; б) после обработки

Рисунок 45 – Углеродные волокна с SiO_2 -покрытием ($\times 10000$)

Покрyтия, нанесенные при $\text{H}_2\text{O} : \text{TЭОС} = 2$ и $\text{H}_2\text{O} : \text{TЭОС} = 4$, растрескиваются (Рисунок 46 а, б), наблюдаются непокрытые участки. Растрескивание покpытия при низких концентрациях воды, как было описано выше, связано с замедлением процессов гидролиза, то есть он проходит частично. Частичный гидролиз свидетельствует об избытке ТЭОС и EtOH, которые в процессе термической обработки испаряются и приводят к появлению трещин в покpытии.



а) при $\text{H}_2\text{O} : \text{ТЭОС} = 2$ (1 – область отслоения покрытия; 2 – область, где покрытие отсутствует); б) при $\text{H}_2\text{O} : \text{ТЭОС} = 4$ (1 – область отслоения покрытия); в) при $\text{H}_2\text{O} : \text{ТЭОС} = 6$; г) при $\text{H}_2\text{O} : \text{ТЭОС} = 10$

Рисунок 46 – Поверхность углеродных волокон с SiO_2 -покрытием ($\times 5000$)

Зависимость массы осажденного SiO_2 на поверхность волокна и толщина покрытия при различных $\text{H}_2\text{O} : \text{ТЭОС}$ воды показана на Рисунке 47 [133]. Анализируя полученную зависимость, можно увидеть, что при $\text{H}_2\text{O} : \text{ТЭОС} = 2$ и $\text{H}_2\text{O} : \text{ТЭОС} = 4$ количество оксида кремния ниже, чем при $\text{H}_2\text{O} : \text{ТЭОС} = 6$. Наибольшее количество осаждается при $\text{H}_2\text{O} : \text{ТЭОС} = 6$ (17 %), что соответствует увеличению значения вязкости. Дальнейшее увеличение концентрации воды приводит к уменьшению количества SiO_2 . При низких концентрациях воды (при

$\text{H}_2\text{O} : \text{ТЭОС} = 2$ и $\text{H}_2\text{O} : \text{ТЭОС} = 4$) SiO_2 покрытие растрескивается и отслаивается, что является причиной образования тонкого слоя SiO_2 , так как покрытие формируется несплошное. Однако при $\text{H}_2\text{O} : \text{ТЭОС} = 10$ и выше осаждение диоксида кремния значительно уменьшается. В данном случае реакции поликонденсации замедляются, так как мономеры гидролизуются уже с постоянной скоростью, поэтому осаждение покрытия происходит однородно и равномерно, но количество образовавшегося SiO_2 при этом уменьшается.

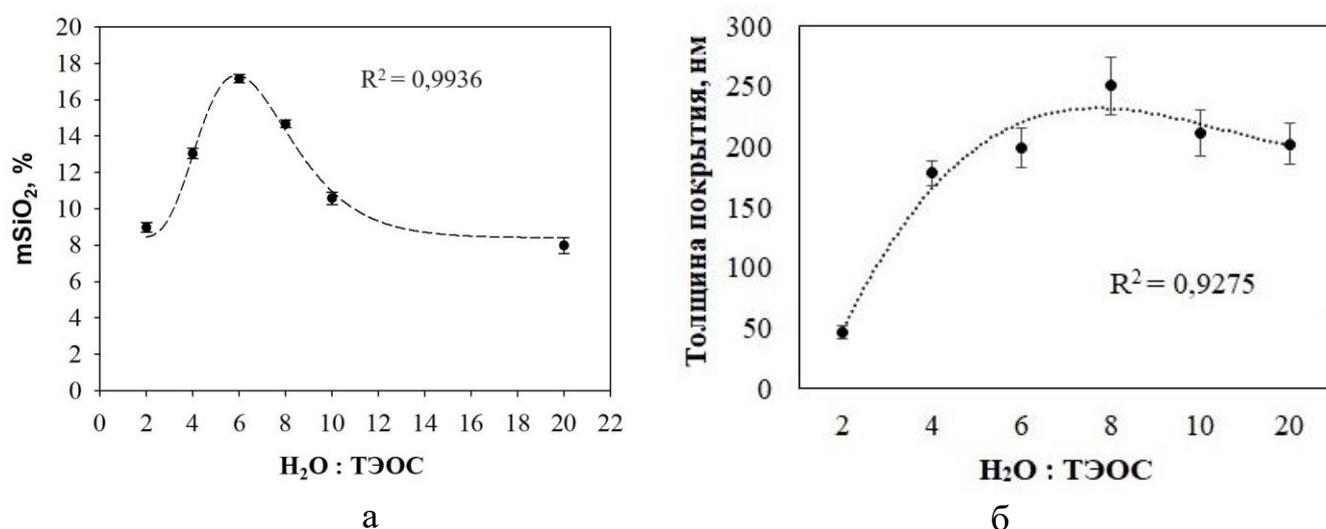
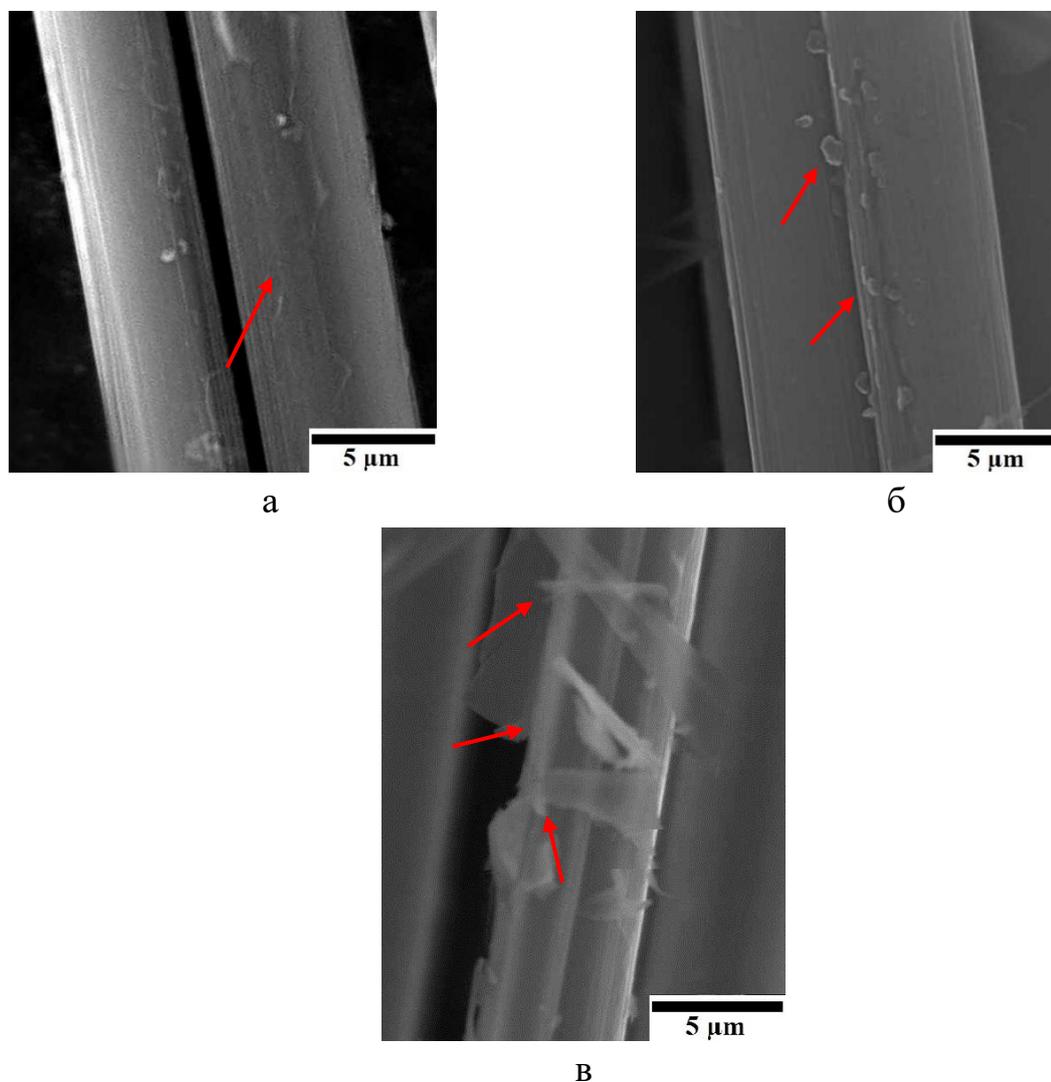


Рисунок 47 – Зависимость осажденного SiO_2 -покрытия (а) и толщины покрытия (б) от соотношения $\text{H}_2\text{O} : \text{ТЭОС}$

С увеличением содержания воды растет толщина покрытия. При соотношении $\text{H}_2\text{O} : \text{ТЭОС} = 10$ толщина покрытия уменьшается. Данная зависимость коррелирует с количеством осажденного кремния при различном соотношении $\text{H}_2\text{O} : \text{ТЭОС}$. Максимальная толщина покрытия формируется при $\text{H}_2\text{O} : \text{ТЭОС} = 8$ и составляет (250 ± 25) нм. Уменьшение толщины покрытия связано с полным протеканием реакций гидролиза и поликонденсации, что способствует осаждению на поверхности более равномерного покрытия, о чем свидетельствует уменьшение количества SiO_2 .

Кроме того, оценивалось взаимодействие между волокном и SiO_2 -покрытием при различных значениях вязкости. Поверхность углеродных волокон с покрытием показана на Рисунке 48.



а) при вязкости $3,6 \text{ мм}^2/\text{с}$ (граница покрытия показана стрелками);

б) при вязкости $5,5 \text{ мм}^2/\text{с}$ (частицы показаны стрелками);

в) отслоение покрытия (показано стрелками)

Рисунок 48 – Углеродные волокна с покрытием ($\times 3000$)

Электронно-микроскопические исследования показали, что при стабильном золь-гель растворе покрытие в основном наносится равномерно, но присутствуют непокрытые участки (Рисунок 48 а). В период созревания золя на поверхности

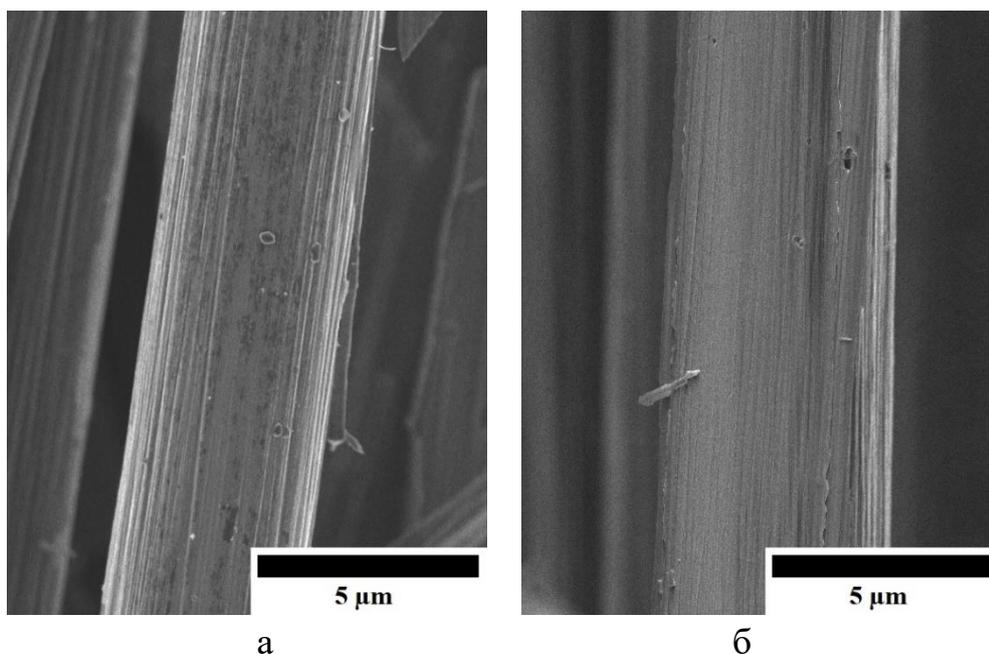
углеродных волокон появляются частицы сферической или пластинчатой формы, что свидетельствует о протекающих реакциях гидролиза и поликонденсации (Рисунок 48 б). Частицы накапливаются на поверхности, вызывая отслаивание SiO₂-покрытия (Рисунок 48 в). При значении вязкости 5,5 мм²/с нанесение SiO₂-покрытия является нецелесообразным. В ходе исследования кинематической вязкости установлено, что срок жизни золь-гель растворов для нанесения оксидного покрытия составляет в среднем 72 ч при значениях вязкости в интервале 3,6-3,7 мм²/с [134]. В дальнейших исследованиях использовался золь-гель раствор при соотношении H₂O : TEOS=20, при котором формируются однородные сплошные покрытия на углеродных волокнах.

4.2.2 Влияние модифицированного золя на формирование покрытий

На Рисунке 49 показаны СЭМ-изображения поверхности волокон с SiO₂ покрытием. Как видно, на поверхности волокон формируются однородные тонкие покрытия, но также наблюдаются участки с нарушением сплошности покрытия и осажденные частицы сферической формы. Толщина покрытий представлена в Таблице 7. Обработка углеродного волокна 1,1-дигидропероксициклогексаном приводит к увеличению толщины покрытия, что свидетельствует об адгезии между волокном и покрытием [129].

На Рисунке 50 представлены СЭМ-изображения модифицированного покрытия на исходном углеродном волокне. Модифицирование золя 1,1-дигидропероксициклогексаном способствовало получению однородных сплошных покрытий на поверхности углеродных волокон. Окончательная обработка волокна приводит к формированию покрытий различной толщины. Максимальное значение толщины покрытия достигает (410±100) нм при комнатной температуре. На поверхности присутствуют участки с нарушением сплошности, что связано с процессом испарения компонентов золя, который приводит к слипанию волокон между собой, что в свою очередь, способствует формированию покрытия большей толщины и последующему его разрушению. Высокотемпературная же

обработка, напротив, формирует равномерные покрытия на волокне толщиной 190 ± 60 нм. Снижение толщины покрытия обусловлено более быстрым испарением летучих компонентов золя (при температуре $400\text{ }^{\circ}\text{C}$) предотвращением растрескивания слоя. Таким образом, после усадки по всей поверхности волокна наблюдается однородное сплошное покрытие.



а) исходное углеродное волокно с покрытием; б) обработанное углеродное волокно с покрытием

Рисунок 49 – Поверхность образцов ($\times 5000$)

Предполагается, что взаимодействие функциональных групп на поверхности волокна и кислородосодержащих групп в золе позволит увеличить смачиваемость волокна к SiO_2 покрытию. Поверхность обработанных углеродных волокон с модифицированным покрытием показана на Рисунке 51. Вне зависимости от окончательной обработки образцов покрытия на поверхности волокна формируются однородные и сплошные.

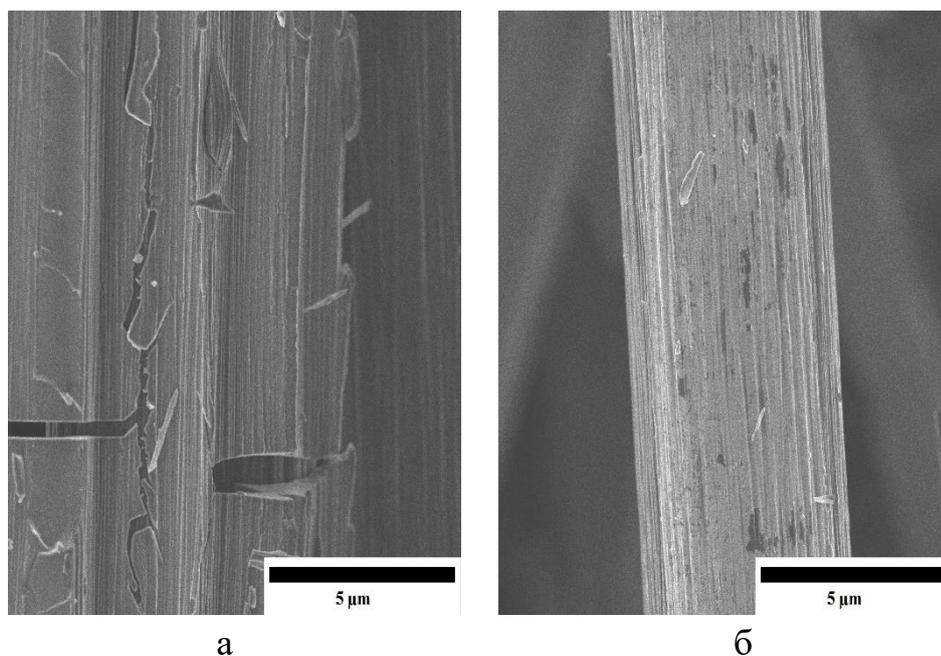
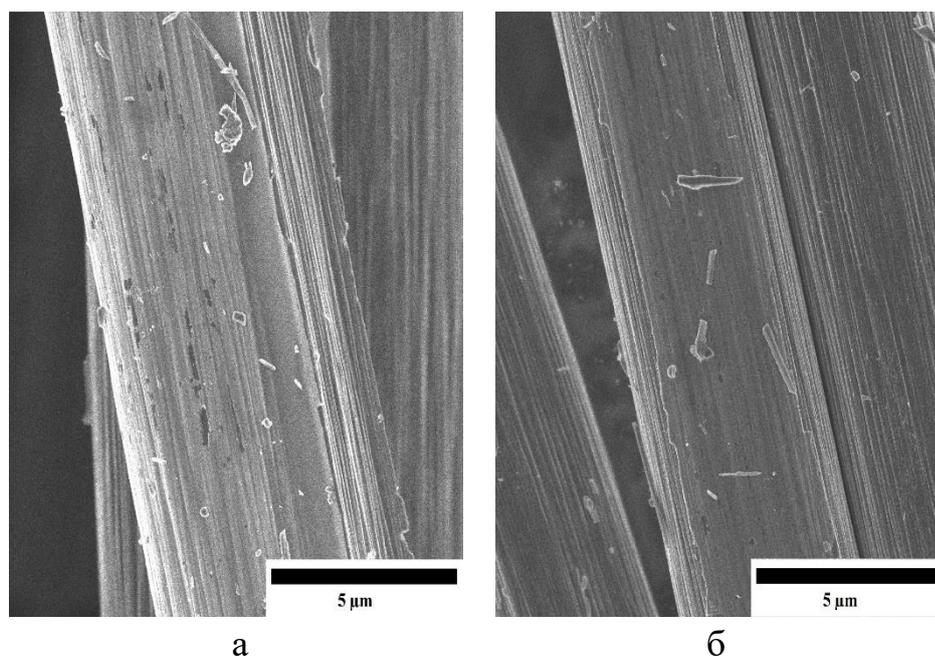


Рисунок 50 – Поверхность образцов ($\times 5000$)

Толщина оксидных покрытий на поверхности углеродного волокна существенно зависит от режима обработки образцов волокон. Термическая обработка покрытия приводит к более однородному распределению оксидного слоя на поверхности волокна. Обработка волокна и модифицирование золя приводят к образованию сплошного покрытия толщиной (200 ± 70) нм при комнатной температуре и (130 ± 30) нм после отжига.

Таким образом, оптимальными для получения качественных однородных SiO_2 покрытий является обработка 1,1-дигидропероксициклогексаном поверхности волокон для формирования карбоксильных COOH групп и модифицирование золь-гель раствора.



а) при комнатной температуре; б) после термической обработки при 400 °С

Рисунок 51 – Поверхность образцов (×5000)

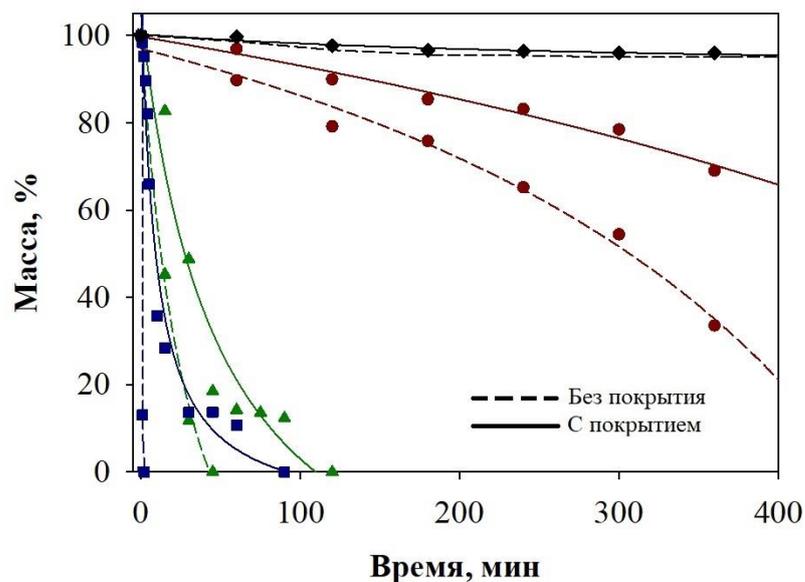
Таблица 7– Толщина SiO₂ покрытий на поверхности углеродных волокон

№ режима	Толщина покрытия, нм	
	Сушка при комнатной температуре	Термическая обработка
1	-	60±20
2	-	80±15
3	410±100	190±60
4	200±70	130±30

4.2.3 Термическая стабильность углеродных волокон с покрытием

Оценка защитных свойств полученных покрытий при значениях вязкости 3,63 мм²/с заключалась в проведении изотермической выдержки в диапазоне температур 500...800 °С. Динамика изменения массы углеродного волокна в процессе отжига показана на Рисунке 52. Отжиг при температуре 500 °С является завершающим этапом формирования SiO₂-покрытия. Значительных изменений в массе углеродного волокна без покрытия и с SiO₂-покрытием не наблюдалось. Анализ графика показал, что углеродные волокна без покрытия [138, 139]

(пунктирная линия) выгорают намного быстрее по сравнению с SiO₂-покрытыми волокнами (сплошная линия). Масса углеродного волокна с SiO₂-покрытием в процессе всего отжига изменяется монотонно, после 6 часов отжига масса волокна с SiO₂-покрытием составляет 69% от первоначальной, тогда как у волокон без диоксид кремниевого покрытия – 33%. При температуре 600 °С SiO₂-покрытие на протяжении 6 часов отжига защищает углеродное волокно от выгорания. Увеличение температуры до 700 °С способствует увеличению скорости выгорания волокна примерно в 3 раза (Рисунок 53). Углеродные волокна без оксидного покрытия окисляются в течение 30 мин отжига, тогда как SiO₂-покрытие замедляет окисление волокна до 120 мин. При повышении температуры отжига до 800 °С SiO₂-покрытие замедляет деградацию структуры волокна (90 мин), но не останавливает полностью проникновение кислорода под покрытие. Углеродные волокна без покрытия окисляются в течение 2 мин [134, 136]. Установлено, что нанесенное SiO₂-покрытие проявляет значительный барьерный эффект до 700 °С и в среднем в четыре раза замедляет окисление углеродного волокна.



◆ – 500 °С; ● – 600 °С; ▲ – 700 °С; ■ – 800 °С

Рисунок 52 – Зависимость массы волокна от времени отжига

Скорость выгорания углеродного волокна с SiO_2 покрытием в процессе отжига незначительно отличается по сравнению с непокрытыми углеродными волокнами. Скорость выгорания покрытых волокон начинает расти при температуре отжига $700\text{ }^\circ\text{C}$.

В процессе изотермической выдержки образцов в диапазоне температур $600\text{-}800\text{ }^\circ\text{C}$ наблюдается деградация углеродного волокна. Поверхность углеродного волокна в процессе отжига показана на Рисунке 54.

На поверхности непокрытых волокон наблюдается деструкция в виде язв, средний размер которых составляет $2,7\text{ }\mu\text{m}$ (Рисунок 54 а). На покрытых волокнах деградация либо не наблюдается вообще, либо она слабо выражена (Рисунок 54 б). До температуры $600\text{ }^\circ\text{C}$ SiO_2 покрытие хорошо защищает углеродные волокна. Увеличение температуры отжига выше $700\text{ }^\circ\text{C}$ приводит к резкому уменьшению массы покрытых углеродных волокон, что связано с интенсивным разрушением SiO_2 -покрытия. Таким образом, изотермическая выдержка углеродных волокон с покрытием показала, что в диапазоне температур $600\text{-}700\text{ }^\circ\text{C}$ SiO_2 -покрытие эффективно защищает поверхность волокна от окисления.

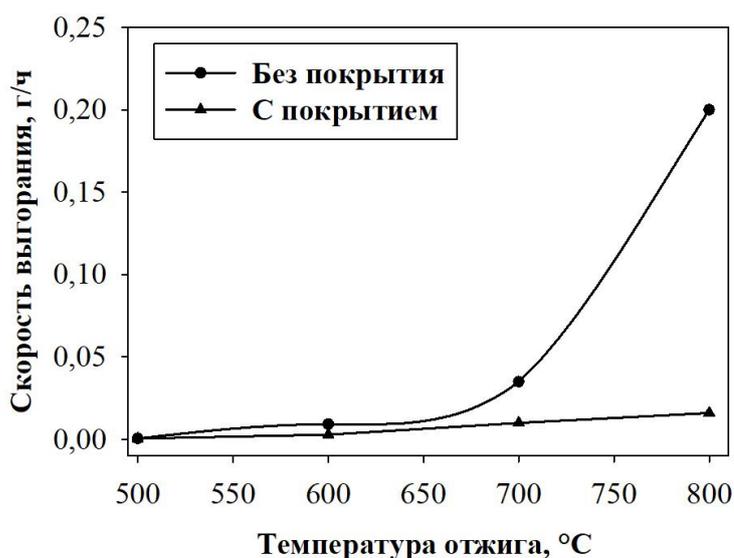
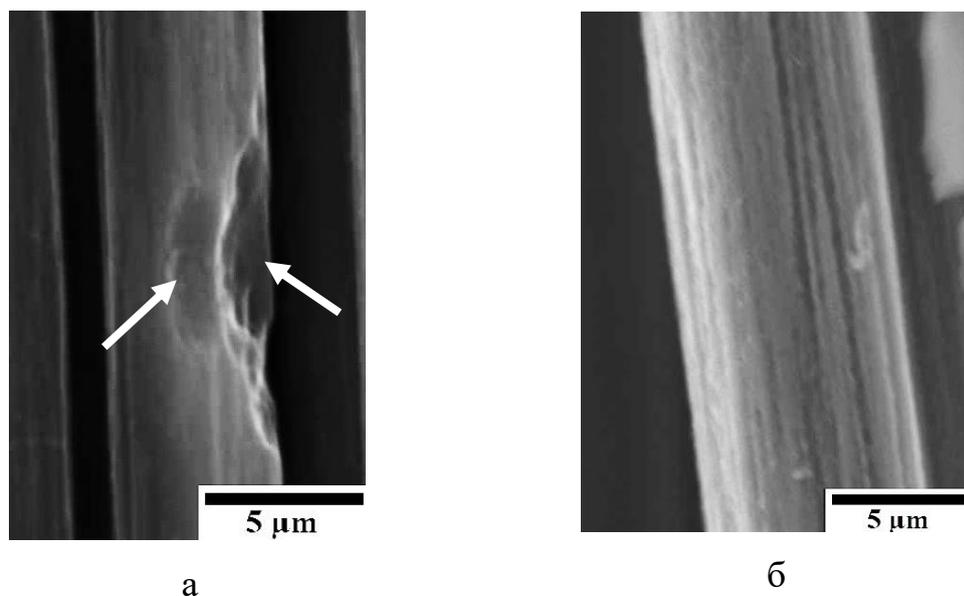


Рисунок 53 – Скорость выгорания углеродных волокон в процессе отжига



а) без покрытия (язвы показаны стрелками); б) с SiO₂ покрытием

Рисунок 54 – Поверхность углеродных волокон после 30 мин отжига при 700 °С
(×5000)

Дифрактограммы углеродного волокна с покрытием в диапазоне температур 500-600 °С показана на Рисунке 55. На дифрактограмме наблюдается широкий пик при 25° (обозначен треугольником), что соответствует углеродному волокну в аморфном и кристаллическом состояниях и пик при 23-24° – SiO₂-покрытию. Также наблюдаются малоинтенсивные пики покрытия при 44° и 55° (обозначены кругом), соответствующие составу покрытия. При этом часть диоксида кремния находится в аморфной фазе. По всей вероятности, это связано с температурой обработки покрытий (500 °С), которая недостаточна для превращения диоксида кремния в кристаллическую фазу кристобалита или кварца. Невысокая интенсивность пиков на дифрактограмме, принадлежащих SiO₂, также может быть связана с получением покрытия малой толщины на поверхности углеродных волокон.

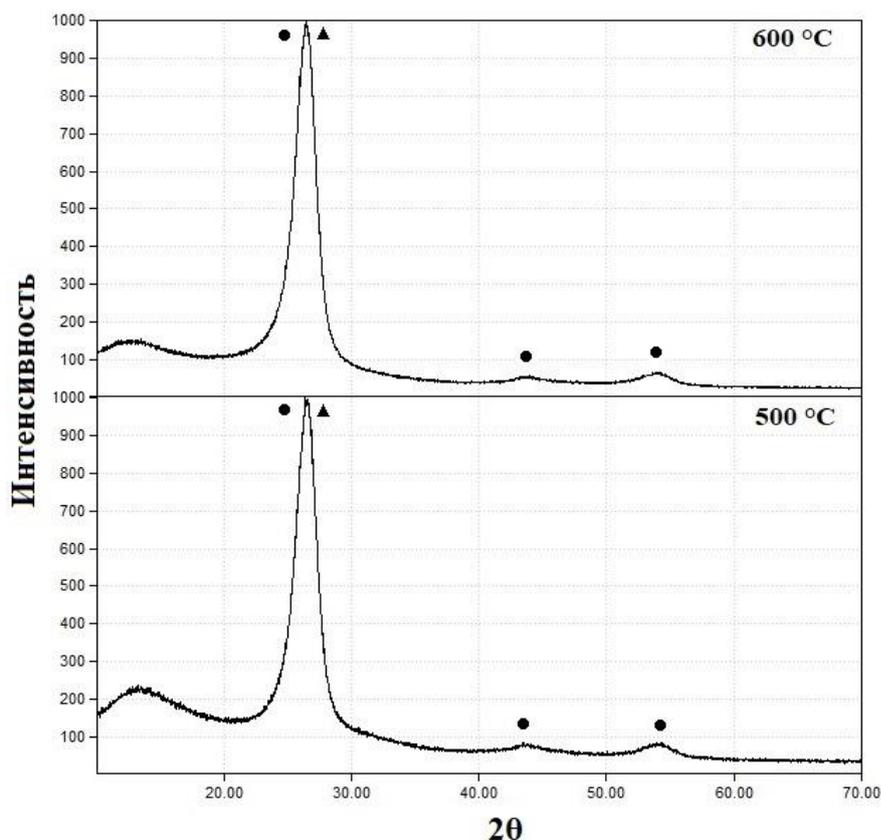


Рисунок 55 – Дифрактограмма углеродного волокна с покрытием

В связи с этим параллельно проводились исследования фазового состава полученных золь-гель растворов. Дифрактограммы золь показаны на Рисунке 56. Полученные золи высушивались в сушильной камере при температуре 100 °С, затем подвергались термической обработке в диапазоне температур 500-800 °С. Время выдержки составляло 2 ч. Рентгенофазовый анализ высушенных золь свидетельствует преимущественно об аморфном состоянии диоксида кремния. Гало наблюдается при углах 25° и 63-64°. Присутствуют кристаллические пики 48°, соответствующие фазе α -кварца, и с увеличением температуры до 700 °С появляется кристаллический пик при 43°, соответствующий фазе β -кварца.

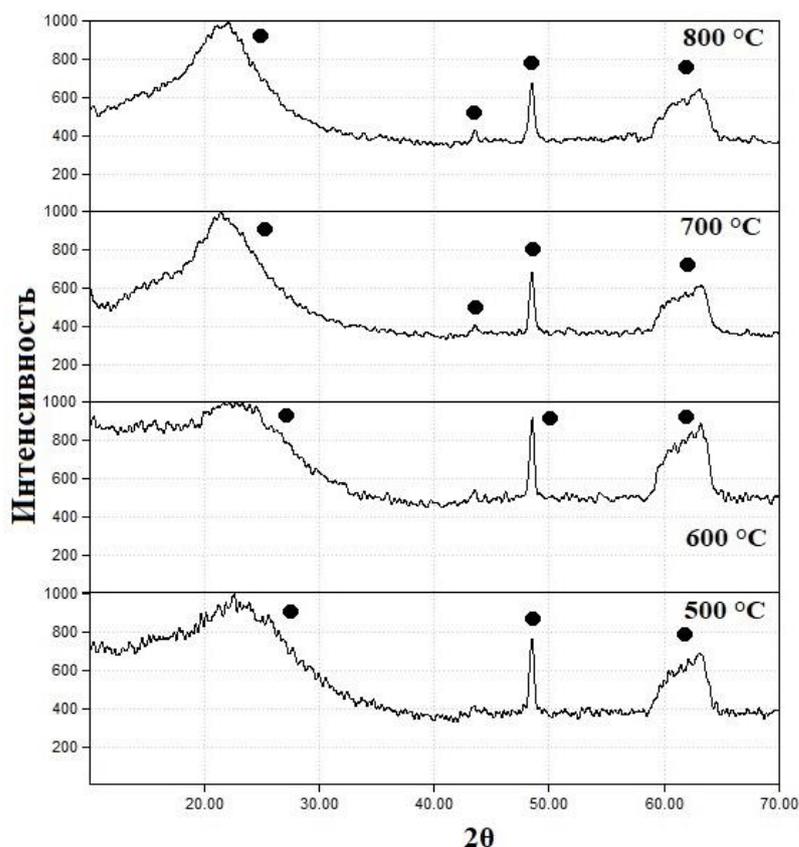


Рисунок 56 – Дифрактограмма SiO₂ золя при температурах 500-800 °С

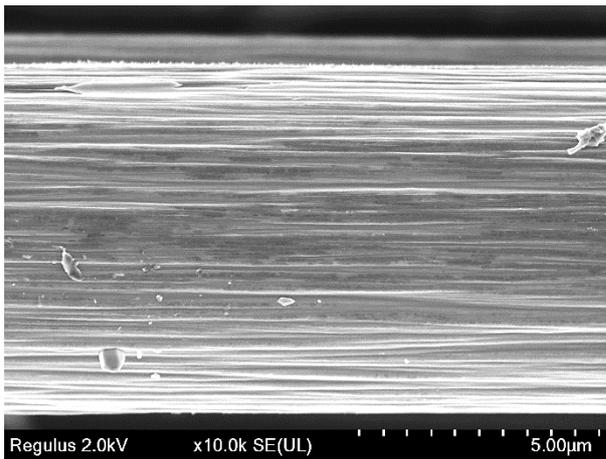
Таким образом, изотермическая выдержка углеродных волокон с покрытием показывает, что до температуры 600 °С диоксид кремния проявляет барьерные свойства и предотвращает деградацию волокна. Повышение температуры до 700 °С и 800 °С приводит к резкому ухудшению качества углеродных волокон, но оксидное покрытие значительно замедляет скорость деградации углеродных волокон.

4.3 Исследование покрытий, полученных методом электрохимического осаждения

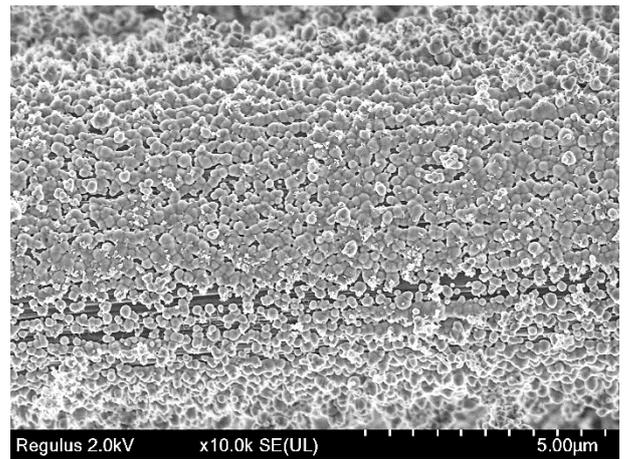
4.3.1 Структура осажденных SiO₂ покрытий

На Рисунках 57-59 показаны поверхности углеродных волокон с покрытием, полученных электрохимическим золь-гель осаждением.

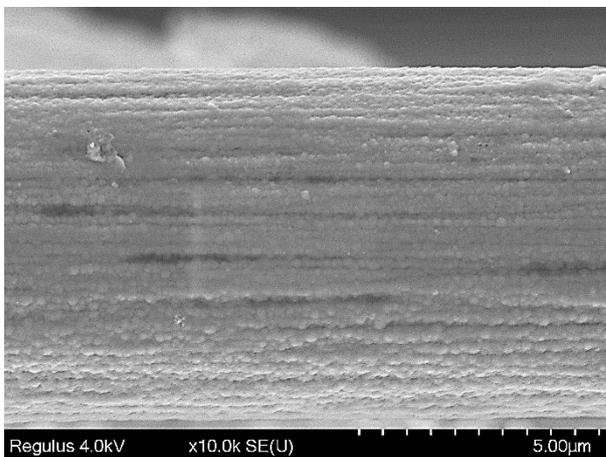
Продолжительность осаждения составляет от 30 до 180 секунд. Плотность тока и время осаждения оказывают влияние на структуру и толщину покрытия, которую определяли, измеряя параметры трещин или сколов в покрытии. Осаждению покрытия способствует сдвиг рН золя вблизи катода, промотирующий золь-гель процесс. С увеличением продолжительности осаждения еще больше частиц оседают на поверхность уже сформировавшегося покрытия [140].



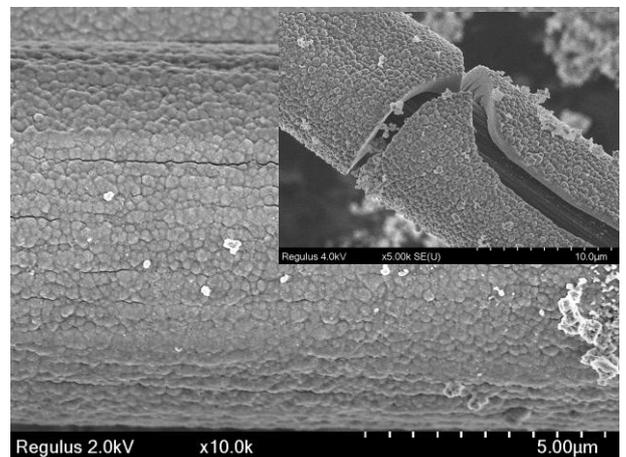
30 с



90 с

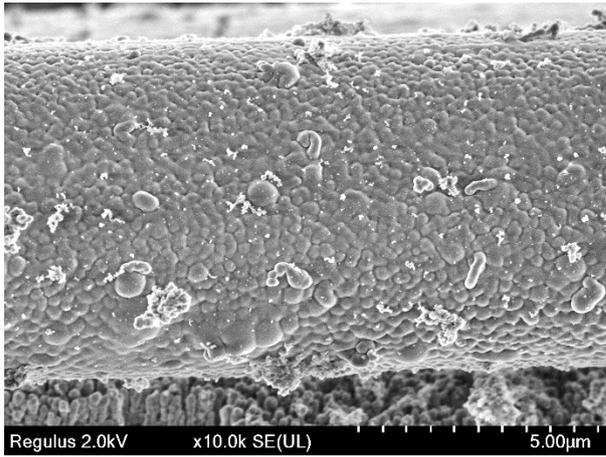


150 с

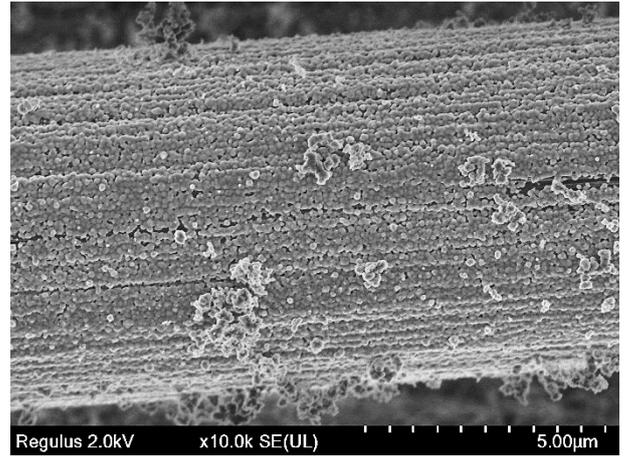


180 с

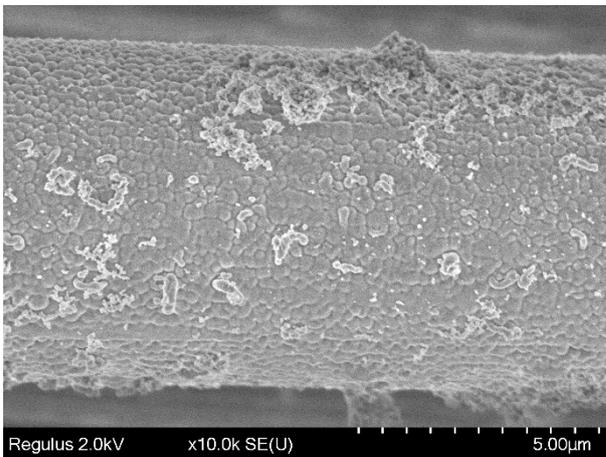
Рисунок 57 – СЭМ-изображение волокон с покрытием SiO_2 , полученным электрохимическим осаждением, при плотности тока $j=7 \text{ mA/cm}^2$ ($\times 10000$)



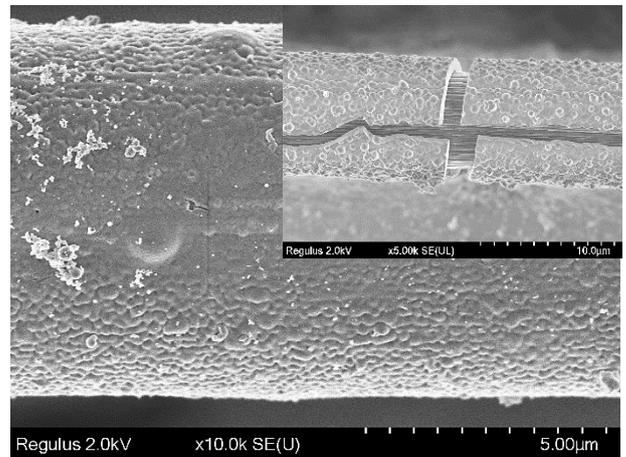
30 с



90 с

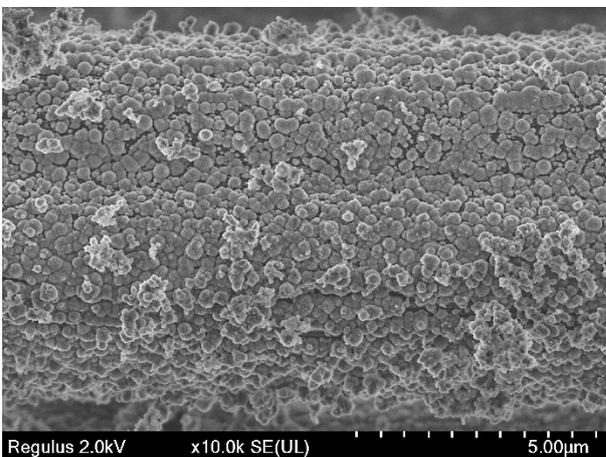


150 с

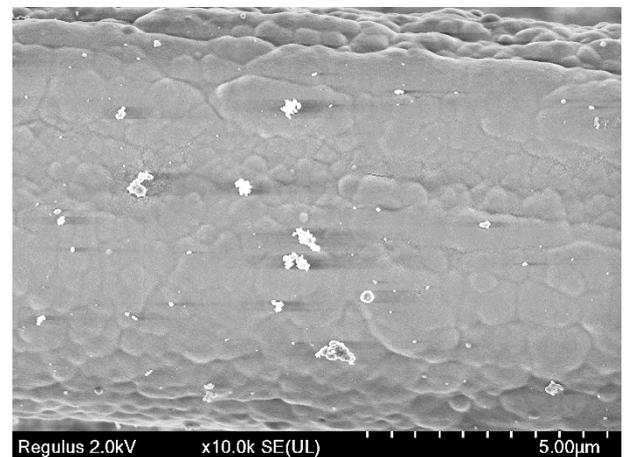


180 с

Рисунок 58 – СЭМ-изображение волокон с покрытием полученным электрохимическим осаждением, при плотности тока $j=14 \text{ mA/cm}^2$ ($\times 10000$)



30 с



90 с

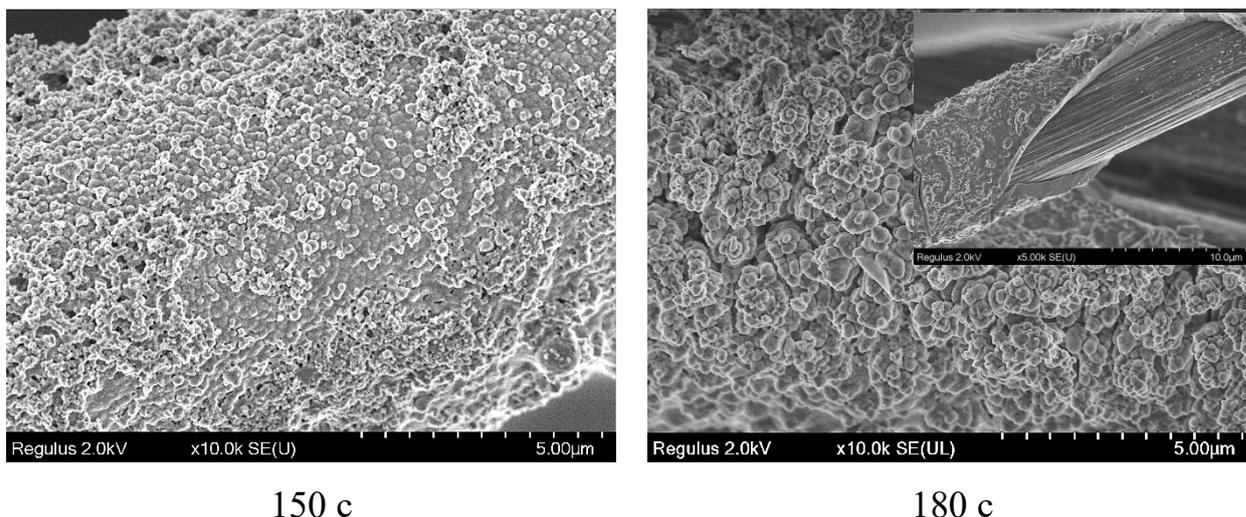


Рисунок 59 – СЭМ-изображение волокон с покрытием полученным электрохимическим осаждением, при плотности тока $j=21 \text{ mA/cm}^2 (\times 10000)$

Данные по сплошности покрытия, рассчитанные точечным методом, показаны в Таблице 8. Можно утверждать, что сплошность покрытий не зависит от продолжительности осаждения, но увеличивается с повышением плотности тока. Из Рисунок 57-59 следует, что при плотности тока 7 mA/cm^2 углеродное волокно активно покрывается коагулированными частицами, а при значении 14 mA/cm^2 происходит процесс образования сплошного покрытия вследствие работы двойного электрического слоя «положительно заряженные коагулированные частицы (анод) – углеродные волокно (катод)». Этот механизм согласуется с результатами, полученными ранее другими авторами [113]. При 180 секунд осаждения сплошность может иметь низкие значения в связи с растрескиванием и отслоением осажденного покрытия.

Химический состав осажденных покрытий не зависит от плотности тока и продолжительности осаждения. Данные по химическому составу покрытий показаны в Таблице 9.

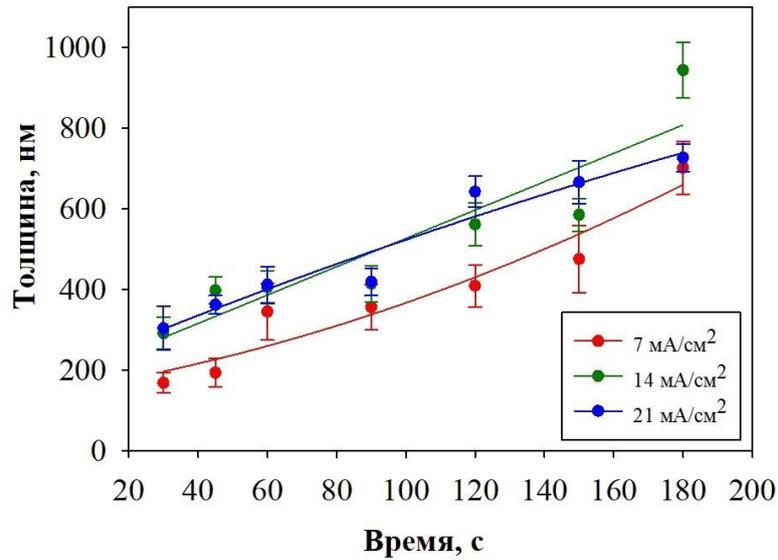
Таблица 8 – Сплошность SiO₂ покрытия

Время, с	Сплошность покрытия, %		
	7 мА/см ²	14 мА/см ²	21 мА/см ²
30	27±5	53±2	57±2
45	20±3	53±4	31±1
60	28±4	57±2	50±63
90	31±3	49±2	56±3
120	45±10	47±4	55±4
150	43±4	40±11	66±6
180	50±9	38±7	54±3

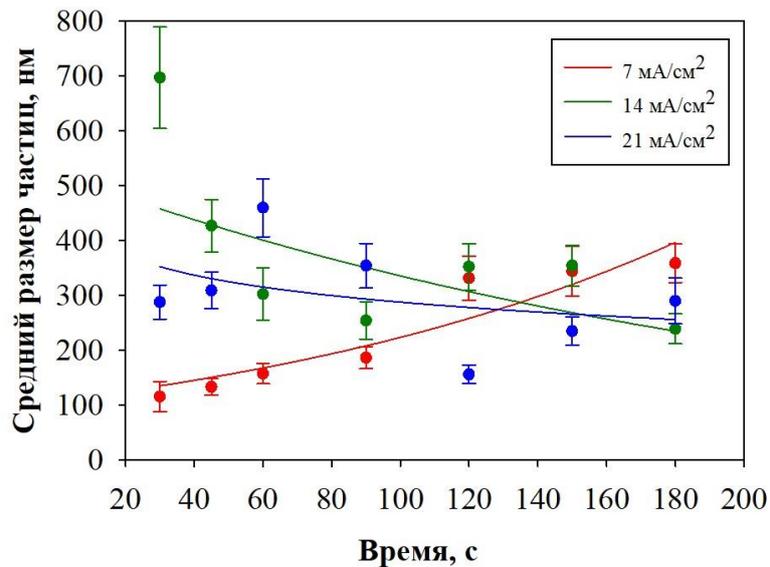
Таблица 9 – Химический состав покрытия

Время, с	Содержание компонентов, %								
	7 мА/см ²			14 мА/см ²			21 мА/см ²		
	О	Si	К	О	Si	К	О	Si	К
30	55±6	41±5	4±1	60±4	30±4	10±1	60±8	33±6	8±2
45	58±3	34±3	7±1	59±6	30±3	11±3	63±4	30±3	7±2
60	63±3	29±2	8±1	63±4	27±2	10±2	60±5	34±3	6±2
90	58±2	33±3	9±1	57±6	23±6	21±10	66±2	30±3	8±3
120	63±2	33±2	5±1	58±10	30±5	13±5	47±2	35±2	18±1
150	63±2	30±3	7±1	54±8	32±5	14±2	55±5	31±3	13±2
180	50±3	31±2	20±2	61±8	28±5	11±3	57±10	32±7	11±3

Зависимости толщины покрытия и среднего размера частиц от времени осаждения и плотности тока показана на Рисунке 60. Толщина осажденных покрытий растет с увеличением времени осаждения и плотности тока. Из представленных зависимостей следует, что при плотности тока 7 мА/см² волокно активно покрывается коагулированными частицами, а в интервале от 7 мА/см² до 14 мА/см² происходит процесс образования сплошного покрытия вследствие работы двойного электрического слоя «положительно заряженные коагулированные частицы (анод) – углеродные волокна (катод)». Толщина покрытия растет с увеличением времени осаждения и плотности тока, причем превышение последней значения 14 мА/см² перестает влиять на толщину покрытия. Максимальная толщина покрытия при проведении экспериментов составила 944 нм при $j=14$ мА/см².



а



б

Рисунок 60 – Зависимость толщины покрытия (а) и среднего размера частиц SiO₂ (б) от времени осаждения и плотности тока

Средний размер частиц при плотности тока 7 мА/см² резко увеличивается при осаждении в течение 120 секунд и составляет 331 нм. При дальнейшем осаждении размер частиц изменяется незначительно, достигая максимального значения 358 нм (при осаждении 180 секунд). Увеличение плотности тока ведет к

уменьшению среднего размера частиц, в связи с коагуляцией осажденных частиц и образованием сплошного слоя покрытия на углеродных волокнах.

Дифрактограмма углеродного волокна с покрытием представлена на Рисунке 61. На рентгенограмме присутствует характерный широкий пик, соответствующий углеродному волокну и SiO_2 -покрытию в аморфном состоянии. Малоинтенсивные пики при 44° и 53° соответствуют углеродному волокну и диоксиду кремния. На дифрактограмме пики карбоната калия не обнаруживались ввиду его низкого содержания в покрытии.

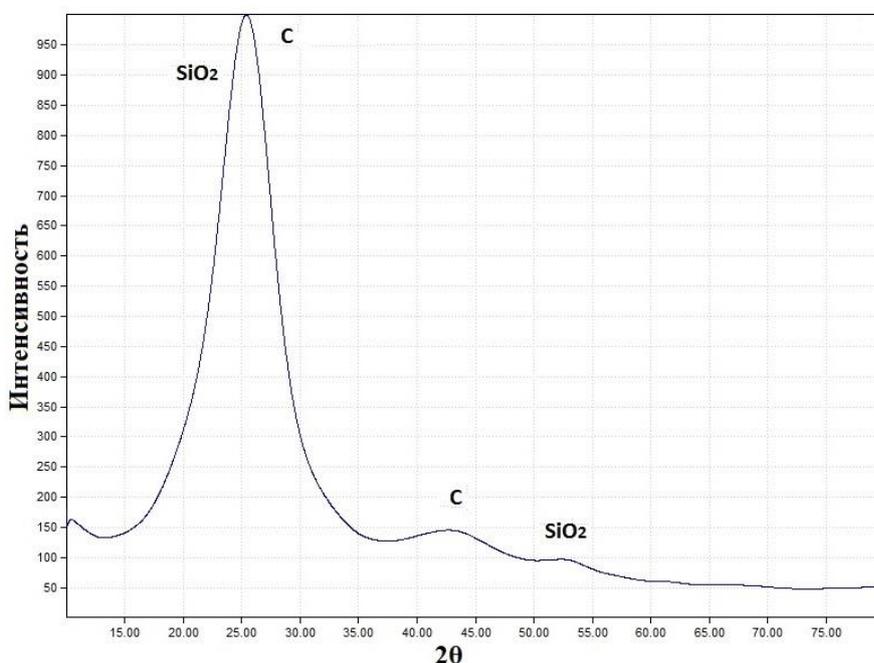


Рисунок 61 – Дифрактограмма углеродного волокна с покрытием SiO_2 после электрохимического осаждения

4.3.2 Термическая стабильность покрытий

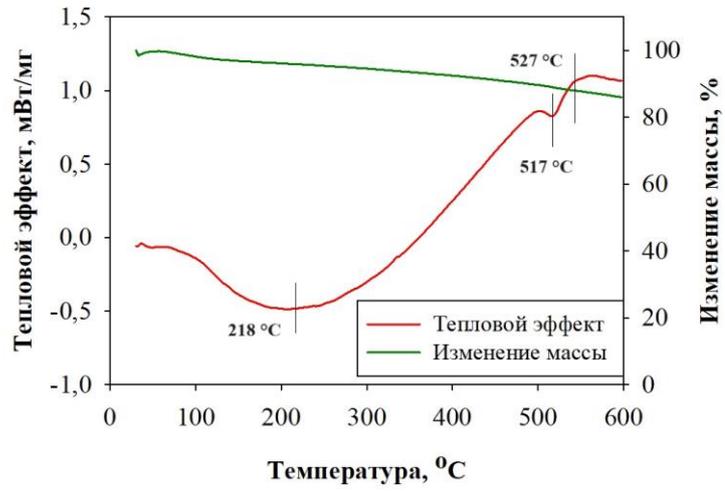
Исследование термостабильности осажденных покрытий в атмосфере аргона в диапазоне $600\text{-}900^\circ\text{C}$ показало, что в процессе нагрева в окислительной среде происходит деградация их структуры с последующим разрушением. На

Рисунке 62 показаны кривые теплового эффекта и изменения массы при нагреве в диапазоне температур 600-900 °С.

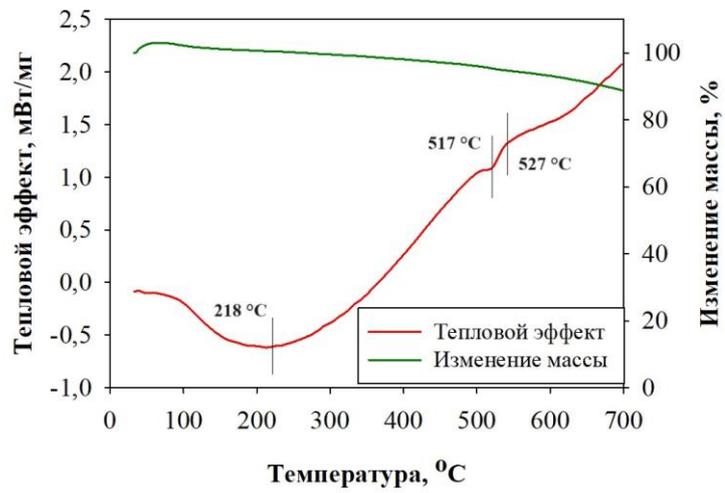
На всем протяжении нагрева происходит непрерывное незначительное уменьшение массы образца вследствие эндотермического испарения термически разлагающихся компонентов покрытия (этокси- и силанольные группы) и полиморфного превращения диоксида кремния с образованием структуры кварца.

На кривой теплового эффекта наблюдаются четыре эндотермических пика и один экзотермический пик. Первый эндотермический пик при температуре 218 °С связан с испарением термически разлагающихся компонентов покрытия, связанных с потерей физически адсорбированной воды. Второй эндотермический пик при температуре 517 °С связан с распадом связанных водородной связью силанольных групп с образованием силоксановых групп [141]. При нагреве при температуре 600-700 °С изменений на поверхности волокна и покрытия не наблюдалось (Рисунок 63).

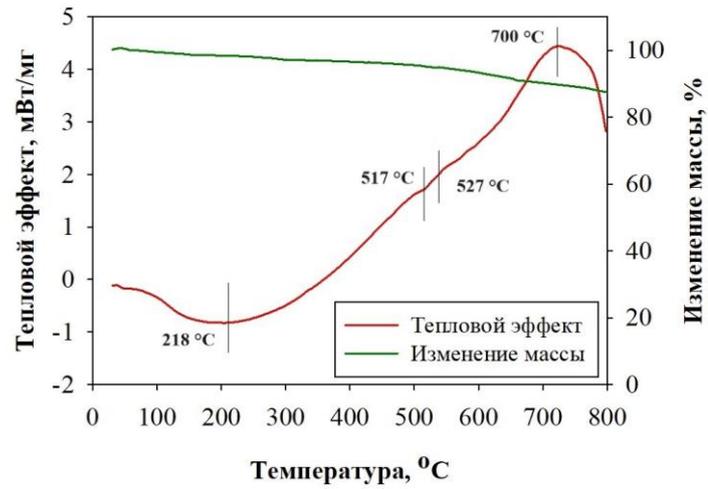
Появление экзотермического пика при температуре 527 °С обусловлено термическим разложением силанольных групп с образованием силоксановых групп, чему сопутствует экзоэффект [142]. В интервале температур 527-696 °С из аморфного диоксида кремния происходит частичное (до 20 %) эндотермическое образование структуры кварца. Дальнейшая активация эндотермического процесса является следствием массопереноса в покрытии с поглощением энергии и оплавления при 850 °С входящего в его состав карбоната калия. В результате под действием сил поверхностного натяжения из расплава на поверхности волокон образуются капли (Рисунок 63 в), в состав которых входят карбонат калия и диоксид кремния. Таким образом, рекомендуемая температура термической обработки покрытия находится в диапазоне 600-850 °С, в котором защитный барьерный слой наиболее стабилен.



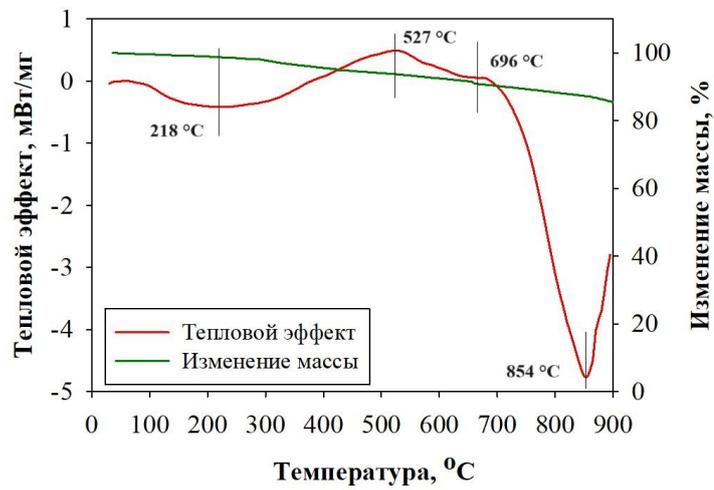
а



б



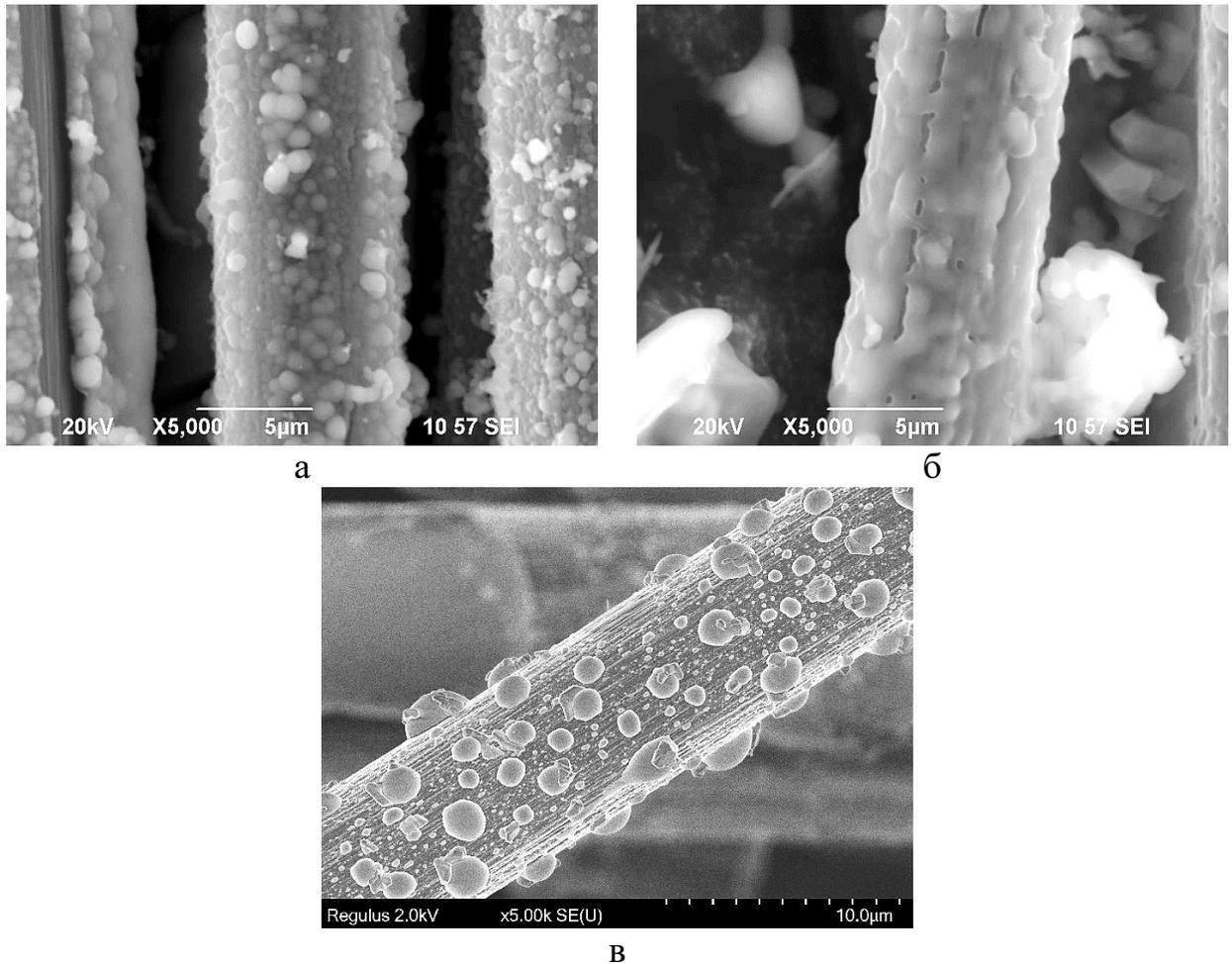
В



Г

а) 600 °С; б) 700 °С; в) 800 °С; г) 900 °С

Рисунок 62 – Тепловой эффект и изменение массы в процессе нагрева покрытий



а) 600 °С; б) 700 °С; в) 900 °С

Рисунок 63 – Поверхность углеродного волокна после нагрева при температуре 900 °С (×5000)

Выводы по четвертой главе

Обработка углеродных волокон способствовала формированию на их поверхности равномерных покрытий. При соотношении $\text{H}_2\text{O} : \text{TЭОС} < 6$ в золь-гель растворе при нанесении покрытия ведет к избытку ТЭОС и EtOH, что способствует образованию слаборазветвленной структуры в растворе и, следовательно, к появлению трещин в покрытии. При $\text{H}_2\text{O} : \text{TЭОС} \geq 6$ на поверхности углеродного волокна формируются бездефектные SiO_2 -покрытия.

Обработка 1,1-дигидропероксициклогексаном обеспечивает формирование на поверхности углеродного волокна однородного оксидного SiO_2 покрытия.

Модификации золя 1,1-дигидропероксициклогексаном в золь-гель растворе формируются необходимые функциональные группы, и в дальнейшем использование метода погружения приводит к образованию сплошного SiO₂-покрытия на волокнах толщиной (200 ± 70) нм при комнатной температуре и (130 ± 30) нм после отжига.

Толщина покрытий, полученных методом электрохимического осаждения, зависит от плотности тока и продолжительности процесса. Химический состав покрытия не зависит от плотности тока и времени осаждения. Структура осажденных покрытий формируется коагулированными частицами, которые образуют сплошное покрытие на волокне.

Изотермическая выдержка углеродных волокон с SiO₂-покрытием показывает, что до температуры 600 °С SiO₂ проявляет барьерный эффект и защищает волокно от деградации структуры. Повышение температуры до 700 °С и 800 °С приводит к резкому ухудшению качества углеродных волокон, но оксидное покрытие значительно замедляет скорость деградации. Нагрев покрытий, полученных методом электрохимического осаждения, показал, что при температуре 850 °С происходит разрушение осажденного слоя. Полученные данные теплового эффекта и изменения массы углеродных волокон с покрытием полностью коррелируют с полученными СЭМ-изображениями.

ГЛАВА 5 ИССЛЕДОВАНИЕ УГЛЕАЛЮМИНИЕВОГО КОМПОЗИТА С SiO₂ ПОКРЫТИЕМ

В данной главе были получены композиты с алюминиевой матрицей, армированной углеродными волокнами. Изучалось взаимодействие барьерного покрытия с алюминиевой матрицей. Были определены механические свойства углеалюминиевого композита.

5.1 Углеалюминиевый композит с SiO₂ покрытием, полученный методом пакетной формовки

В результате проведенных исследований были выбраны оптимальные режимы нанесения SiO₂-покрытий на поверхность углеродного волокна. При соотношении H₂O : ТЭОС 6 формируются однородные сплошные покрытия на углеродных волокнах, что позволяет улучшить механические свойства углеалюминиевого композита. Средняя толщина барьерного SiO₂-покрытия на углеродных волокнах составляет (127±30) нм. На Рисунке 64 показана микроструктура микрошлифа углеалюминиевого композита. Все межволоконное пространство заполнено алюминиевым расплавом без каких-либо литейных дефектов. Областей без пропитки не наблюдалось [143].

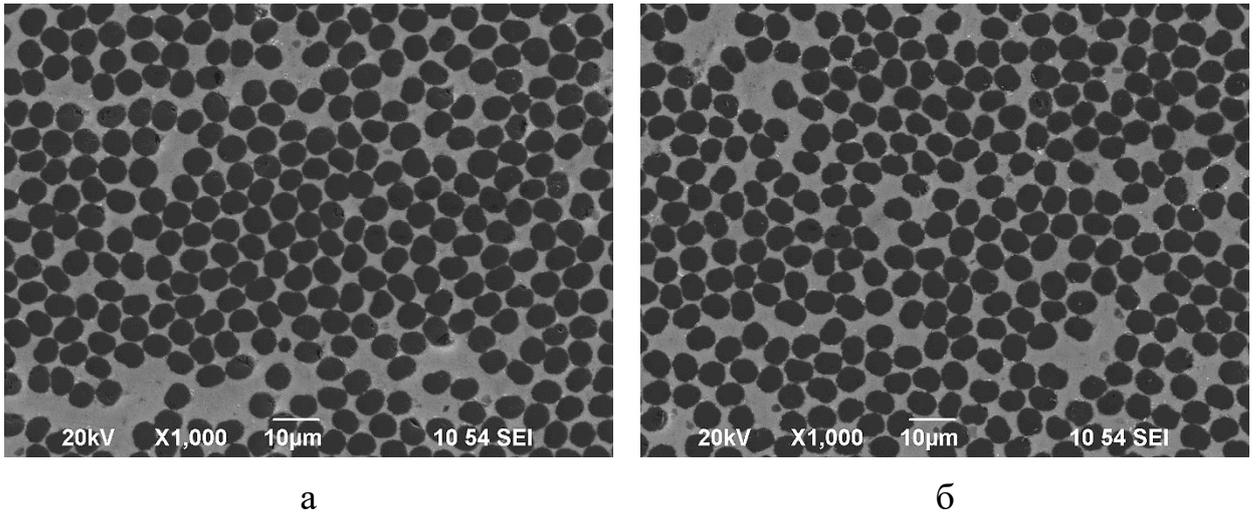
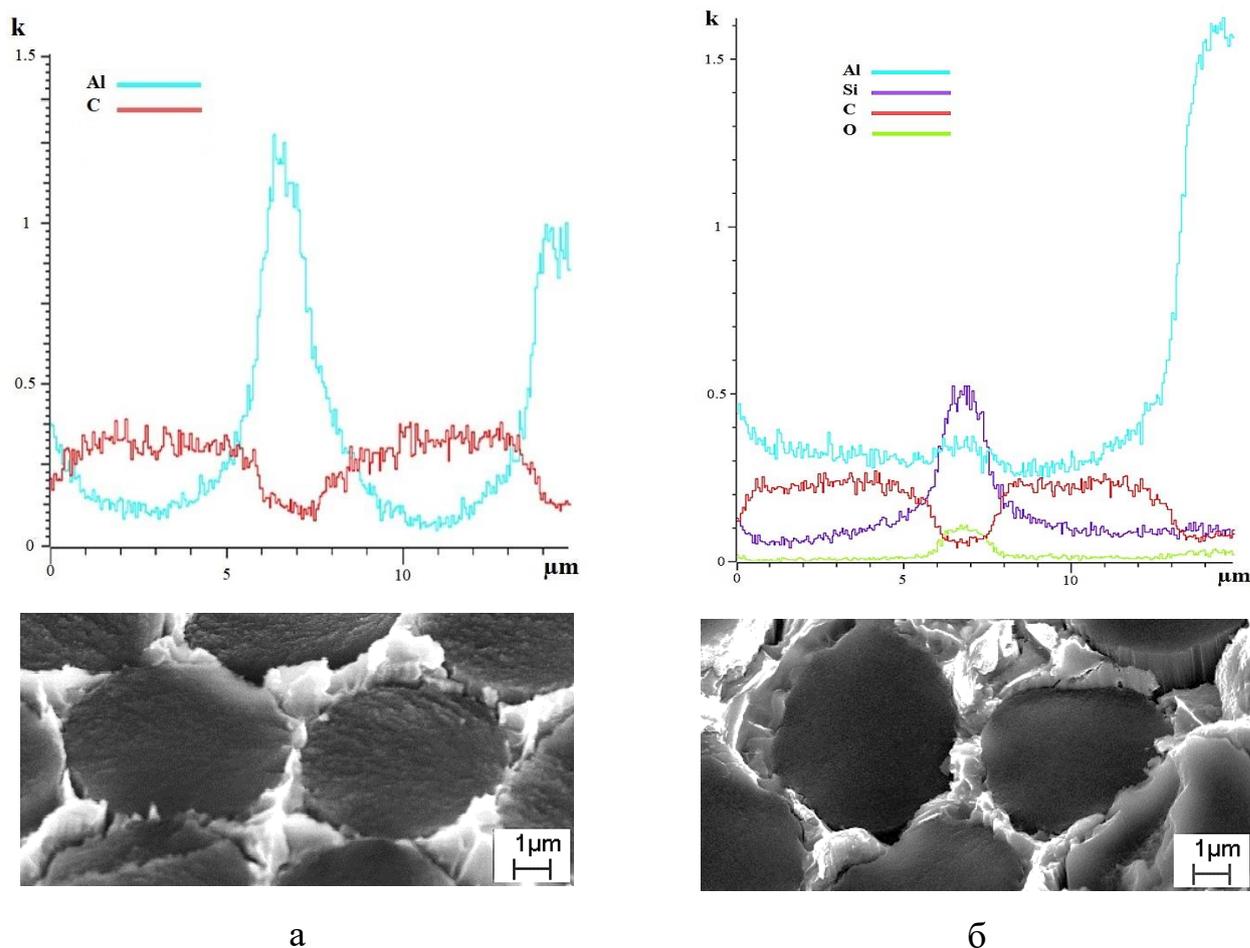


Рисунок 64 – Микроструктура углеалюминиевого композита $\times 1000$

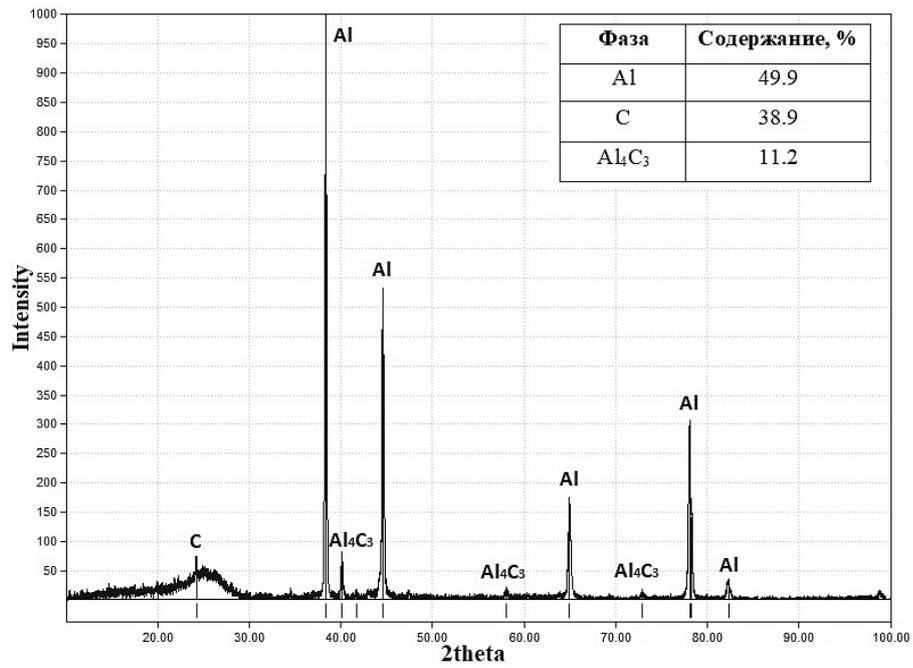
С помощью энергодисперсионного анализа была проведена оценка распределения химических элементов по границе раздела фаз волокно-покрытие-матрица (Рисунок 65) в композите. На границе между волокнами наблюдается рост толщины SiO₂ покрытия.



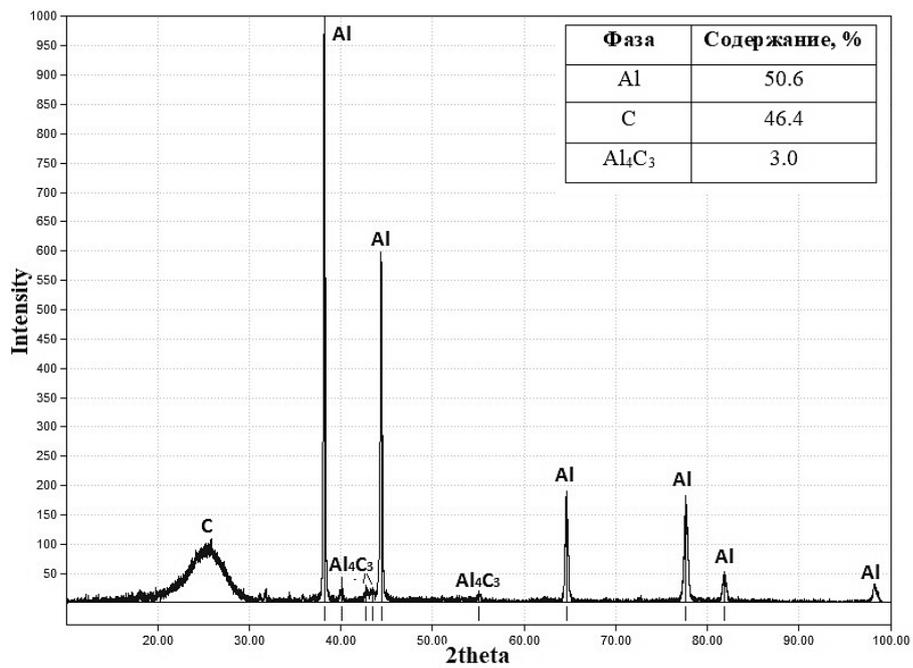
а) без покрытия; б) с SiO₂ покрытием

Рисунок 65 – Распределение химических элементов на границе волокно-покрытие-алюминиевая матрица

Дифрактограмма углеалюминиевого композита показана на Рисунке 66. На дифрактограмме присутствуют интенсивные пики, свойственные для матрицы композита – алюминия при 38°, 44°, 65°, 78° и аморфное гало при 24-25°, соответствующее углеродному волокну. Обнаружены пики при углах 41°, 67°, 74°, которые характерны для фазы Al₄C₃ в композите без покрытия. На рентгенограмме композита с барьерным покрытием наблюдаются менее интенсивные пики карбида алюминия при углах 41° и 67°. Пики SiO₂ покрытия не обнаружены (пики при углах 21° перекрываются с углеродным волокном), что, вероятно, связано с его малой толщиной.



а



б

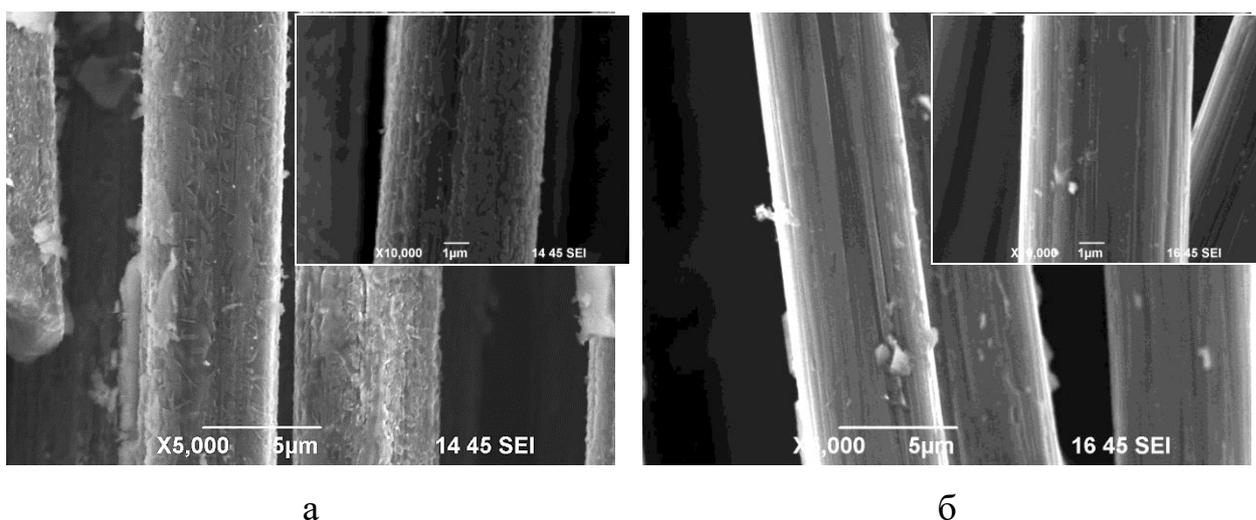
а) без покрытия; б) с SiO₂ покрытием

Рисунок 66 – Дифрактограммы углеалюминиевого композита

Количество фаз в композитах рассчитывали с помощью метода Ритвельда. В композите без покрытия содержание Al₄C₃ составляет 11,2%, что

свидетельствует о химическом взаимодействии волокна и алюминиевой матрицы. После нанесения барьерного покрытия на поверхность углеродных волокон количество Al_4C_3 уменьшается до 3%.

На Рисунке 67 показаны углеродные волокна, извлеченные из углеалюминиевого композита. Поверхность волокон без оксидного покрытия (Рисунок 67 а) подверглась деградации в результате химического взаимодействия матрицы и волокна. На поверхности волокна наблюдается узорчатый рельеф, что свидетельствует об образовании Al_4C_3 . Толщина волокна изменяется незначительно. На покрытых волокнах (Рисунок 67 б) деградации не наблюдается, на поверхности заметны частицы оксида кремния. В целом поверхность волокна соответствует исходному состоянию (Рисунок 20).



а) без покрытия; б) с SiO_2 -покрытием

Рисунок 67 – Поверхность извлеченных углеродных волокон из углеалюминиевого композита

5.2 Механические свойства углеалюминиевых композитов

Проведение механических испытаний на трехточечный изгиб позволяет установить влияние покрытия, полученных золь-гель методом на углеродных

волокнах, на характер взаимодействия компонентов и конечные прочностные свойства углеалюминиевого композита.

На Рисунке 68 показаны диаграммы при трехточечном изгибе и график прочности образцов. В результате испытаний средняя прочность углеалюминиевых композитов при трехточечном изгибе составила 350 и 520 МПа для образцов без покрытия и с SiO₂ покрытиями соответственно.

Фрактографический анализ показал корреляцию между типом поверхности разрушения образцов и их прочностью: чем более развит рельеф поверхности разрушения, тем большей прочностью обладает материал. Такая закономерность характерна для большинства композитов, что объясняется различной силой связи между углеродным волокном и алюминиевой матрицей [144-150].

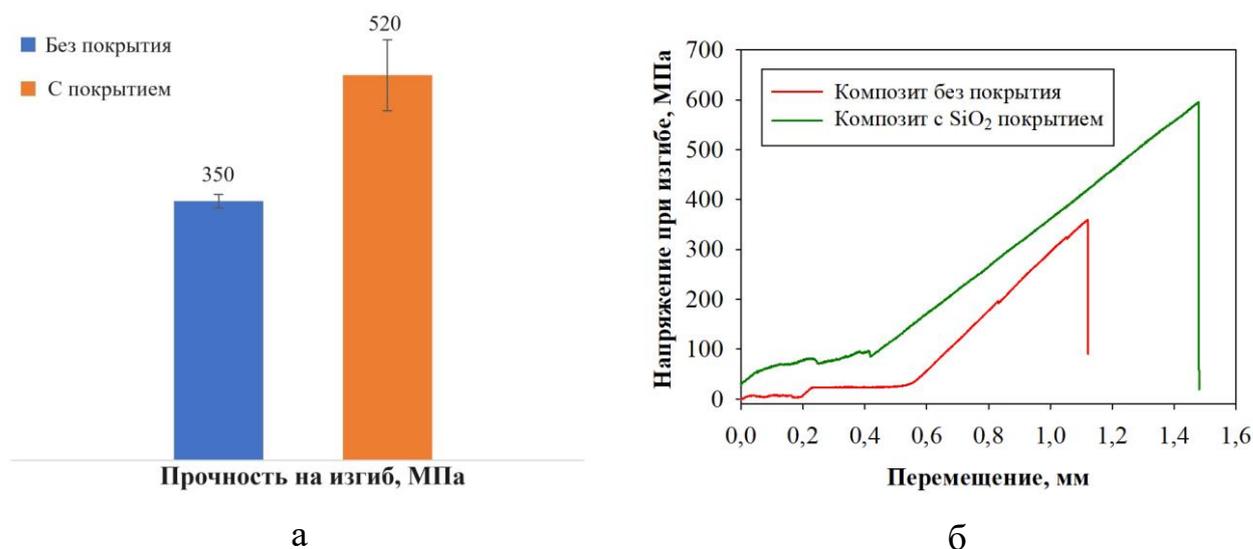
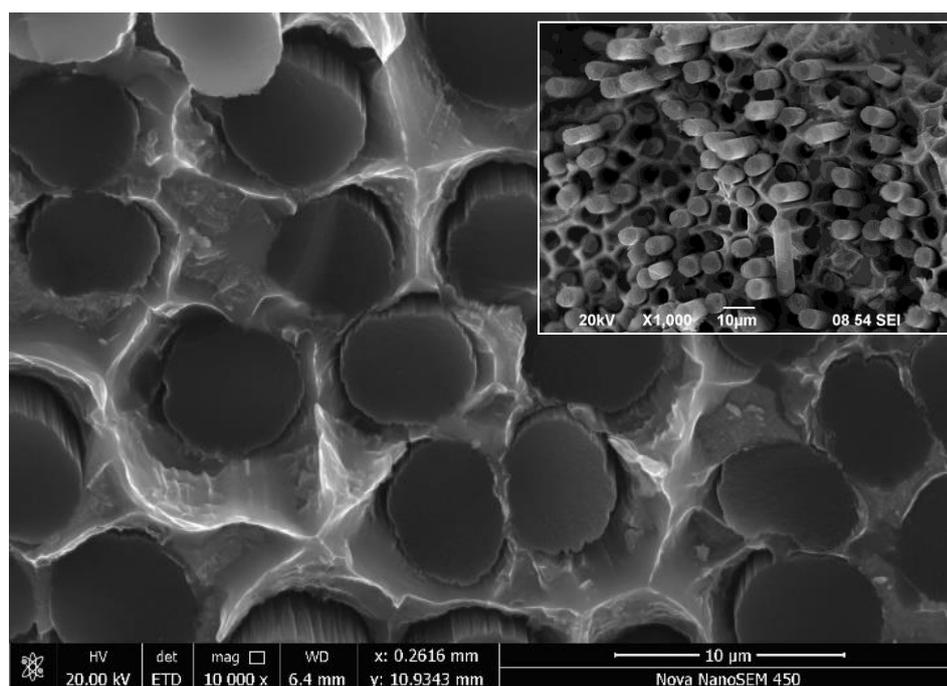


Рисунок 68 – Средняя прочность (а) и диаграмма нагружения (б) при трехточечном изгибе образцов композитов

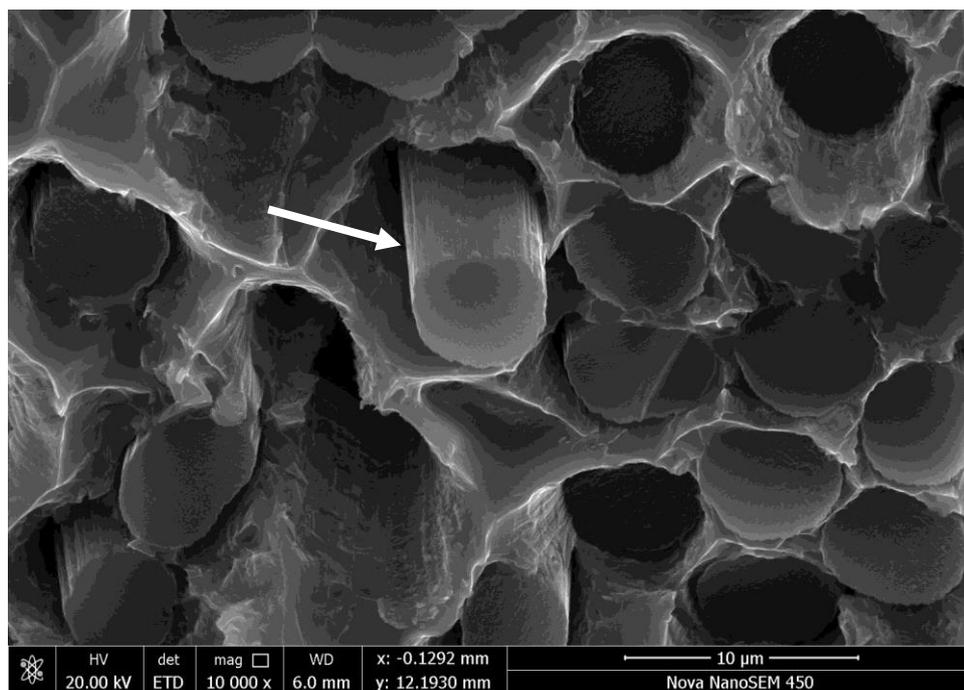
На Рисунке 69 показаны СЭМ-изображения образцов после испытаний на трехточечный изгиб. В случае композита с волокнами без покрытия излом имеет вид плоского скола, то есть разрушение носит хрупкий характер, что свидетельствует о протекании химических реакций на границе «матрица – волокно» (Рисунок 69 а). На поверхности разрушения не наблюдаются рельеф и

выступы. Хрупкий вид изломов соответствует низкой прочности композитов в результате высокой адгезии между волокном и матрицей из-за образовавшихся карбидов алюминия. Кристаллы Al_4C_3 растут преимущественно на поверхности волокна и находятся в прямом контакте с матрицей. Показатели прочности коррелируют с характером поверхности излома, указывающими на меньшую прочность межфазной связи.

Композит, армированный волокнами с SiO_2 -покрытием, обладает более развитой поверхностью разрушения (Рисунок 69 б), на которой видны отдельно выступающие волокна (обозначен стрелкой), что свидетельствует о высоком сопротивлении разрушению такой структуры без деструкции поверхности волокон и образования хрупких карбидов.



a



б

а) без покрытия; б) с SiO₂-покрытием

Рисунок 69 – Поверхности разрушения образцов углеалюминиевых композитов с ВОЛОКНОМ

Средняя прочность такого композита в 1,5 раза выше, чем у композита с непокрытыми волокнами. Это свидетельствует о том, что барьерное покрытие препятствует образованию карбида алюминия и деградации поверхности углеродного волокна. Это подтверждают результаты проведенного рентгенофазового анализа.

На Рисунке 70 представлен фрагмент поверхности разрушения, где показана граница оксидного покрытия на углеродном волокне. Большая часть покрытия SiO₂ остается на поверхности волокна, а в участках, где сплошность покрытия нарушена, вероятнее всего, происходит взаимодействие алюминиевой матрицы и волокна.

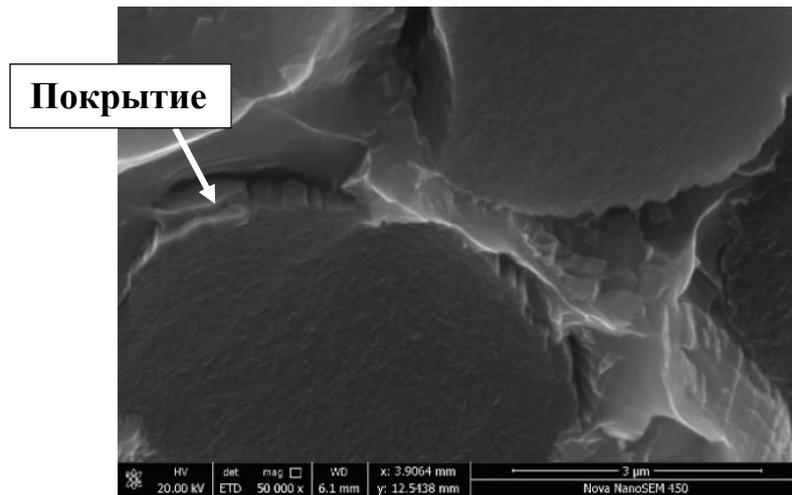
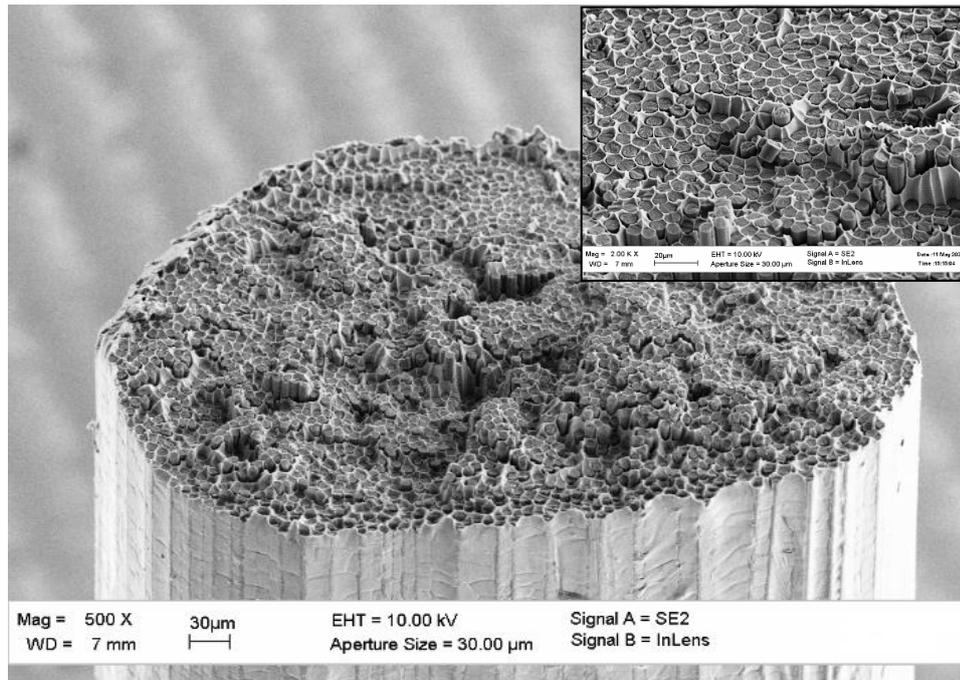


Рисунок 70 – Граница оксидного покрытия на углеродном волокне

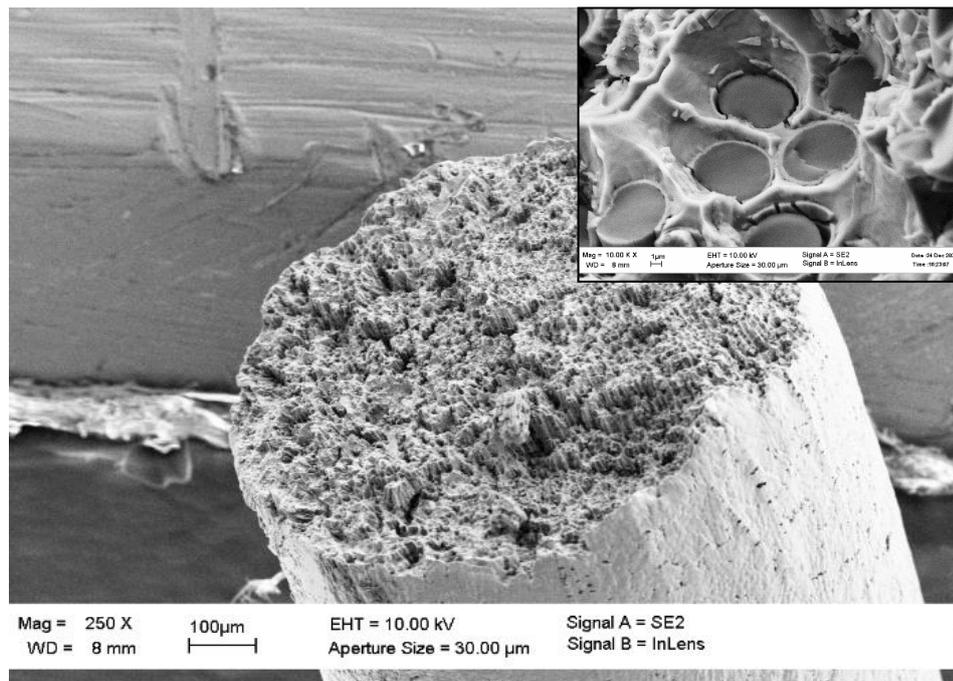
Таким образом, установлено, что барьерное покрытие на основе оксида кремния позволяет повысить прочность композита при трехточечном изгибе в 1,5 раза.

5.3 Углеалюминиевая проволока

Методом протягивания волокна из расплава алюминия получены образцы углеалюминиевой композитной проволоки с осажденным покрытием SiO_2 электрохимическим способом. Средняя толщина осажденного покрытия составляет (255 ± 45) нм. Поверхность разрушения образцов после механических испытаний показана на Рисунке 71. Диаграммы при трехточечном изгибе углеалюминиевой проволоки представлены на Рисунке 72. Прочность проволоки (волокно с покрытием) при трехточечном изгибе составила (1010 ± 83) МПа, прочность аналогичной проволоки (волокно без покрытия) – (550 ± 26) МПа.



a



б

а) без покрытия; б) с SiO₂-покрытием

Рисунок 71 – Поверхности разрушения образцов углеалюминиевых композитов с ВОЛОКНОМ

Анализ поверхности изломов образцов проволоки после механических испытаний выявил, что в случае армирования углеродными волокнами без покрытия изломы имеют плоскую поверхность, характерную для хрупкого разрушения. В изломе отдельно выступающие волокна не обнаруживаются, что свидетельствует об отсутствии высокого сопротивления непокрытых волокон деформации. В случае армирования проволоки углеродными волокнами с барьерным покрытием излом имеет развитый рельеф, что указывает на высокий уровень диссипации энергии в области трещин. Предел прочности такого композита в среднем в два раза выше по сравнению с композитом без барьерного покрытия на волокнах. На поверхности излома композита четко просматривается SiO_2 -покрытие вокруг углеродного волокна. В процессе получения композита покрытие не разрушается, и карбид алюминия практически не образуется.

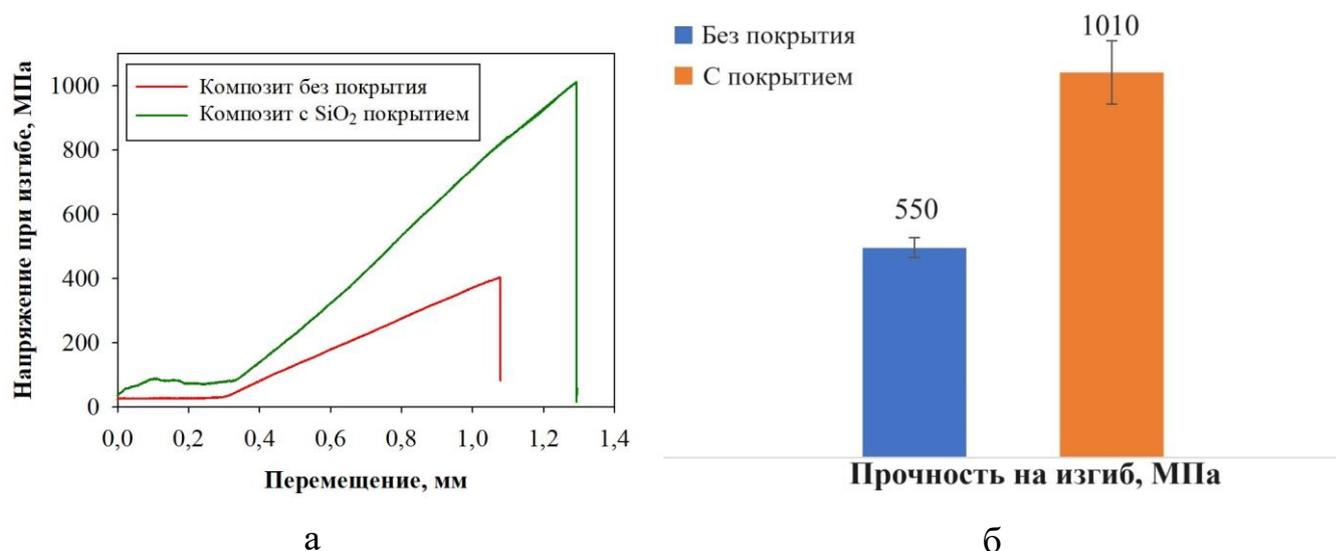


Рисунок 72 – Диаграмма (а) и средняя прочность (б) при трехточечном изгибе КОМПОЗИТОВ

На Рисунке 73 показан фрагмент поверхности разрушения, где видна граница оксидного покрытия на углеродном волокне.

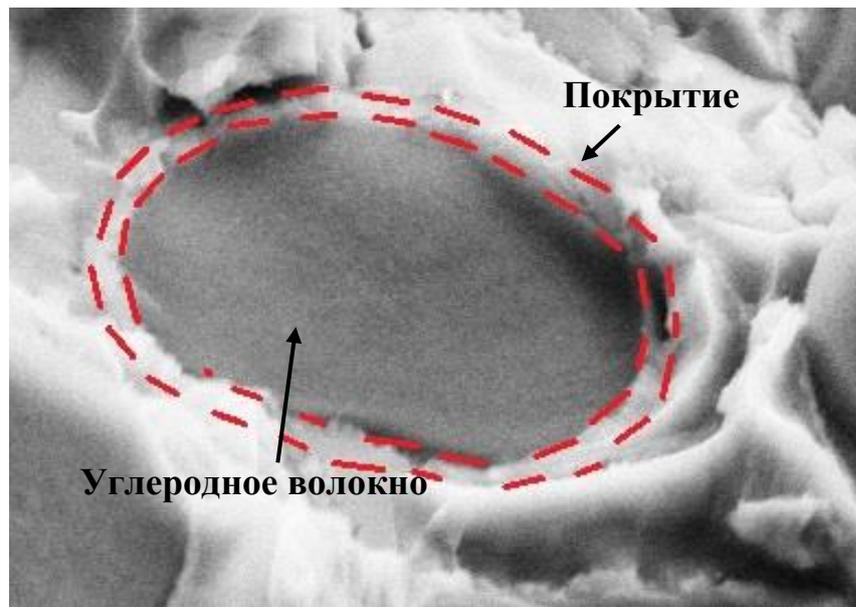


Рисунок 73 - Поверхности углеалюминиевого композита с SiO_2 покрытием

Покрытия, полученные методом электрохимического осаждения, позволяют получить более равномерные и сплошные покрытия на поверхности углеродных волокон.

Выводы по пятой главе

Таким образом, SiO_2 -покрытия успешно апробированы в агрессивных условиях воздействия расплава алюминия при повышенной температуре в ходе изготовления углеалюминиевых композитов. Установлено, что барьерное покрытие на поверхности углеродных волокон позволяет существенно повысить прочность композита на изгиб. Положительные результаты применения SiO_2 -покрытий в композитах открывают возможность для дополнительных исследований, которые позволят получить более качественные покрытия и, тем самым повысить механические свойства всего композиционного материала.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

1 Обработка поверхности углеродного волокна азотной кислотой, 1,1-дигидропероксициклогексаном и смесью кислот (HNO_3 и H_2SO_4) приводит к появлению на ИК-спектрах полос, характерных для карбоксильных и кетонных функциональных групп. Обработка смесью кислот не вызвала образования на волокне серосодержащих функциональных групп. При низких концентрациях азотной кислоты в ИК-спектре появляются малоинтенсивные полосы поглощения карбоксильной и кетонной групп. Температура обработки азотной кислотой влияет на морфологию поверхности углеродных волокон. Обработка 1,1-дигидропероксициклогексаном приводит к формированию на поверхности волокна карбоксильных групп. По данным ИК-спектров оптимальное время обработки составляет 2 ч (при 100% HNO_3).

2 Выявлено влияние параметров золь-гель раствора на получение однородных и сплошных покрытий на поверхности волокон. При молярном соотношении «вода : тетраэтоксисилан» < 6 происходит частичный гидролиз, а кинематическая вязкость раствора практически не изменяется. Более высокие молярные соотношения способствуют ускорению процесса гелеобразования в связи с полным протеканием реакции «гидролиз – поликонденсация», что, соответственно, сопровождается увеличением вязкости раствора. Установлено, что оптимальная кинематическая вязкость раствора для нанесения покрытия методом погружения составляет 3,6-3,7 $\text{мм}^2/\text{с}$. При молярном соотношении «вода : тетраэтоксисилан» > 6 на углеродных волокнах образуется однородное сплошное покрытие с максимальной толщиной около 250 нм.

3 Модифицирование золь-гель раствора 1,1-дигидропероксициклогексаном способствовало формированию однородных сплошных покрытий на поверхности углеродных волокон. Отжиг покрытых волокон приводит к уменьшению толщины покрытия в среднем до 130 нм. Предварительная окислительная обработка поверхности волокон 1,1-дигидропероксициклогексаном вызывает образование тонкого сплошного покрытия.

4 Толщина покрытий, полученных методом электрохимического осаждения, зависит от плотности тока и продолжительности процесса. Структура покрытий образована коагулировавшими частицами. С изменением времени осаждения средний размер частиц возрастает от 230 до 375 нм. Установлено, что химический состав SiO_2 -покрытия не зависит от плотности тока и времени осаждения. Максимальная толщина покрытия при проведении экспериментов составила 944 нм (при плотности тока 14 mA/cm^2).

5 Показано, что на воздухе в диапазоне температур $500\text{-}700 \text{ }^\circ\text{C}$ барьерные покрытия замедляют деградацию структуры поверхности углеродного волокна. По данным СЭМ-микроскопии, SiO_2 -покрытие, полученное различными методами, до $700 \text{ }^\circ\text{C}$ эффективно защищает углеродное волокно от деградации. Вне зависимости от метода получения покрытия, в процессе нагрева при температуре выше $700 \text{ }^\circ\text{C}$ происходит его оплавление и разрушение.

6 Определены режимы получения углеалюминиевых композитов, исследована их структура и свойства. Механическими испытаниями на трехточечный изгиб установлено, что прочность образцов с SiO_2 -покрытием почти в два раза выше (предел прочности – 1010 МПа), чем образцов без покрытия. Выявлена корреляция между видом поверхности разрушения композитов и их прочностью. Отметим, что достигнутый уровень прочности углеалюминиевых композитов показывает перспективность использования золь-гель технологии для упрочнения композитов с альтернативными металлическими матрицами.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1 Park, S. - J. Carbon Fibers / S. - J. Park // Springer Series in Materials Science 210. – Springer Science + Business Media Dordrecht, 2015. – 330 p. DOI:10.1007/978-94-017-9478-7_2 2015.

2 Bai, Y. Electrospun preparation of microporous carbon ultrafine fibers with tuned diameter, pore structure and hydrophobicity from phenolic resin / Y. Bai, Z.H. Huang, F. Kang // Carbon. – 2014. – V. 66. – P. 705-712. DOI: 10.1016/j.carbon.2013.09.074.

3 Shirvanimoghaddam, K. Carbon fiber reinforced metal matrix composites: Fabrication processes and properties / K. Shirvanimoghaddam, S. U. Hamim, M. K. Akbari, S. M. Fakhrhoseini, H. Khayyam, A. H. Pakseresht, E. Ghasali, M. Zabet, K. S. Munir, S. Jia, J. P. Davim, M. Naebe // Composites Part A.– 2017. – V. 92. – P. 70-96. DOI: 10.1016/j.compositesa.2016.10.032.

4 Khayyam, H. Dynamic prediction models and optimization of polyacrylonitrile (PAN) stabilization processes for production of carbon fiber / H. Khayyam, M. Naebe, O. Zabihi, R. Zamani, S. Atkiss, B. Fox // IEEE Trans. Ind. Inf. – 2015. – V.11. – P. 887-896. DOI: 10.1109/TII.2015.2434329.

5 Badii, K. Chemical structure-based prediction of PAN and oxidized PAN fiber density through a non-linear mathematical model / K. Badii, J.S. Church, G. Golkarnarenji, M. Naebe, H. Khayyam // Polym. Degrad. Stab. – 2016. – V. 131. – P. 53-61. DOI: 10.1016/j.polymdegradstab.2016.06.019.

6 Khayyam, H. Stochastic optimization models for energy management in carbonization process of carbon fiber production / H. Khayyam, M. Naebe, A. Bab-Nadiashar, F. Jamshidi, Q. Li, S. Atkiss, D. Buckmaster, B. Fox // Appl. Energ. – 2015. – V. 158. – P. 643-655. DOI: 10.1016/j.apenergy.2015.08.008.

7 Мелешко, А. И., Углерод, углеродные волокна, углеродные композиты / А. И. Мелешко, С. П. Половников. – М.: «САЙНС-ПРЕСС», 2007. – 192 с.

8 Варшавский, В. Я. Углеродные волокна / В. Я. Варшавский. – изд. 2-е. – М.: Варшавский, 2007. – 500 с.

9 Васильев, В. В. Композиционные материалы: справочник / В. В. Васильев, В. Д. Протасов, В. В. Болотин и др. – М.: Машиностроение, 1990. – 512 с.

10 Первушин, Ю. С. Основы механики, проектирования и технологии изготовления изделий из слоистых композиционных материалов: учеб. пособие / Ю. С. Первушин, В. С. Жернаков. – Уфимск. гос. авиац. техн. ун-т. – Уфа, 2008. – 303 с.

11 Иванова, В. С. Упрочнение металлов волокнами / В. С. Иванова, И. М. Копьев, Л. Р. Ботвина, Т. Д. Шермергор. – М.: Издательство «Наука», 1973. – 209 с.

12 Милейко, С. Т. Кривая сжатия волокнистого композита / С. Т. Милейко, А. А. Хвостунков // Прикладная механика и техническая физика. – 1971.– №4. – С. 155-160.

13 Ramos-Masana, A. Evaluation of DC-MS and HiPIMS TiB₂ and TaN Coatings as Diffusion Barriers against Molten Aluminum: An Insight into the Wetting Mechanism / A. Ramos-Masana, C. Colominas // Surf. Coat. Technol. – 2019. – V. 375. – P. 171-181. DOI: 10.1016/j.surfcoat.2019.06.031.

14 Sarina, B. A. O. Wetting of Pure Aluminium on Graphite, SiC and Al₂O₃ in Aluminium Filtration / B. A. O. Sarina, T. Kai, A. Kvithyld, T. Engh, M. Tangstad // Trans. Nonferr. Met. Soc. China. – 2012. – V.22. – P. 1930-1938. DOI: 10.1016/S1003-6326(11)61410-6.

15 Bhujanga, D. P. Processing and Evaluation of Mechanical Properties and Dry Sliding Wear Behavior of AA6061-B₄C Composites / D. P. Bhujanga, H. R. Manohara // Mater. Today Proc. – 2018. – V. 5. – P. 19773-19782. DOI: 10.1016/j.matpr.2018.06.340.

16 Eustathopoulos, N. The wetting of carbon by aluminium and aluminium alloys / N. Eustathopoulos, J. C. Joud, P. Desre // J. Mater. Sci. – 1974. – V.9. – P. 1233-1242. DOI: 10.1007/bf00551836.

17 Kennedy, J. L. Rapid, energy-efficient synthesis of the layered carbide, Al₄C₃ / J. L. Kennedy, T. D. Drysdale, D. H. Gregory // Green Chem. – 2015. – V.17. – P. 285-290. DOI: 10.1039/C4GC01277A.

18 Bouix, J. Physico-chemistry of interfaces in inorganic matrix composites / J. Bouix, M.P. Berthet, F. Bosselet, R. Favre, M. Peronnet, O. Rapaud, J.C. Viala, C. Vincent, H. Vincent // *Compos. Sci. Technol.* – 2001. – V. 61. – P. 355-362. DOI: 10.1016/S0266-3538(00)00107-X.

19 Mizoguchi, I. Influence of high temperature holding on tensile strength of pitch-based carbon fiber reinforced Al-Mg alloy composites fabricated by ultrasonic infiltration method / I. Mizoguchi, S. Yamaguchi, S. Yachi, M. Yoshida // *J. of Japan Inst. of Light Met.* – 2010. – N. 8 (60). – P. 396-402. DOI: 10.2464/jilm.60.396.

20 Zhang, Y. Comparative study on the interface and mechanical properties of T700/Al and M40/Al composites / Y. Zhang, G. Wu // *Rare Met.* – 2010. – N. 1 (29). – P. 102-107. DOI: 10.1007/S12598-010-0018-2.

21 De Sanctis, M. On the formation of interfacial carbides in a carbon fibre-reinforced aluminium composite / M. De Sanctis, S. Pelletier, Y. Bienvenu // *Carbon.* – 1994. – N. 5 (32). – P. 925-930. DOI: 10.1016/0008-6223(94)90050-7.

22 Костиков, В. И. Композиционные материалы на основе алюминиевых сплавов, армированных углеродным волокнами / В. И. Костиков, А. Н. Варенков. – М.: «Интермет Инжиниринг», 2000. – 445 с.

23 Чернышова, Т. А. Взаимодействие металлических расплавов с армирующими наполнителями / Т. А. Чернышова, Л. И. Кобелева, П. Шебо, А. В. Панфилов. – М.: Наука, 1993. – 272 с.

24 Gude, M. Textile reinforced carbon fibre - aluminium matrix composites for lightweight applications / M. Gude, A. Boczowska. – Cracow: Foundry Research Institute, 2014. – P. 235.

25 Hufenbach, W. Development of textile-reinforced carbon fibre aluminium composites manufactured with gas pressure infiltration methods / W. Hufenbach, M. Gude, A. Czulak, J. Ślężiona, A. Dolata-Grosz, M. Dyzia // *Journal of Achievements in Materials and Manufacturing Engineering.* – 2009. – V.35. – P. 177-183.

26 Matsunaga, T. Infiltration mechanism of molten aluminum alloys into bundle of carbon fibers using ultrasonic infiltration method / T. Matsunaga, K. Ogata,

T. Hatayama, K. Shinozaki, M. Yoshida // Journal of Japan Institute of Light Metals. – 2006. – №4 (56). – P. 226-232.

27 Matsunaga, T. Fabrication of continuous carbon fiber-reinforced aluminum–magnesium alloy composite wires using ultrasonic infiltration method / T. Matsunaga, K. Matsuda, T. Hatayama, K. Shinozaki, M. Yoshida // Composites: Part A. – 2007. – V.38. – P. 1902-1911. DOI: 0.1016/j.compositesa.2007.03.007.

28 Matsunaga, T. Development in manufacturing of carbon fibers reinforced aluminum preform wires using ultrasonic infiltration method / T. Matsunaga, K. Matsuda, T. Hatayama, K. Shinozaki, S. Amanuma, P. Jin, M. Yoshida // Journal of Japan Institute of Light Metals. – 2006. – V.1(56). – P. 28-33. DOI: 10.2464/jilm.56.28.

29 Tzanakis, I. In situ observation and analysis of ultrasonic capillary effect in molten aluminium / I. Tzanakis, W. W. Xu, D. G. Eskin, P. D. Lee, N. Kotsovinos // Ultrasonics Sonochemistry. – 2015. – V. 27. – P. 72-80. DOI: 10.1016/j.ultsonch.2015.04.029.

30 Тучинский, Л. И. Композиционные материалы, получаемые методом пропитки / Л. И. Тучинский. – М.: Металлургия, 1986. – 208 с.

31 Портной К. И. Структура и свойства композиционных материалов / К. И. Портной, С. Е. Салибеков, И. Л. Светлов, В. М. Чубаров. – М.: Машиностроение, 1979. – 255 с.

32 Сидорина, А. И. Модификация поверхности углеродных армирующих наполнителей для полимерных композиционных материалов электрохимической обработкой (обзор) / А. И. Сидорина // Труды ВИАМ. – 2022. – №4 (110). – С. 61-74. DOI:10.18577/2307-6046-2022-0-4-61-74.

33 Tiwari, S. Surface Treatment of Carbon Fibers - A Review / S. Tiwari, J. Bijwe // Proced. Technol. – 2014. – V.14. – P.505-512. DOI: 10.1016/j.protcy.2014.08.064.

34 Sellitti, C. Surface characterization of graphitized CFs by attenuated total reflection fourier transform infrared spectroscopy / C. Sellitti, J. L. Koenig, H. Ishida // Carbon. – 1990. – V.28. – P. 221-228. DOI: 10.1016/0008-6223(90)90116-G.

35 Wu, Z. Nitric acid oxidation of CFs and the effects of subsequent treatment in refluxing aqueous NaOH / Z. Wu, Jr C. U. Pittman, S. D. Gardner // *Carbon*. – 1999. – V. 33. – P. 597-605. DOI: 10.1016/0008-6223(95)00145-4.

36 Tran, M.Q. CFs reinforced poly(vinylidene fluoride): Impact of matrix modification on fiber/polymer adhesion / M. Q. Tran, K. C. Ho, G. Kalinka, S. P. Shaffer, A. Bismarck // *Compos. Sci. Technol.* – 2008. – V. 68. – P. 1766-1776. DOI: 10.1016/j.compscitech.2008.02.021.

37 Rand, B. Surface characteristics of CFs from PAN / B. Rand, R. Robinson // *Carbon*. – 1977. – V. 15. – P. 257-263. DOI: 10.1016/0008-6223(77)90011-2.

38 Jang, J. The effect of surface treatment on the performance improvement of CFs/polybenzoxazine composites / J. Jang, H. Yang // *J. Mater. Sci.* – 2000. – V.35. – P. 2297-2303. DOI: 10.1023/A:1004791313979.

39 Zhang, X. Effects of CFs surface treatment on the tribological properties of 2D woven carbon fabric/polyimide composites / X. Zhang, X. Pei, Q. Jia, Q. Wang // *Appl. Phys. A*. – 2009. – V.95. – P. 793-799. DOI: 10.1007/s00339-009-5073-x.

40 Li, J. The effect of surface modification with nitric acid on the mechanical and tribological properties of CFs-reinforced thermoplastic polyimide composite / J. Li // *Surf. Interface Anal.* – 2009. – V.41. – P. 759-763. DOI: 10.1002/sia.3089.

41 Zhang, X. R. The effect of fiber oxidation on the friction and wear behaviors of short-cut CFs/polyimide composites / X. R. Zhang, X. Q. Pei, Q. H. Wang // *Express Polym. Lett.* – 2007. – V. 1 (5). – P. 318-325. DOI: 10.3144/expresspolymlett.2007.45.

42 Morgan, P. Carbon fibers and their composites / Morgan P. – Boca Raton: Taylor & Francis, 2005. – 1153 p. DOI: 10.1201/9781420028744.

43 Hee, H. S Evaluation of fiber surface treatment on the interfacial behavior of carbon fiber-reinforced polypropylene composites / H. S. Hee, O. H. Ju, S. S. Kim // *Composites Part B*. – 2014. – V.60. – P. 8. DOI: 10.1016/j.compositesb.2013.12.069

44 Sun, M. Surface of CFs continuously treated by cold plasma / M. Sun, B. Hu, Y. Wu, Y. Tang, W. Huang, Y. Da // *Comp. Sci. Tech.* – 1989. – V.34. – P. 353-364.

45 Donnet, J. B. Plasma treatment effect on the surface energy of carbon and CFs / J. B. Donnet, M. Brendle, T. L. Dhami, O. P. Bahl // Carbon. – 1986. – V.24. – P. 757-70. DOI: 10.1016/0008-6223(86)90186-7.

46 Su, F. Tribological and mechanical properties of the composites made of carbon fabrics modified with various methods / F. Su, Z. Zhang, K. Wang, W. Jiang, W. Liu // Composites Part A. – 2005. – V.36. – P. 1601-1607. DOI: 10.1016/j.compositesa.2005.04.012.

47 Xu, Z. Influence of rare earth treatment on interfacial properties of CFs/epoxy composites / Z. Xu, Y. Huang, C. Zhang, G. Chen // Mater. Sci. Eng. A. – 2007. – V.444. – P. 170-177. DOI: 10.1016/j.msea.2006.08.079.

48 Wan, Y. Z., Effect of surface treatment of CFs with gamma-ray radiation on mechanical performance of their composites / Y. Z. Wan, Y. L. Wang, Y. Huang, H. L. Luo, G. C. Chen, C. D. Yuan // J. Mater. Sci. – 2005. – V.40. – P. 3355-3359. DOI: 10.1007/s10853-005-2844-4.

49 Аникин, В. А. Модифицирование поверхности углеродного волокна из полиакрилонитрильных волокнистых материалов высокодозным облучением ионами инертных газов: дис. ... канд. тех. наук: 05.16.06 / Аникин Василий Алексеевич. – М., 2019. – 127 с.

50 Li, J. Effect of rare earth solution on mechanical and tribological properties of CFs reinforced thermoplastic polyimide composite / J. Li, X. H. Cheng // Tribology Lett. – 2007. – V.25. – P. 207-214. DOI:10.1007/s11249-006-9168-7.

51 Cheng, X. H. Effect of rare earths on mechanical and tribological properties of CFs reinforced PTFE composite / X. H. Cheng, Q. Q. Shang-Guan // Tribol. Letters. – 2006. – V.21. – P. 153-60. DOI: 10.1007/s11249-006-9033-8.

52 Wang, C. Shear strength and fracture toughness of carbon fibre/epoxy interface: effect of surface treatment / C. Wang, J. Xianbai, A. Roy, V. Silberschmidt, Z. Chena // Mater. Des. – 2015. – V.85. – P. 800-807. DOI: 10.1016/j.matdes.2015.07.104.

53 Beggs, K. M. A systematic study of carbon fibre surface grafting via in situ diazonium generation for improved interfacial shear strength in epoxy matrix composites/ K. M. Beggs, L. C. Henderson, L. Servinis, M. Huson, B. L. Fox,

T. R. Gengenbach // *Compos. Sci. Technol.* – 2015. – V.118. – P. 8. DOI: 10.1016/j.compscitech.2015.08.001.

54 Zhang, C. Hydrogen peroxide modified polyacrylonitrile-based fibers and oxidative stabilization under microwave and conventional heating – The 1st comparative study / C. Zhang, R. Li, J. Liu, S. Guo, L. Xu, S. Xiao, Z. Shen // *Ceramics International.* – 2019. – V.45. – P. 13385-13392. DOI: 10.1016/j.ceramint.2019.04.035.

55 Nayak, L. Surface Modification/Functionalization of Carbon Materials by Different Techniques: An Overview / L. Nayak, M. Rahaman, R. Giri // *Carbon-Containing Polymer Composites.* Springer: Singapore, 2019. – 65-98 p.

56 Pat. US3023118A. Water-soluble carbon black and production thereof / A. D. Jean-Baptiste; Societe d'Etude des industries du Petrole au Port de Strasbourg (Societe a Respojasa bilite Limitee) // filed 13.01.1958; patented 27.02.1962.

57 Terent'ev, A. O. A new oxidation process. Transformation of gem-bishydroperoxides into esters / A. O. Terent'ev, M. M. Platonov, A. V. Kutkin // *Cent. Eur. J. Chem.* – 2006. – V. 4. – P. 207-215. DOI: 10.2478/s11532-006-0012-6.

58 Mishra, M. Handbook of Vinyl Polymers: Radical Polymerization, Process, and Technology, 2nd ed. / M. Mishra, Y. Yagci. – CRC Press: Boca Raton, FL, 2008. – 784 p. DOI: 10.1201/9781420015133.

59 Godara, S. S. Effect of chemical modification of fiber surface on natural fiber composites: A review / S. S. Godara // *Materials Today: Proceedings.* – 2019. – V. 18. – P. 3428-3434.

60 Brinker, C. J. Sol-gel science: the physics and chemistry of sol-gel processing / C. J. Brinker, G. W. Scherer. – London: Academic Press, 1990. – 908 p. DOI: 10.1016/C2009-0-22386-5.

61 Губанова, Н. Н. Золь-гель синтез и физико-химическое исследование пористых объемных и тонкопленочных материалов на основе диоксида циркония и диоксида кремния, легированного платиной и палладием: дис. ... канд. хим. наук: 02.00.04, 02.00.01/ Губанова Надежда Николаевна. – СПб., 2019. – 178 с.

62 Wen, J. Polymer–Silica Nanocomposites in Encyclopedia of Materials: Science and Technology / J. Wen // Encyclopedia Mater. Sci. Technol. – 2011. – P. 7610-7618. DOI:10.1016/B0-08-043152-6/01361-9.

63 Мошников, В. А. Золь-гель технология микро– и нанокмпозитов: учебное пособие / В. А. Мошников, Ю. М. Таиров, Т. В. Хамова, О. А. Шилова. – СПб.: Издательство «Лань», 2013. – 304 с.

64 Семченко, Г. Д. Современные процессы в технологии конструкционной керамики / Г. Д. Семченко. – Харьков: Гелиос, 2011. – 240 с.

65 Помогайло, А. Д. Наночастицы металлов в полимерах / А. Д. Помогайло, А.С. Розенбер, И. Е. Уфлянд. – М.: «Химия», 2000 – 671 с.

66 Abraham, S. Copper coating on carbon fibres and their composites with aluminium matrix / S. Abraham, B. C. Pal, K. G. Satyanarayana, V. K. Vaidyan // J. Mater. Sci. – 1992. – Vol. 27. – P. 3479-3486. DOI: 10.1007/BF01151823.

67 Suzuki, T. Mechanical properties and metallography of aluminum matrix composites reinforced by the Cu- or Ni-plating carbon multifilament / T. Suzuki, H. Umehara, R. Hayashi, S. Watanabe // J. Mater. Res. – 1993. – V. 8 (10). – P. 2492-2498. DOI: 10.1557/JMR.1993.2492.

68 Huang, Y. Carbon Materials Reinforced Aluminum Composites: A Review / Y. Huang, Q. Ouyang, D. Zhang, J. Zhu, R. Li, H. Yu // Acta Metall. Sin. (Engl. Lett.). – 2014. – V. 27 (5). – P. 775-786. DOI: 10.1007/s40195-014-0160-1.

69 Mileiko, S. T. Metal and Ceramic Based Composites / S. T. Mileiko. – Elsevier, Amsterdam, 1997. – 691 p.

70 Yu, J. K. Shang B. L. A Functionally gradient coating on carbon fibre for C / Al composites / J. K. Yu, H. L. Li // J. Mater. Sci. 29. – 1994. – P. 2641-2647. DOI: 10.1007/bf00356812.

71 Hackl, G. Coating of carbon short fibers with thin ceramic layers by chemical vapor deposition / G. Hackl, H. Gerhard, N. Popovska // Thin Solid Films. – 2006. – V. 513. – P. 217-222. DOI: 10.1016/j.tsf.2006.02.001.

72 Peng, P. Aluminum oxide/amorphous carbon coatings on carbon fibers, prepared by pyrolysis of an organic-inorganic hybrid precursor / P. Peng, X. D. Li,

G. F. Yuan, W. Q. She, F. Gao, D. M. Yang, Y. Zhuo, J. Liao, S. L. Yang, M. J. Yue // *Mater. Lett.* – 2001. – V.47. – P. 171-177. DOI: 10.1016/S0167-577X(00)00231-7.

73 Sunwoo, S. Preparation of ZrO_2 coated graphite powders / S. Sunwoo, J. H. Kim, K. G. Lee, H. Kim // *J. Mater. Sci.* – 2000. – V.35. – P. 3677-3680. DOI: 10.1023/A:1004894404376.

74 Vix-Gutesrl, C. Effect of the properties of a carbon substrate on its reaction with silica for silicon carbide formation / C. Vix-Gutesrl, P. Ehrburger // *Carbon.* – 1997. – V. 35. – P. 1587-1592. DOI: 10.1016/S0008-6223(97)00117-6.

75 Бакланова, Н. И. Интерфейсные покрытия на армирующих углеродных и карбидокремниевых волокнах для композитов с керамической матрицей: дис. ... д-р. хим. наук: 02.00.21 / Бакланова Наталья Ивановна. – Новосибирск, 2010. – 380 с.

76 Zeng, Q. Fabrication of Al_2O_3 -coated carbon fiber-reinforced Al-matrix composites / Q. Zeng // *J. Appl. Polymer Sci.* – 1998. – V. 70. – P. 177-183. DOI: 10.1002/(SICI)1097-4628(19981003)70.

78 Friler, J. Strength and toughness of carbon fiber reinforced aluminum matrix composites / J. B. Friler, S. Argon, J. A. Cornie // *Mater. Sci. Eng. A.* – 1993. – V.162. – P.143-152. DOI:10.1016/0921-5093(90)90039-6.

79 Wang, J. A combined process of coating and hybridizing for the fabrication of carbon fiber reinforced aluminum matrix composites / J. Wang, T. Hong, G. Lia, P. Lia // *Composites Part A.* – 1997. – V.28. – P. 943-948. DOI: 10.1016/S1359-835X(97)00068-7.

80 Himbeault, D. Tensile properties of titanium carbide coated carbon fibre — aluminum alloy composites / D. Himbeault, R. Varin, K. Piekarski // *Compos.* – 1989. – V.20. – P.471-477. DOI: 10.1016/0010-4361(89)90217-6.

81 Zhu, C. Effect of Al_2O_3 coating thickness on microstructural characterization and mechanical properties of continuous carbon fiber reinforced aluminum matrix composites / C. Zhu, Y. Su, D. Zhang, Q. Ouyang // *Materials Science and Engineering: A.* – 2020. – V. 793. – P. 139839. DOI: 10.1016/j.msea.2020.139839.

82 Rajan, T. Reinforcement coatings and interfaces in aluminium metal matrix composites / T. Rajan, R. Pillai, B. Pai // J. Mater. Sci. – 1998. – V.33. – P. 3491-3503. DOI: 10.1023/A:1004674822751.

83 Geiculescu, C. Aqueous Sol-Gel Coating of Pitch-Based Graphite Fibers for Inclusion in Aluminum Matrix Composites / C. Geiculescu, H. Garth Spencer, H. J. Rack, B. Sullivan // Mater. Manuf. Processes. – 1999. – V. 14. – P. 489-507. DOI: 10.1080/10426919908914845.

84 Clement, J. Interfacial modification in metal matrix composites by the sol-gel process / J. Clement, H. Rack, K. Wu, H. Spencer // Mater. Manuf. Processes. – 1990. – V. 5. – P.17-33. DOI: 10.1080/10426919008953226.

85 Соловьев, П. В. Влияние параметров барьерного покрытия на прочность композитов с металлической матрицей / П. В. Соловьев, Р. Ф. Галлямова, А. И. Гомзин // Письма о материалах. – 2019. – Т.9. – С. 360-365. DOI: 10.22226/2410-3535-2019-3-360-365.

86 Галлямова, Р. Ф. Исследование углеалюминиевого композита с оксидными TiO_2 пленками / Р. Ф. Галлямова, А. И. Гомзин, Р. Л. Сафиуллин, В. А. Докичев, Н. Г. Зарипов // Вестник УГАТУ. – 2020. – Т. 24. – № 3 (89). – С. 20-26.

87 Gomzin, A. I. The effect of titanium dioxide coated carbon fibers on the aluminum alloy matrix composite strength /A. I. Gomzin, R .F. Gallyamova, S. N. Galyshev, R. M. Paramonov, N. G. Zaripov, F. F. Musin. // IOP Conf. Series: Materials Science and Engineering. – 2019. – V.537. – P. 022057. DOI: 10.1088/1757-899X/537/2/022057.

88 Фролов, Ю. Г. Получение и применение гидрозоль кремнезема / Ю. Г. Фролов // Труды МХТИ им. Д. И. Менделеева. – 1979. – С. 137.

89 Колосенцев, С. Д. Об изменении удельной поверхности высокодисперсного кремнезема при переходе из состояния золя в ксерогель / С. Д. Колосенцев, Г. М. Белоцерковский // Получение, структура и свойства сорбентов. – 1975. – С. 42-45.

90 Milea, C. A. The influence of parameters in silica sol-gel process / C. A. Milea, C. Bogatu, A. Duță // Bulletin of the Transilvania University of Braşov, Series I – 2011. – V. 4. – P. 59-66.

91 McDonagh, C. Characterisation of Sol-Gel-Derived Silica Films / C. McDonagh, F. Sheridan, T. Butler, B. D. MacCraith // J. Non-Cryst. Solids. – 1996. – V. 194. – P. 72-77. DOI: 10.1016/0022-3093(95)00488-2.

92 Butler, T. M. Leaching in Sol-Gel- Derived Silica Films for Optical pH Sensing / T. M. Butler, B. D. MacCraith, C. McDonagh // J. Non-Cryst. Solids. – 1998. – V. 224. – P. 249-258. DOI: 10.1016/S0022-3093(97)00481-X.

93 Schmidt, H. K. The Sol-Gel Process for Nano-Technologies: New Nanocomposites with Interesting Optical and Mechanical Properties / H. K. Schmidt, E. Geiter, M. Mennig, H. Krug, C. Becker, R.- P. Winkler // Journal of Sol-Gel Science and Tech. – 1998. – V. 13. – P. 397-404.

94 Barbé, C.J. Sol-Gel Bonding Wafers Part 1: Influence of the Processing Temperature on Final Bond Morphology and Interfacial Energy / C. J. Barbe', D. J. Cassidy, G. Triani, B. A. Latella, D. R. G. Mitchell, K. S. Finnie, K. Short, J. R. Bartlett, J. L. Woolfrey, G. A. Collins // Thin Solid Films. – 2005. – V. 488. – P. 153-159. DOI: 10.1016/j.tsf.2005.04.108.

95 Woo, H. Electrodeposition of organofunctional silanes and its influence on structural adhesive bonding. / H. Woo, P. J. Reucroft, R. J Jacob //J. Adhes. Sci. Technol. – 1993. – V.7. – P. 681-697.

96 Liu, L. Sol-Gel Coatings by Electrochemical Deposition. In book: The Sol-Gel Handbook: Synthesis, Characterization, and Applications / L. Liu, D. Mandler. – Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, 2015. – 373-414 p. DOI: 10.1002/9783527670819.ch12.

97 Shacham, R. Electrodeposition of methylated sol-gel films on conducting surfaces / R. Shacham, D. Avnir, D. Mandler // Adv. Mater. – 1999. – V.11. – P. 384-388. DOI: 10.1002/(SICI)1521-4095(199903)11.

98 Collinson, M. M. Electrodeposited silicate films: importance of supporting electrolyte / M. M. Collinson, D. A. Higgins, R. Kommidi, D. Campbell-Rance // *Anal. Chem.* – 2008. – V.80. – P. 651-656. DOI: 10.1021/ac7017124.

99 Deepa, P. N. Electrochemically deposited sol– gel-derived silicate films as a viable alternative in thin-film design / P. N. Deepa, M. Kanungo, G. Claycomb, P. M. A. Sherwood, M. M. Collinson // *Anal. Chem.* – 2003. – V.75. – P. 5399-5405. DOI: 10.1021/ac026459o.

100 Gandhi, J. S. Evidence for formation of metallo-siloxane bonds by comparison of dip-coated and electrodeposited silane films / J. S. Gandhi, S. Singh, W. J. van Ooij, P. Puomi // *J. Adhes. Sci. Technol.* – 2006. – V. 20. – P. 1741-1768. DOI: 10.1163/156856106779024481.

101 Jiang, L. L. Electrodeposition of protective organosilane films from a thin layer of precursor solution / L. L. Jiang, L. K. Wu, J. M. Hu, J. Q. Zhang, C. N. Cao // *Corros. Sci.* – 2012. – V. 60. – P. 309-313. DOI: 10.1016/j.corosci.2012.03.042.

102 Sarkar, P. Electrophoretic Deposition (EPD): Mechanisms, Kinetics, and Application to Ceramics / P. Sarkar, P. S. Nicholson // *Journal of the American Ceramic Society.* – 1996. – Vol. 79. – P. 1987-2002. DOI: 10.1111/j.1151-2916.1996.tb08929.x.

103 Liu, L. Electrochemical Deposition of Sol-Gel Films. In book: *Handbook of Sol-Gel Science and Technology* / L. Liu, D. Mandler. – Springer International Publishing AG, 2018. – 531-568 p. DOI: 10.1007/978-3-319-32101-1_113.

104 Sibottier, E. Factors affecting the preparation and properties of electrodeposited silica thin films functionalized with amine or thiol groups / E. Sibottier, S. Sayen, F. Gaboriaud, A. Walcarius // *Langmuir.* – 2006. – V. 22. – P. 8366-8373. DOI: 10.1021/la060984r.

105 Qu, F. Electrogenation of ultra-thin silica films for the functionalization of microporous electrodes / F. Qu, R. Nasraoui, M Etienne, Y. B. S. Côme, A. Kuhn, J. Lenz, J. Gajdzik, R. Hempelmann, A. Walcarius // *Electrochem. Commun.* – 2011. – V.13. – P. 138-142. DOI: 10.1016/j.elecom.2010.11.034.

106 ЮМАТЕКС Госкорпорация «РОСАТОМ» [Электронный ресурс]. – URL: <https://umatex.com>.

107 ГОСТ Р ИСО 10548-2012 Волокно углеродное. Методы определения содержания аппрета. – М.: Стандартинформ, 2012. – 10 с.

108 Валуева, М. И. Подготовка углеродного волокна к нанесению интерфазного покрытия для композиционных материалов с керамической матрицей / М. И. Валуева, И. В. Зеленина, М. А. Хасков, А. И. Гуляев // Труды ВИАМ. – 2017. – № 10 (58). – С. 79-89.

109 ГОСТ 11069-2019 Аллюминии первичный. Марки. – М.: Стандартинформ, 2019. – 11 с.

110 Terent'ev, A. O. Convenient synthesis of geminal bishydroperoxides by the reaction of ketones with hydrogen peroxide / A. O. Terent'ev, M. M. Platonov, Yu. N. Ogibin, G. I. Nikishin // Synth. Commun. – 2007. – Vol. 37. – P. 1281-1287. DOI: 10.1080/00397910701226384.

111 Vix-Guterl, C. Synthesis of tubular silicon carbide (SiC) from a carbon–silica material by using a reactive replica technique: mechanism of formation of SiC / C. Vix-Guterl, I. Alix, P. Ehrburger // Acta Materialia. – 2004. – Vol. 52. – P. 1639-1651. DOI: 10.1016/j.actamat.2003.12.033.

112 Сираева, И. Н. Растворы электролитов. Золь-гель синтез: учебно-методическое пособие / И. Н. Сираева [и др.]. Уфа: УГНТУ, 2023. – URL: http://bibl.rusoil.net/base_docs/UGNTU/OAPX/Siraeva17826.pdf.

113 Galyshev, S. Electrochemical Deposition of SiO₂-Coatings on a Carbon Fiber / S. Galyshev, E. Postnova // Fiber. – 2021. – V. 9(5). – P. 1-15. DOI: 10.3390/fib9050033.

114 Патент 118571 U1 Российская Федерация, МПК В21D 26/02 (2011.01). Приспособление к прессу для формовки / Астанин В. В., Астанин В. В.; заявитель ИПСМ РАН. №2011143128/02; заявл. 25.10.2011; опубл. 27.07.2012. Бюл. №21 .12 с.

115 Galyshev, S. Aluminum Matrix Composite Reinforced by Carbon Fibers / S Galyshev, A. Gomzin, F. Musin // Materials Today Proceedings – 2019. – V. 11. – P. 281-285. DOI: 10.1016/j.matpr.2018.12.144.

116 Патент 2709025 С1 Российская Федерация, МПК Н01В 13/16 (2006.01). Способ получения алюминиевых композитных проводов, армированных длинномерным волокном / Варданян Э. Л., Назаров А. Ю., Рамазанов К. Н.,

Галлямова Р. Ф., Гомзин А. И., Галышев С. Н., Мусин Ф. Ф., Тагиров Д. В.; заявитель ФГБОУ ВО "УГАТУ". №2019115904; заявл. 23.05.2019; опубл. 13.12.2019. Бюл. №35. 7 с.

117 Galyshev, S. On the liquid-phase technology of carbon fiber/aluminum matrix composites / S. Galyshev, A. Gomzin, R. Gallyamova, I. Khodos, F. Musin // International Journal of Minerals, Metallurgy and Materials. – 2029. - V. 26 (12). – P. 1578-1584. DOI: 10.1007/s12613-019-1877-7.

118 Галышев, С. Н. О прочности углеалюминиевой композитной проволоки / С. Н. Галышев, А. И. Гомзин, Р. Ф. Галлямова, А. Ю. Назаров, Э. Л. Варданян, Ф. Ф. Мусин // Композиты и наноструктуры. – 2018. – №3. – С. 129-133.

119 Tzanakis I. In situ observation and analysis of ultrasonic capillary effect in molten aluminium / I. Tzanakis, W. W. Xu, D. G. Eskin, P. D. Lee, N. Kotsovinos // Ultrasonics Sonochemistry. – 2015 – V. 27 – P. 72-80.

120 ГОСТ 33768-2015 Метод определения кинематической вязкости и расчет динамической вязкости прозрачных и непрозрачных жидкостей. – М.: Стандартинформ, 2019. – 20 с.

121 Горелик, С.С. Рентгенографический и электронно-оптический анализ: учеб. пособие для вузов [Текст] / С.С. Горелик, Ю.А. Скаков, Л.Н. Расторгуев. – М.: МИСИС, 1994. – 328 с.

122 Миркин, Л. И. Справочник по рентгеноструктурному анализу поликристаллов / Л. И. Миркин: под ред. Я .С. Уманского. – М.: Государственное издательство физико-математической литературы, 1961. – 864 с.

123 Crystallography Open Database [Электронный ресурс]. – URL: <http://www.crystallography.net>.

124 Патент 1670605 А1 СССР, МПК G01N 33/36. Способ определения хрупкости волокон / Перепелкин К. Е., Ключникова Н. В., Куликова Н. А., Сметанина И. Н., Жиemiaлис Р.Ф., Янушаускене И. Ю.; заявитель Ленинградский институт текстильной и легкой промышленности им. С. М. Кирова, Всесоюзный научно-исследовательский институт текстильных материалов: №4493629; заявл.17.10.1988; опубл. 15.08.1991, Бюл. №30. 4 с.

125 ГОСТР 56810-2015 Композиты полимерные. Метод испытания на изгиб плоских образцов. – М.: Стандартиформ, 2016. – 20 с.

126 Салтыков, С. А. Стереометрическая металлография / С. А. Салтыков. – М.: Металлургия, 1976. – 270 с.

127 Gallyamova, R. Acid Treatment of Carbon Fiber Surface / R. Gallyamova, V. Dokichev, F. Musin // MATEC Web of Conferences. – 2023. – V.376. – P. 01002. DOI: 10.1051/mateconf/202337601002.

128 Галлямова, Р. Ф. Нанесение барьерных покрытий на углеродные волокна с модифицированной поверхностью / Р. Ф. Галлямова, Р. Л. Сафиуллин, В. А. Докичев, Ф. Ф. Мусин // Сборник научных трудов Международной научно-технической молодежной конференции «Перспективные материалы конструкционного и функционального назначения». – Томск, 2022. – С.347-349.

129 Галлямова, Р. Ф. Влияние модифицирования поверхности углеродных волокон на формирование SiO₂ покрытий / Р. Ф. Галлямова, С. А. Грабовский, В. А. Докичев, Ф. Ф. Мусин // Вестник Томского государственного университета. Химия. – 2023. – № 31. – С. 17-28. DOI: 10.17223/24135542/31/2.

130 Innocenzi, P. Infrared spectroscopy of sol–gel derived silica-based films: a spectra-microstructure overview / P. Innocenzi // J. Non-Cryst. Solids. – 2003. – V. 316. – P. 309-319. DOI: 10.1016/S0022-3093(02)01637-X.

131 Strawbridge, I. The effect of the H₂O/TEOS ratio on the structure of gels derived by the acid catalysed hydrolysis of tetraethoxysilane / I. Strawbridge, A. F. Craievich, P. F. James // J. Non-Cryst. Solids. – 1985. – V. 72. – P. 139-157. DOI: 10.1016/0022-3093(85)90170-X.

132 Nakamoto K. Infrared and Raman Spectra of Inorganic and Coordination Compounds: Part A: Theory and Applications in Inorganic Chemistry. Wiley: NY, 2008.

133 Gallyamova, R. The effect of the concentration of water in the silica sol-gel solution on the formation of an oxide film on the surface of carbon fibers / R. Gallyamova, V. Dokichev, R. Safiullin, F. Musin // Materials Today Proceeding. – 2021. – Vol. 38. – P. 1584-1587. DOI: 10.1016/j.matpr.2020.08.156.

134 Gallyamova, R. Thermal stability of the carbon fibers with SiO₂ coating / R. Gallyamova, S. Galyshev, F. Musin, V. Dokichev // MATEC Web of Conferences. – 2019. – V. 298. – P. 00090. DOI: 10.1051/mateconf/201929800090.

135 Галлямова, Р.Ф. Формирование оксидной пленки золь-гель методом на поверхности углеродных волокон / Р. Ф. Галлямова, Р. Л. Сафиуллин, Ф. Ф. Мусин // Сборник материалов VIII Международной конференции с элементами научной школы для молодежи «Функциональные наноматериалы и высокочистые вещества». – М: ИМЕТ РАН, 2020. – С. 96-97.

136 Галлямова, Р. Ф. Защитные SiO₂ покрытия, нанесенные на поверхность углеродных волокон методом золь-гель / Р. Ф. Галлямова, Р. Л. Сафиуллин, Ф. Ф. Мусин // Известия Уфимского научного центра РАН. – 2020. – №1. – С. 67-71. DOI: 10.31040/2222-8349-2020-0-1-67-71.

137 Gallyamova, R. Effect of sol-gel solution parameters on the formation of films on the surface of carbon fibers / R. Gallyamova, R. Safiullin, V. Dokichev, F. Musin // MATEC Web of Conferences. – 2020. Vol. 315. – P. 05001. DOI: 10.1051/mateconf/202031505001.

138 Gomzin, A. I. The Chemical Reactivity Comparison of High-Modulus and High-Strength Carbon Fibers / A. I. Gomzin, R. F. Gallyamova, N. G. Zaripov, S. N. Galyshev, F. F. Musin // Materials Science Forum. – 2020. – Vol. 989. – P. 347-352. DOI: 10.4028/www.scientific.net/MSF.989.347.

139 Гомзин, А. И. Сравнение высокопрочных и высокомодульных углеродных волокон / А. И. Гомзин, Р. Ф. Галлямова, С. Н. Гальшев, Н. Г. Зарипов, Ф. Ф. Мусин // Южно-Сибирский научный вестник. – 2019. – № 4. – с. 58-63.

140 Теплова, В. А. Электрохимическое золь-гель осаждение покрытий на поверхность углеродных волокон / В. А. Теплова, Р. Ф. Галлямова, Н. Г. Зарипов // Сборник тезисов докладов Четырнадцатой Международной конференции «Углерод: фундаментальные проблемы науки, материаловедение, технология». – Троицк, 2022. – С. 176-177.

141 Нефедова, Т. Н. Влияние структуры кремнезема на процесс его дегидратации /Т. Н. Нефедова, А. G. Thomé, F. Schroeter, В. Ф. Селеменев, F. Roessner // Сорбционные и хроматографические процессы. – 2017. – Т.17. – №5. – 741-749 с.

142 Jafarzadeh, M. Synthesis of silica nanoparticles by modified sol–gel process: the effect of mixing modes of the reactants and drying techniques / M. Jafarzadeh, I. A. Rahman, C. S. Sipaut // Journal of Sol-Gel Science and Technology. – 2009. – Vol. 50(3). – P. 328–336. DOI:10.1007/s10971-009-1958-6.

143 Галлямова, Р. Ф. Исследование углеалюминиевого композита с барьерным покрытием на углеродных волокнах / Р. Ф. Галлямова, Р. Л. Сафиуллин, В. А. Докичев, Ф. Ф. Мусин // Нефтегазовое дело. – Т.21. - №5. – 2023. – С. 182-191. DOI: 10.17122/ngdelo-2023-5-182-191.

144 de Sanctis, M. On the formation of interfacial carbides in a carbon fibre-reinforced aluminium composite / M. de Sanctis, S. Pelletier, Y. Bienvenu, M. Guigon // Carbon. – 1994. – N. 5 (32). – P. 925-930.

145 Etter, T. Aluminium carbide formation in interpenetrating graphite/aluminium composites / T. Etter, P. Schulz, M. Weber, J. Metz, M. Wimpler, J. F. Löffler, P. J. Uggowitzer // Materials Science and Engineering A. – 2007. – N. 448. – P. 1-6.

146 Zhang, Y. Comparative study on the interface and mechanical properties of T700/Al and M40/Al composites / Y. Zhang, G. Wu // RARE METALS. – 2010. - N.1 (29). – P. 102-107.

147 Feldhoff, A. Structure and composition of ternary carbides in carbon fibre reinforced Mg-Al alloys / A. Feldhoff, E. Pippel, J. Woltersdorf // Philosophical Magazine A. – 1999. – N.79. – P. 1263-1277.

148 Feldhoff, A. Interface Engineering of Carbon-Fiber Reinforced Mg-Al Alloys / A. Feldhoff, E. Pippel, J. Wolterdorf // Advanced engineering materials. – 2000. - N. 8. – P. 471-480.

149 Феллоуз, Дж. Фрактография и атлас фрактограмм / Дж. Феллоуз // Справочник. – Пер. с англ. Шур Е.А.; под ред. Бернштейна М.Л. – М.: Металлургия, 1982. – 489 с.

150 Gomzin, A. I. Effect of the matrix alloy on the fracture type and bending strength of the carbon-aluminum composites / A. I. Gomzin, R. F. Gallyamova, N. G. Zaripov // Materials. Technologies. Design. – 2021. – Т. 3. – № 1. – С. 24-28.

ПРИЛОЖЕНИЕ А**Справка о внедрении результатов исследования**

«УТВЕРЖДАЮ»

Проректор по учебно-методической



А.И. Могучев

2024 г.

В Диссертационный совет

24.2.428.05 при ФГБОУ ВО

«Уфимский государственный

нефтяной технический

университет»

450064, Россия, РБ, г. Уфа,

ул. Космонавтов, 1

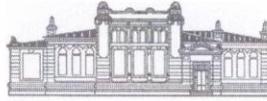
СПРАВКА-ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Результаты научно-исследовательской работы Галлямовой Риды Фадисовны, изложенные в ее диссертации «Упрочнение углеалюминиевых композитов на основе нанесения барьерных покрытий на углеродные волокна с использованием золь-гель технологии», представленной на соискание ученой степени кандидата технических наук по специальности 2.6.17 – «Материаловедение» (технические науки) используются в учебно-исследовательском процессе на кафедре общей, аналитической и прикладной химии (ОАПХ) УГНТУ в разделах «Химические свойства металлов и сплавов». По этим данным обучаются студенты специальности 15.03.02 Технологические машины и оборудование.

Заведующий кафедрой ОАПХ,

д.х.н, профессор

С.С. Злотский



МИНИСТЕРСТВО НАУКИ И ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ
Федеральное государственное бюджетное научное учреждение
Уфимский федеральный исследовательский центр Российской академии наук
(УФИЦ РАН)

450054, г. Уфа, проспект Октября, 71. Тел./факс: (347) 235-60-22, 284-56-52, e-mail: presidium@ufaras.ru, presid@anrb.ru
Код организации 81, ОГРН 1030204207582, ИНН 0274064870, КПП 027601001

26.04.2024 г. № 17101-931.1-698
На № _____

В диссертационный совет 24.2.428.05
при ФГБОУ ВО
«Уфимский государственный
нефтяной технический университет»
450064, Россия, РБ, г. Уфа,
ул. Космонавтов, 1

СПРАВКА

Результаты исследований, полученные при личном участии младшего научного сотрудника лаборатории Биоорганической химии и катализа Галлямовой Риды Фадисовны, подтверждающие, что методика нанесения покрытий по золь-гель технологии на углеродные волокна благоприятно отражаются на свойствах металломатричного композита. Разработанная методика имеет практическое применение в лабораториях Биоорганической химии и катализа УФИХ УФИЦ РАН и Природоподобных материалов УФИХ УФИЦ РАН.

Руководитель

В.Б. Мартыненко

Исп.: Хурсан С.Л.
Тел.: +7 347 235-55-60