

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)

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание ученой степени
кандидата технических наук

Уфа-2024

Работа выполнена на кафедре «Технологические машины и оборудование» ФГБОУ ВО «Уфимский государственный нефтяной технический университет».

Научный руководитель - доктор химических наук
Сафиуллин Рустам Лутфуллович

Официальные оппоненты: **Курганова Юлия Анатольевна**
доктор технических наук, доцент
ФГБОУ ВО «Московский государственный технический университет имени Н.Э. Баумана» (национальный исследовательский университет) / кафедра «Материаловедение», профессор, заместитель заведующего кафедрой по методической работе

Новиков Всеслав Юрьевич
кандидат технических наук
ФГАОУ ВО «Белгородский государственный национальный исследовательский университет» / центр коллективного пользования «Технологии и Материалы НИУ «БелГУ», научный сотрудник

Ведущая организация - ФГБОУ ВО «Казанский национальный исследовательский технический университет им. А.Н. Туполева-КАИ» (г. Казань)

Защита диссертации состоится «06» декабря 2024 года в 12:00 на заседании диссертационного совета 24.2.428.05, созданного при ФГБОУ ВО «Уфимский государственный нефтяной технический университет» по адресу: 450064, Республика Башкортостан, г. Уфа, ул. Космонавтов, 1.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке ФГБОУ ВО «Уфимский государственный нефтяной технический университет» и на сайте www.rusoil.net.

Автореферат диссертации разослан « _____ » _____ 2024 года.

Ученый секретарь
диссертационного совета

Латыпов Олег Ренатович

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность темы исследования

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 межслойную 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 С., Gadiou R., Serverin S., Gibot P., Stambolova I. (Болгария), Xia К. (Китай) и др. приводятся сведения об оксидных золь-гель покрытиях, полученных на углеродных волокнах и на сталях методами погружения. Нанесение оксидных золь-гель покрытий нацелено на получение карбидокремниевых нанотрубок, осаждение антикоррозионных и фотокаталитических покрытий на плоской поверхности. Несмотря на наличие значительного количества публикаций, систематические исследования по разработке оксидных золь-гель покрытий, повышающих 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 золь-гель технологии.

2 Проведение химической обработки углеродных волокон для композитов 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 SiO₂-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 SiO₂-покрытия образуются на поверхности волокон при кинематической вязкости золь-гель раствора 3,6-3,7 мм²/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 мА/см^2 волокно активно покрывается коагулированными частицами, а в интервале от 7 мА/см^2 до 14 мА/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 мА/см^2 перестает влиять на толщину покрытия.

3 В процессе нагрева в среде аргона, препятствующего окислению покрытия, в интервале $600\text{-}900 \text{ }^\circ\text{C}$ 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 металломатричных 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 находит 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 Междунар. конф. с элементами научной школы для молодежи «Функциональные наноматериалы и высокочистые вещества» (Суздаль, 2020); IV Всеросс. науч.-техн. конф. «Высокотемпературные керамические композиционные материалы и защитные покрытия» (Москва, 2020); Intern. Conf. on Modern Trends in Manufact. Technol. and Equip. 2020 «ICMTMTE» (Севастополь, 2020); Междунар. науч.-техн. конф. "Пром-Инжиниринг" (Сочи, 2021); II Междунар. науч. конф. «SAMSTech-II 2021: Современные достижения в области материаловедения и технологий» (Красноярск, 2021); Междунар. науч.-техн. мол. конф. «Перспективные материалы конструкционного и функционального назначения» (Томск, 2022); Четырнадцатая Междунар. конф. «Углерод: фундаментальные проблемы науки, материаловедение, технология» (Троицк, 2022); X Мол. конф. 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 РФ, 12 работ – в рецензируемых журналах, включенных в базы данных Scopus, Web of Science и РИНЦ, 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).

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во **введении** обоснована актуальность работы, сформулированы ее цель и основные задачи исследований, обозначены основные положения, выносимые на защиту, показаны научная новизна и практическая ценность результатов работы.

В **первой главе** на основе анализа российских и зарубежных источников освещены вопросы, касающихся свойств углеродных волокон, обзор исследований в области барьерных покрытий на волокнах и технологии получения композитов с алюминиевой матрицей, армированных углеродными волокнами.

Углеродные волокна, изготовленные из полиакрилонитрила, обладая низкой плотностью, термической и химической стабильностью в отсутствие окислителей, хорошей тепло- и электропроводностью, высокими значениями прочности и модуля упругости, широко применяются в качестве армирующих компонентов в полимерных композиционных материалах. Применение высокопрочных волокон для армирования алюминиевых композитов сдерживается деградацией структуры волокна при химическом взаимодействии с алюминиевой матрицей с образованием карбида алюминия Al_4C_3 .

Получение композита, армированного углеродными волокнами, возможно методами жидкофазной инфильтрации, при этом самопроизвольная пропитка при совмещении углеродных волокон и расплава алюминия не происходит, что означает необходимость заполнения межволоконного пространства расплавом под давлением. Перспективными методами получения композитов являются жидкофазная пропитка под давлением и протягивание углеродного волокна через расплав алюминия под воздействием ультразвука.

Образование карбида алюминия при взаимодействии углеродных волокон с расплавом алюминия можно предотвратить путем создания устойчивых барьерных покрытий на их поверхности. Эффективным методом нанесения барьерных оксидных покрытий на основе SiO_2 , TiO_2 и Al_2O_3 на поверхность

волокна является золь-гель метод, осуществляемый без применения сложного оборудования и дорогостоящих реактивов. Относительно слабая адгезия волокна к покрытию вследствие химической инертности углеродных волокон может привести к снижению прочности металломатричных композитов. Для улучшения адгезии поверхность волокон подвергают окислению в растворах неорганических кислот и органических пероксидов с целью формирования на ней функциональных групп. Определяющими факторами при окислительной обработке поверхности волокон являются концентрация окислительной среды, продолжительность и температура обработки, а также свойства самой поверхности углеродных волокон.

Во **второй главе** представлены методы исследований, использованные при выполнении диссертационной работы.

В качестве исходного материала использовали однонаправленные углеродные волокна, полученные из прекурсора полиакрилонитрила компании UMATEX (Россия). Обработку поверхности углеродных волокон проводили в азотной кислоте при изменении ее концентрации, температуры (24-100 °С) и продолжительности обработки; нитрующей смеси при различном соотношении кислот HNO_3 и H_2SO_4 . В 1,1-дигидропероксициклогексане варьировали продолжительность обработки.

Оценку хрупкости волокон после обработки поверхности производили по предельному радиусу путем завязывания петель. SiO_2 -покрытия получали методами погружения в золь и электрохимического осаждения из золя. Синтез золь проводили с использованием тетраэтоксисилана (ТЭОС) в качестве источника SiO_2 , этилового и изопропилового спирта в качестве растворителей. Реологические параметры золь определяли с помощью капиллярного вискозиметра ВПЖ-4 и ротационного вискозиметра «НААКЕ Viscotester iQ Rheometers» (Thermo Scientific, Германия). Исследование топографии поверхности образцов проводили с использованием сканирующих электронных микроскопов (СЭМ) JSM-6490LV (JEOL, Япония) и Regulus 8220 (Hitachi, Япония). Строение золь изучали с помощью ИК-спектрометров IRPrestige-21 (Shimadzu, Япония) и Vertex-70V (Bruker, Германия). Фазовый состав образцов определяли при

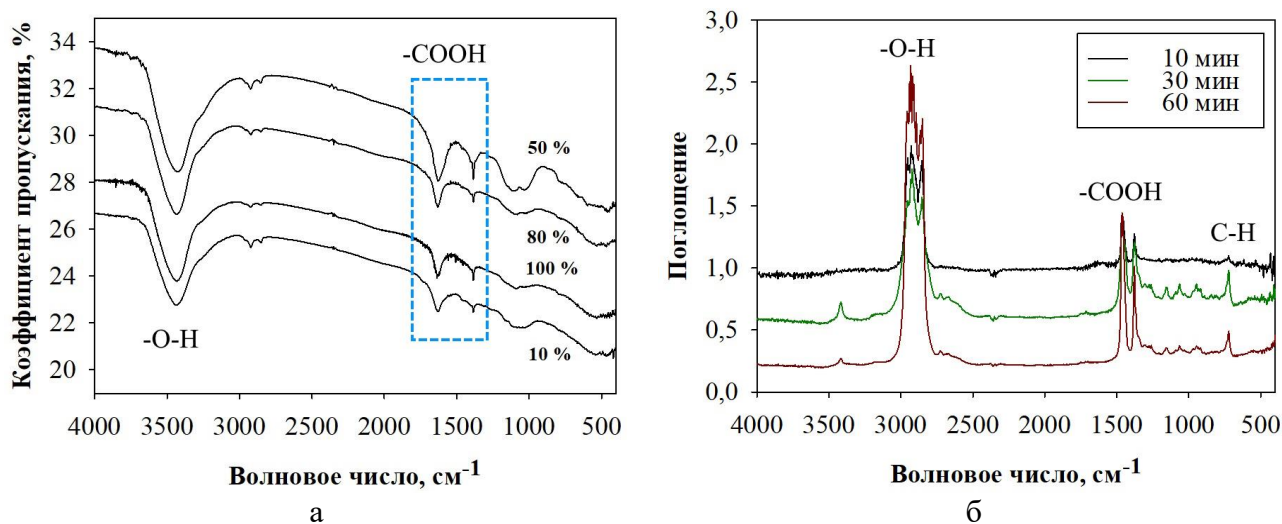
комнатной температуре с помощью рентгеновского дифрактометра Rigaku Ultima IV (Япония). Защитные свойства покрытий оценивали путем нагрева образцов волокон на воздухе, а в атмосфере аргона – с применением синхронного термоанализатора Netzsch STA 409PC (Германия). Образцы углеалюминиевых композитов получали с помощью методов пакетной формовки и протягивания волокна через расплав жидкого алюминия марки А7. Механические испытания на трехточечный изгиб осуществляли на разрывной машине Instron 5982 (США).

В **третьей главе** приведены результаты обработки углеродных волокон посредством формирования на их поверхности функциональных групп.

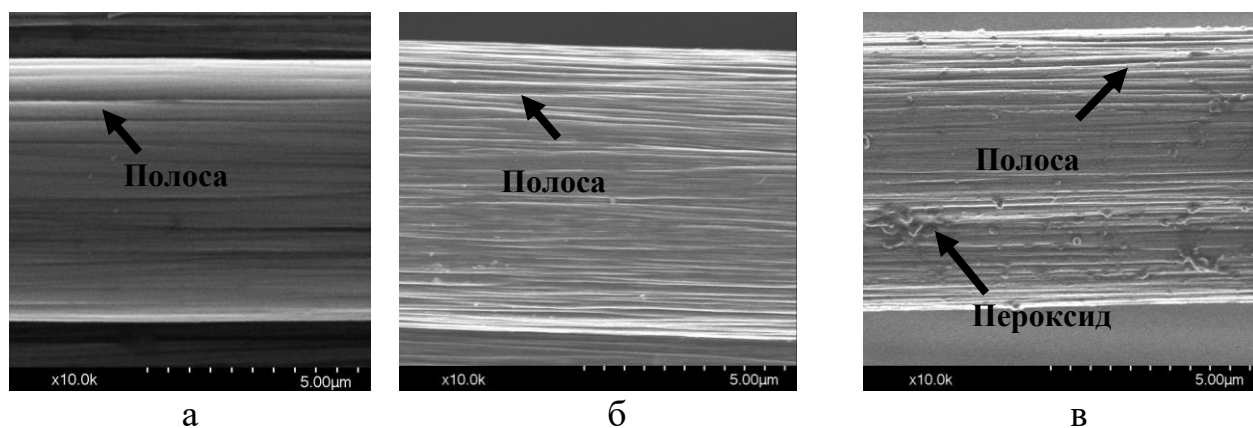
Эффективным методом обработки поверхности волокон является окисление кислотами (азотная кислота и нитрующая смесь) и органическими пероксидами (1,1-дигидропероксициклогексан). После такой обработки на ИК-спектре (Рисунок 1 а) наблюдаются полосы поглощения в областях 1663-1798 и 1568 см^{-1} , соответствующие колебаниям связей кетонной (C=O) и карбоксильной групп (CO₂H). Образование карбоксильных групп подтверждается широкой полосой в области 3000–3600 см^{-1} , относящейся к колебаниям гидроксильного фрагмента – О–Н. Интенсивность полос значительно увеличивается с ростом температуры до 85 °С и концентрации кислоты до 50 %. Использование различных соотношений кислот HNO₃ и H₂SO₄ не выявило значительных изменений на ИК-спектре с присоединением серосодержащих групп. В спектре углеродного волокна, обработанного 1,1-дигидропероксициклогексаном (Рисунок 1 б), наряду с присутствием пиков, относящихся к колебаниям связей С–Н, фиксировались полосы поглощения при 3420 и 1798-1663 см^{-1} , свидетельствующие о наличии образовавшихся связей О–Н и С=О, которые принадлежат карбоксильным группам.

На поверхности углеродных волокон после их обработки кислотами в соотношении HNO₃ : H₂SO₄ = 1 : 1 и 1,1-дигидропероксициклогексаном (Рисунок 2) наблюдается углубление характерных полос (показаны стрелками), к образованию которых приводит специфика конструкции фильеры. Увеличение температуры и концентрации азотной кислоты способствует уменьшению предельного радиуса петли, при котором происходит разрушение волокна. Рост

продолжительности обработки в азотной кислоте и соотношения $\text{HNO}_3 : \text{H}_2\text{SO}_4$ приводит к охрупчиванию волокна. Обработка волокна 1,1-дигидропероксициклогексаном вызывает уменьшение предельного радиуса до 0,75 мм.



а) при различной концентрации HNO_3 ; б) при обработке 1,1-дигидропероксициклогексаном
Рисунок 1 – ИК-спектры обработанных углеродных волокон



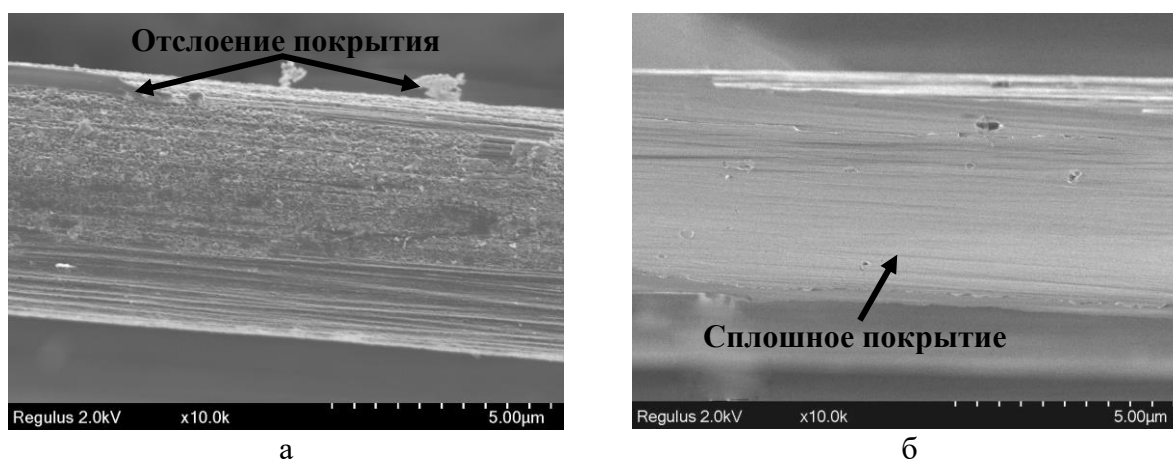
а) исходное волокно; б) при соотношении $\text{HNO}_3 : \text{H}_2\text{SO}_4 = 1 : 1$;
в) обработка 1,1-дигидропероксициклогексаном (60 мин)
Рисунок 2 – Поверхность обработанных углеродных волокон ($\times 5000$)

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 образовывались кетонные и карбоксильные группы. 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

пероксидом максимальное число функциональных групп образуются в течение 60 мин.

В четвертой главе представлены исследования формирования SiO_2 -покрытий на углеродных волокнах методами погружения в золь и электрохимического осаждения из золя.

Методом погружения в раствор золя получены покрытия до и после кислотной обработки поверхности углеродного волокна (Рисунок 3). На поверхности необработанного волокна покрытие формируется неравномерно – наблюдаются участки с отсутствием и отслоением покрытия (показаны стрелками). Обработка поверхности азотной кислотой обеспечивает получение однородного сплошного покрытия.

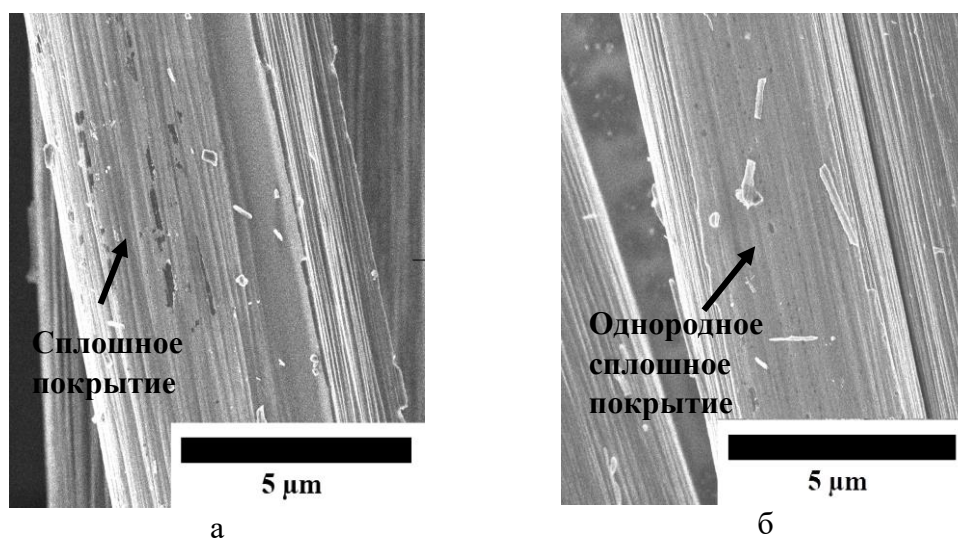


а) до обработки поверхности; б) после обработки поверхности
Рисунок 3 – Волокна с SiO_2 -покрытием ($\times 10000$)

Реакции, происходящие в золь-гель растворе и приводящие к образованию диоксида кремния, влияют на изменение его кинематической вязкости и способность формировать оксидные покрытия. В связи с этим, методом погружения изучали влияние молярного соотношения воды к тетраэтоксисилану на вязкость растворов и формирование покрытий на волокнах. Установлено, что в случае, когда $\text{H}_2\text{O} : \text{TЭОС} < 6$, образуется слаборазветвленная структура силанольных групп с высоким содержанием свободных групп OR и OH при неизменной кинематической вязкости раствора. Если $\text{H}_2\text{O} : \text{TЭОС} > 6$, ускоряется процесс гелеобразования, сопровождающийся протеканием полной реакции

«гидролиз – поликонденсация» и увеличением вязкости. В результате активно образуются фрагменты связей Si-O-Si. Нанесение покрытий при $H_2O : TЭОС < 6$ ведет к избытку ТЭОС и этилового спирта, что способствует появлению трещин в процессе обработки покрытия. При $H_2O : TЭОС \geq 6$ на поверхности углеродного волокна после отжига формируются сплошные SiO_2 -покрытия. 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.

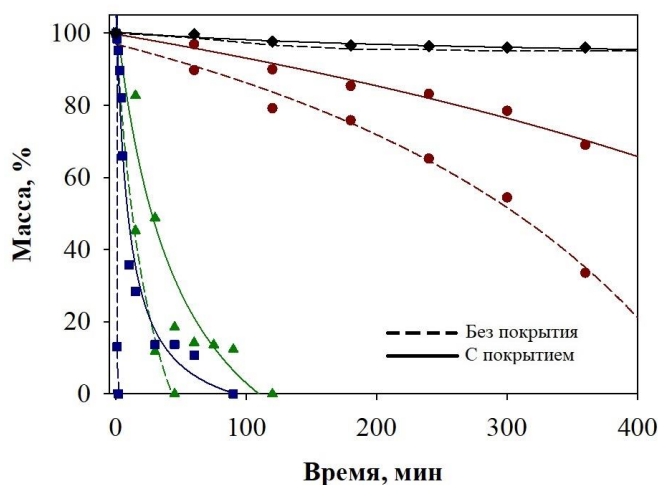
Установлено, что при модификации золя 1,1-дигидропероксициклогексаном в золь-гель растворе формируются необходимые функциональные группы, и в дальнейшем использование метода погружения приводит к образованию сплошного SiO_2 -покрытия на волокнах (Рисунок 4) толщиной (200 ± 70) нм при комнатной температуре и (130 ± 30) нм после отжига.



а) исходное углеродное волокно с модифицированным покрытием; б) обработанное углеродное волокно с модифицированным покрытием
Рисунок 4 - Поверхность образцов ($\times 5000$)

Защитные свойства покрытий, полученных при вязкости 3,63 мм²/с, исследовали в ходе изотермической выдержки в диапазоне температур 500-800 °С (Рисунок 5). После отжига при 600 °С потеря массы углеродного волокна с SiO_2 -покрытием намного меньше (31 %), чем у непокрытых волокон (67 %). Увеличение температуры до 700 °С показало, что углеродные волокна без

покрытия окисляются в течение 30 мин отжига, тогда как SiO₂-покрытие замедляет окисление волокна до 120 мин. При повышении температуры отжига до 800 °C SiO₂-покрытие замедляет деградацию структуры волокна (90 мин), но не останавливает полностью проникновение кислорода под покрытие. Установлено, что нанесенное SiO₂-покрытие проявляет значительный барьерный эффект до 700 °C и в среднем в четыре раза замедляет окисление углеродного волокна.

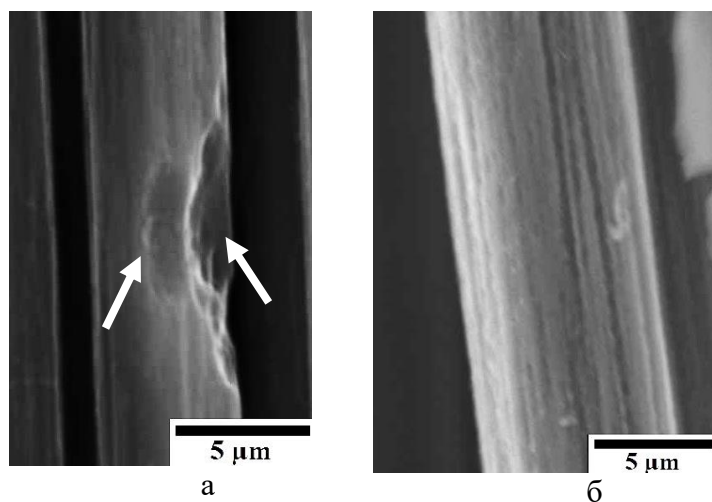


◆ – 500 °C; ● – 600 °C; ▲ – 700 °C; ■ – 800 °C

Рисунок 5 – Зависимость массы волокна от времени отжига

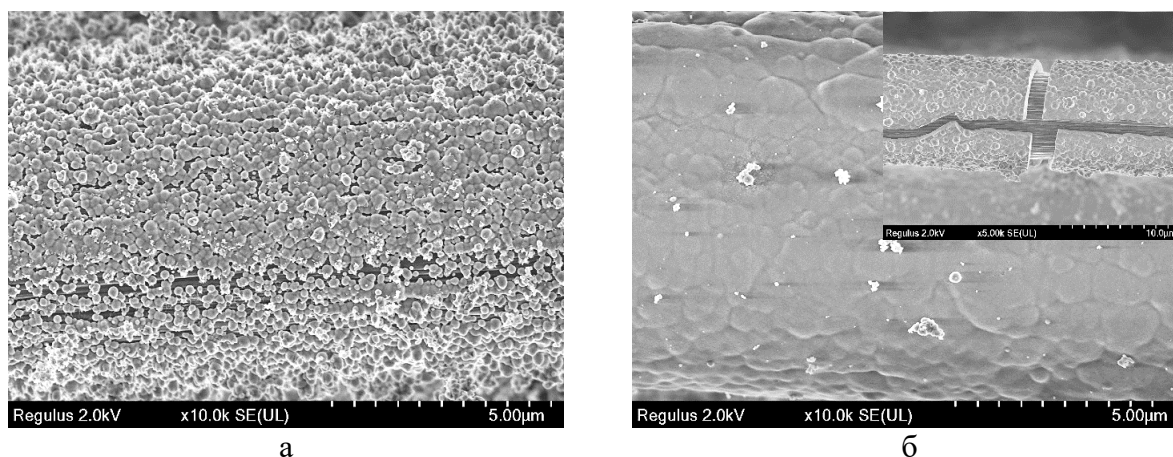
В процессе изотермической выдержки при температуре 700 °C наблюдается деградация углеродного волокна без покрытия (Рисунок 6 а). На покрытых волокнах деградация либо не наблюдается вообще, либо она слабо выражена (Рисунок 6 б). Увеличение температуры отжига выше 700 °C приводит к резкому уменьшению массы покрытых углеродных волокон, что связано с интенсивным разрушением SiO₂-покрытия. Таким образом, изотермическая выдержка углеродных волокон с покрытием показала, что в диапазоне температур 600-700 °C SiO₂-покрытие эффективно защищает поверхность волокна от окисления.

Второй метод нанесения покрытий является двухстадийным и включает электрохимическое нанесение и золь-гель процесс. Метод позволяет формировать на подложке тонкий слой в результате электрохимической реакции, благодаря чему можно наносить покрытия на поверхности любой формы.



а) без покрытия (язвы показаны стрелками); б) с SiO₂-покрытием
 Рисунок 6 - Поверхность углеродных волокон после 30 мин отжига при 700 °С (×3000)

На Рисунке 7 показаны СЭМ-изображения поверхности волокон с осажденным покрытием. 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. Структура покрытия образуется частицами золя, которые в процессе электрохимической реакции осаждаются на поверхность углеродных волокон, коагулируют на ней, увеличиваясь в размерах, и, по данным рентгенофазового анализа, образуют аморфный слой оксидов кремния. На дифрактограмме пики карбоната калия не обнаруживались ввиду его низкого содержания в покрытии. По данным энергодисперсионного анализа химический состав покрытия не зависит от плотности тока и времени осаждения. Из Рисунка 7 следует, что при плотности тока 7 мА/см² углеродное волокно активно покрывается коагулированными частицами, а при значении 14 мА/см² происходит процесс образования сплошного покрытия вследствие работы двойного электрического слоя «положительно заряженные коагулированные частицы (анод) – углеродные волокна (катод)». Этот механизм согласуется с результатами, полученными ранее другими авторами.



а) $j=7 \text{ mA/cm}^2$; б) $j=14 \text{ mA/cm}^2$

Рисунок 7 – Поверхность волокон с покрытием при времени осаждения 90 с с разными плотностями тока ($\times 10000$)

Зависимость толщины покрытия от времени осаждения и плотности тока показана на Рисунке 8. Толщина осажденных покрытий растет с увеличением времени осаждения и плотности тока. Из представленных зависимостей следует, что при плотности тока 7 mA/cm^2 волокно активно покрывается коагулированными частицами, а в интервале от 7 mA/cm^2 до 14 mA/cm^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 mA/cm^2 перестает влиять на толщину покрытия. Максимальная толщина покрытия при проведении экспериментов составила 944 nm при $j=14 \text{ mA/cm}^2$.

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

На Рисунке 9 а представлены кривые теплового эффекта и изменения массы углеродного волокна с осажденным покрытием при нагреве до $900 \text{ }^\circ\text{C}$. На всем протяжении нагрева происходит непрерывное уменьшение массы образца вследствие эндотермического испарения разлагающихся компонентов покрытия (этокси- и силанольные группы) и полиморфного превращения диоксида кремния с образованием структуры кварца.

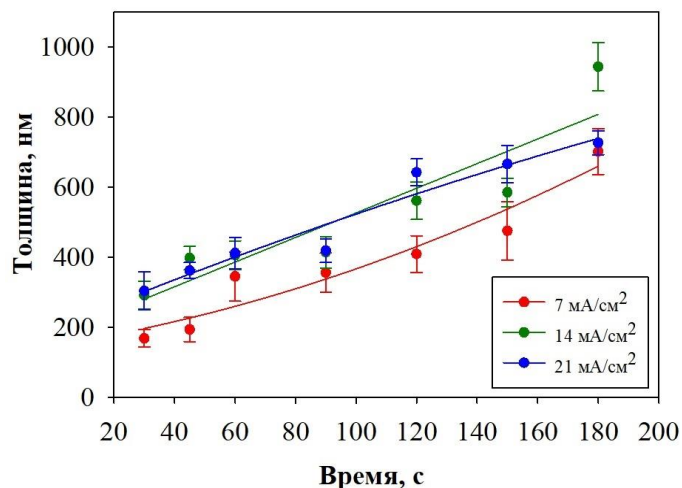


Рисунок 8 – Зависимость толщины покрытия от времени осаждения и плотности тока

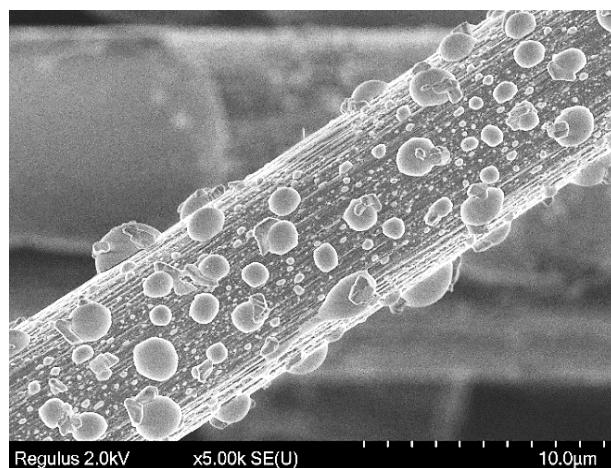
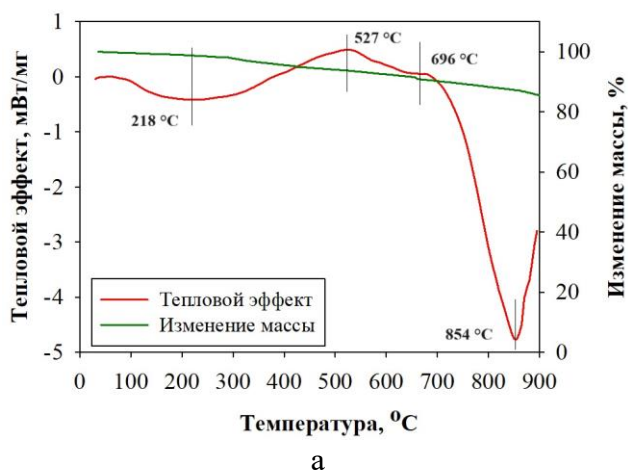


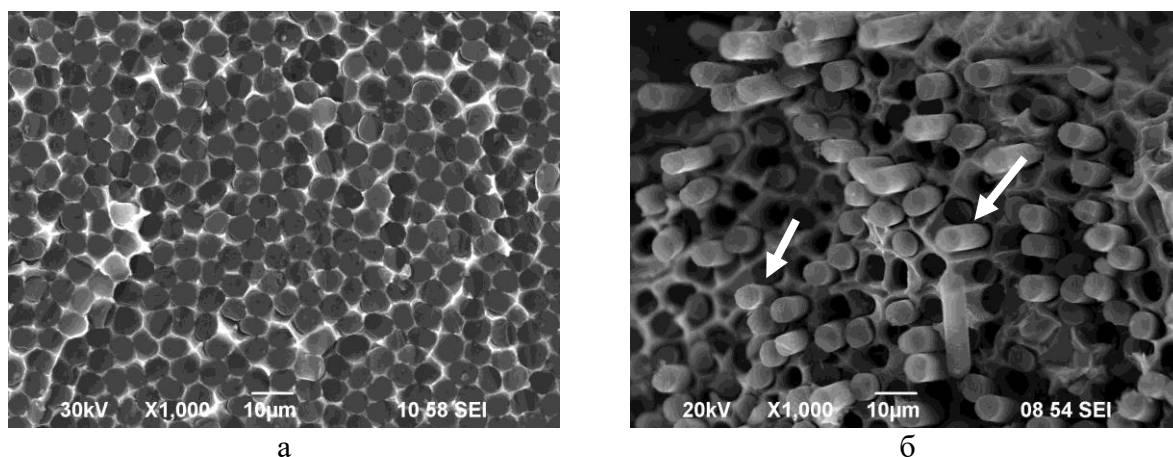
Рисунок 9 – Тепловой эффект и изменение массы в процессе нагрева покрытий (а) и поверхность углеродного волокна после нагрева при температуре 900 °C ($\times 5000$) (б)

На кривой теплового эффекта наблюдаются два эндотермических и один экзотермический пик. Первый эндотермический пик при температуре 218 °C связан с испарением термически разлагающихся компонентов покрытия. Появление экзотермического пика при температуре 527 °C обусловлено термическим разложением связанных внутримолекулярной водородной связью силанольных групп, чему сопутствует экзоэффект. В интервале температур 527-696 °C 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 °C входящего в его состав карбоната

калия. В результате под действием сил поверхностного натяжения из расплава на поверхности волокон образуются капли (Рисунок 9 б), 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.

Пятая глава посвящена исследованию строения и свойств полученного углеалюминиевого композита, армированного углеродными волокнами с барьерным SiO₂-покрытием. Методом пакетной формовки получили образцы углеалюминиевого композита с барьерным покрытием на поверхности углеродных волокон - толщина покрытия (127 ± 30) нм. В композите без покрытия содержание Al₄C₃ составляло 11,2 %, что свидетельствует о химическом взаимодействии волокна и алюминиевой матрицы. После нанесения барьерного покрытия количество Al₄C₃ уменьшилось до 3 %.

Для того чтобы установить влияние покрытия на характер взаимодействия компонентов и прочностные свойства углеалюминиевого композита проводили статические испытания на трехточечный изгиб. Средние значения предела прочности составили 350 и 520 МПа для образцов без покрытия и с SiO₂-покрытием соответственно. Фрактографический анализ показал корреляцию между типом поверхности разрушения образцов и их прочностью: чем более развит рельеф поверхности разрушения, тем большей прочностью обладает материал. 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 10 а). Композит, армированный волокнами с SiO₂-покрытием, обладает более развитой поверхностью разрушения (Рисунок 10 б), на которой видны отдельно выступающие волокна (обозначены стрелками), что свидетельствует о высоком сопротивлении разрушению такой структуры без деструкции поверхности волокон и образования хрупких карбидов. Это подтверждают результаты проведенного рентгенофазового анализа.



а) без покрытия; б) с SiO₂-покрытием

Рисунок 10 – Поверхности разрушения образцов углеалюминиевых композитов с волокном

Методом протягивания углеродных волокон с электрохимически осажденным SiO₂-покрытием толщиной (255 ± 45) нм из расплава алюминия получали образцы углеалюминиевой композиционной проволоки. Средний предел прочности композитов после испытаний на трехточечный изгиб показан на Рисунке 11, а поверхность разрушения образцов после механических испытаний - на Рисунке 12.

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 SiO₂-покрытие вокруг углеродного волокна. В процессе получения композита покрытие не разрушается, и карбид алюминия практически не образуется.

Таким образом, SiO₂-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.

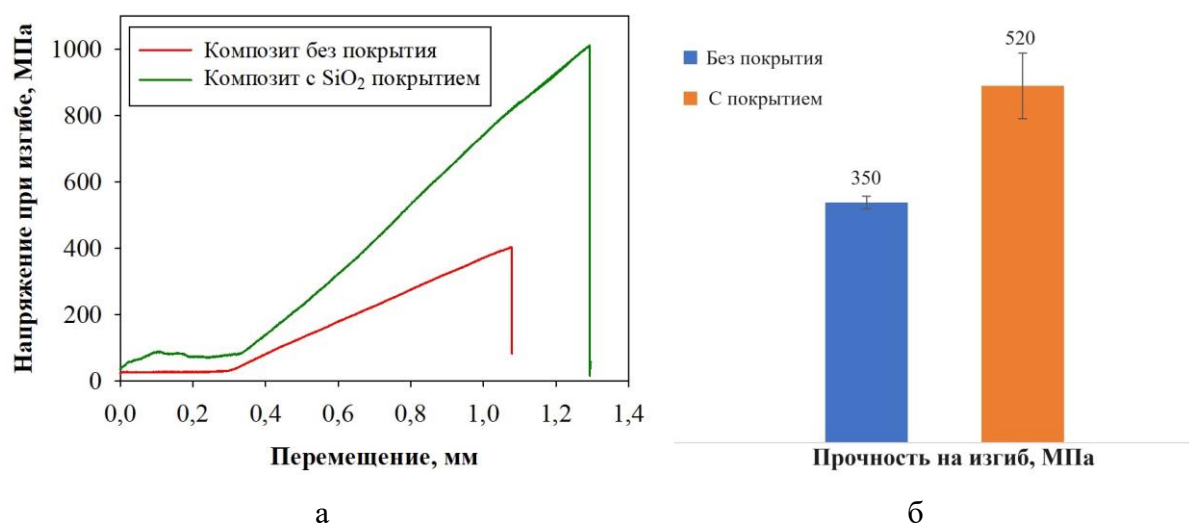
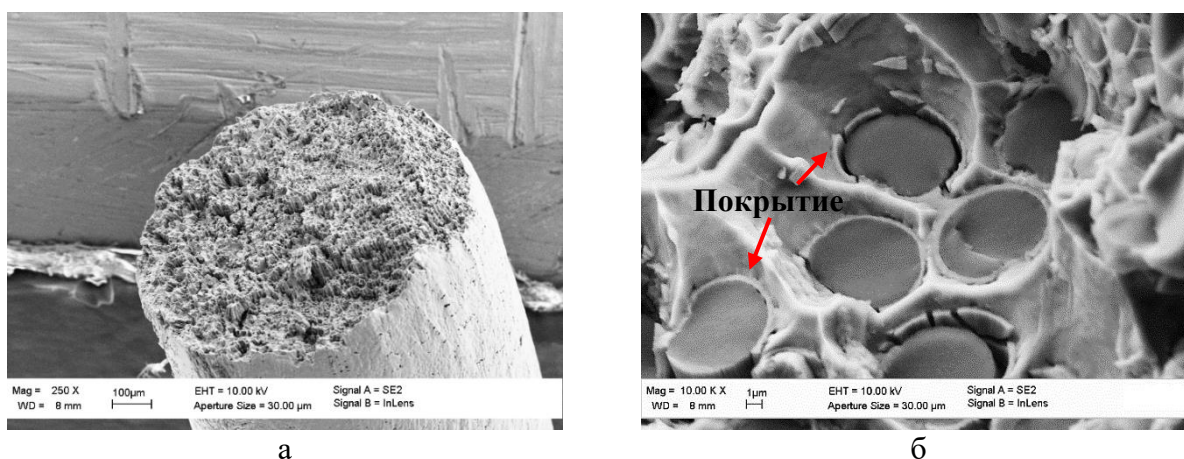


Рисунок 11 – Диаграмма нагружения (а) и средняя прочность (б) при трехточечном изгибе образцов композитов



а) поверхность разрушения ($\times 250$); б) покрытие на поверхности волокна ($\times 10000$)
Рисунок 12 – Поверхности разрушения образцов углеалюминиевых композитов с SiO₂-покрытием

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

1 Обработка поверхности углеродного волокна азотной кислотой, 1,1-дигидропероксициклогексаном и смесью кислот (HNO₃ и H₂SO₄) 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-дигидропероксицикло-гексаном 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-дигидропероксицикло-гексаном 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 $\text{мА}/\text{см}^2$).

5 Показано, что на воздухе в диапазоне температур 500-700 °С барьерные покрытия замедляют деградацию структуры поверхности углеродного волокна.

По данным СЭМ-микроскопии, SiO₂-покрытие, полученное различными методами, до 700 °С эффективно защищает углеродное волокно от деградации. Вне зависимости от метода получения покрытия, в процессе нагрева при температуре выше 700 °С 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 SiO₂-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.

Основные результаты диссертации опубликованы в 30 научных публикациях, наиболее значимыми из которых являются:

- в ведущих рецензируемых научных журналах, рекомендованных ВАК Министерства науки и высшего образования РФ:

1. 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 (3). – С. 360-365.

2. 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.

3. 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.

- в рецензируемых научных изданиях, включенных в международные базы данных Scopus и Web of Science:

1. Галлямова Р.Ф. Исследование SiO₂ покрытия, нанесенного на углеродное волокно золь-гель методом / Р.Ф. Галлямова, А.Г. Бадамшин, С.Н. Гальшев, Ф.Ф. Мусин, В.А. Докичев // Композиты и наноструктуры. – Т. 9(3–4). – 2017. – С. 46-48.

2. Gallyamova, R.F. Investigation of Protective Coatings for Carbon Fibers by the Sol-Gel Method / R.F. Gallyamova, S.N. Galyshev, F.F. Musin, A.G. Badamshin, V.A. Dokichev // Solid State Phenomena. – 2018. – Vol. 284. – P.1242-1247.

3. Гальшев, С.Н. О прочности углеалюминиевой композитной проволоки / С.Н. Гальшев, А.И. Гомзин, Р.Ф. Галлямова, А.Ю. Назаров, Э.Л. Варданян Ф.Ф. Мусин // Композиты и наноструктуры. – 2018. – №10. – С.129-133.

4. Galyshev, S. N. On the liquid-phase technology of carbon fiber/aluminum matrix composites / S. N. Galyshev, A.I. Gomzin, R.F. Gallyamova, I. Khodos, F. F. Musin // International Journal of Minerals, Metallurgy and Materials. – 2019. – Vol. 26. – No. 12. – P. 1578-1584.

- технические объекты интеллектуальной собственности:

1. Пат. 2709025 С1 Российская Федерация, МПК Н01В 13/16. Способ получения алюминиевых композитных проводов, армированных длинномерным волокном / Варданян Э.Л., Назаров А. Ю., Рамазанов К.Н., Галлямова Р.Ф., Гомзин А.И., Гальшев С.Н., Мусин Ф.Ф., Тагиров Д.В. № 2019115904: заявл. 23.05.2019; опубл. 13.12.2019, Бюл. № 35. 6 с.