

# Композиты и наноструктуры (Composites and Nanostructures)

Научно-технический журнал

<http://www.issp.ac.ru/journal/composites/>

ISSN 1999-7590

Издаётся с 2009 г.

## Учредители:

ИФТТ РАН

ООО «Научно-техническое предприятие  
«Виразж-Центр»

## Редакция: ИФТТ РАН

Россия, 142432, г. Черноголовка Московской обл.

Тел./Факс: +7(49652)22493

<http://www.issp.ac.ru>

Ведущий редактор: Нелли Анатольевна Прокопенко

## Издательство:

ООО НТП «Виразж-Центр»

Россия, 105264, Москва, ул. Верхняя Первомай-  
ская, д. 49, корп. 1 офис 401.

Почтовый адрес: Россия, 105043, Москва, а/я 29

Тел.: 7 495 780-94-73

<http://www.machizdat.ru>

e-mail: [virste@dol.ru](mailto:virste@dol.ru)

Директор журнала

М.А.Мензуллов

Вёрстка

А.А.Мензуллов

Отпечатано: ООО «РПЦ ОФОРТ» г. Москва, пр-кт

Будённого, 21

Заказ №

Тираж 100

Цена – договорная

Журнал зарегистрирован Федеральной службой  
по надзору в сфере связи и массовых коммуни-  
каций.

Свидетельство о регистрации средства массовой  
информации № ФС77-33449 от 08.10.2008.

*Авторы опубликованных материалов несут полную ответ-  
ственность за достоверность приведённых сведений, а также за нали-  
чие в них данных, не подлежащих открытой публикации. Мате-  
риалы рецензируются.*

*Перепечатка, все виды копирования и воспроизведения материа-  
лов, публикуемых в журнале, осуществляются только с  
разрешения редакции.*

**На первой стр. обложки:** Рис. 3. Изображения поверхности уг-  
леродных волокон после обработки лазером, полученные при по-  
мощи растрового электронного микроскопа: мощность пучка  
105 Вт/см<sup>2</sup> (а) и 106 Вт/см<sup>2</sup> (б).

«Сегрегация примесей на поверхности углеродного волокна при  
электрохимической обработке» стр. 24.

## Главный редактор

**С.Т. Милейко**

д-р техн. наук, проф., ИФТТ РАН, Россия

## Редакционная коллегия

**М.И. Алымов**

чл.-корр. РАН, ИМЕТ РАН, Россия

**Р. А. Андриевский**

д-р физ.-мат. наук, ИПХФ РАН, Россия

**Ю.О. Бахвалов**

д-р техн. наук, ГКНПЦ им. Хруничева, Россия

**С.И. Бредихин**

д-р физ.-мат. наук, ИФТТ РАН, Россия

**Л.Р. Вишняков**

д-р техн. наук, ИПМ НАНУ, Украина

**В. В. Викулин**

проф., ФГУП ОНПП «ТЕХНОЛОГИЯ»

**В.М. Кийко**

канд. техн. наук, ИФТТ РАН, Россия

**Ю.Р. Колобов**

д-р физ.-мат. наук, проф., БелГУ, Россия

**В.И. Костиков**

чл.-корр. РАН, МИСИС, Россия

**А.М. Куперман**

д-р техн. наук, ИХФ РАН им. Н.Н. Семёнова, Россия

**С.А. Лурье**

д-р физ.-мат. наук, ВЦ РАН, Россия

**Б.Е. Победря**

д-р физ.-мат. наук, проф., МГУ им. М.В. Ломоносова, Россия

**В.Г. Севастьянов**

д-р хим. наук, ИОНХ РАН, Россия

**А.В. Серебряков**

д-р техн. наук, проф., ИФТТ РАН, Россия

**A.R. Bunsell**

проф., Франция

**K. Chawla**

проф., США

**T-W. Chou**

проф., США

**George C. Sih**

проф., США

**Shanyi Du**

проф., Китай

**T. Ishihara**

проф. Япония

**A. Kelly**

проф., Великобритания

**A. Koyama**

проф. Япония

**W.M. Kriven**

проф., США

**L.M. Manocha**

проф., Индия

**V.M. Orera**

проф., Испания

**H. Schneider**

проф., Германия

**K. Schulte**

проф., Германия

**M. Singh**

проф., США

**H.D. Wagner**

проф., Израиль

# Composites and Nanostructures

<http://www.issp.ac.ru/journal/composites/>

ISSN 1999-7590

**Editor-in-Chief:**

Professor **S.T. Mileiko**,  
Institute of Solid State Physics of RAS , Russia

**Editorial Board:**

Professor **M.I. Alymov**

**A.A. Baikov**

Institute of Metallurgy and Materials Science of RAS, Russia

Professor **R. A. Andriyevskii**

Institute of Problem of Chemical Physics of RAS, Russia

Dr **Yu.O. Bakhvalov**

Khrunichev State Research and Production Space Center, Russia

Dr **S.I. Bredikhin**

Institute of Solid State Physics of RAS , Russia

Professor **A.R. Bunsell**

Ecole Nationale Supérieure des Mines de Paris, France

Professor **K. Chawla**

University of Alabama, USA

Professor **T-W. Chou**

University of Delaware, USA

Professor **T. Ishihara**

Japan

Professor **Shanyi Du**

Harbin Institute of Technology, China

Professor **A. Kelly**

University of Cambridge, UK

Dr **V.M. Kiiko**

Institute of Solid State Physics of RAS , Russia

Professor **A. Koyama**

Kyoto University, Japan

Professor **Yu.R. Kolobov**

Belgorod State University, Russia

Professor **V.I. Kostikov**

State Technological University «Moscow Institute of Steel and Alloys»,  
Russia

Professor **W.M. Kriven**

The University of Illinois at Urbana-Champaign, USA

Dr. **A.M. Kuperman**

Institute of Chemical Physics of RAS , Russia

Professor **S.A. Lurie**

Dorodnicyn Computing Centre of RAS, Russia

Professor **L.M. Manocha**

Sardar Patle University, India

Professor **V.M. Orera**

Instituto de Ciencia de Materiales, Spain

Professor **B.E. Pobyedrya**

Lomonosov Moscow State University, Russia

Professor **H. Schneider**

Institute of Crystallography, University of Koeln, Germany

Professor **K. Schulte**

Technical University Hamburg – Hamburg, Germany

Professor **George C. Sih**

Lehigh University, Bethlehem, USA

Professor **A.V. Serebryakov**

Institute of Solid State Physics of RAS , Russia

Professor **V.G. Sevastyanov**

Institute of General and Inorganic Chemistry of RAS , Russia

Dr **M. Sing**

NASA Glenn Centre, USA

Professor **V.V. Vikulin**

FSUE ORPE «TEKNOLOGIYA» State Research Centre of the Russian  
Federation, Russia

Dr **Leon Vishnyakov**

Frantsevich Institute for Problems of Materials Science, Ukrain

Professor **H.D. Wagner**

Weizmann Institute of Science, Israel

**Established by:**

Solid State Physics Institute

Russian Academy of Sciences

(ISSP RAS)

and

Science Technical Enterprise

«Virag-Centre» LTD

**ISSP RAS:**

2, Institutskaya str., Chernogolovka, Moscow district., Russia, 142432

**Tel./Fax:** +7(49652)22493

<http://www.issp.ac.ru/journal/composites/>

**Editor:** Nelli Prokopenko

**Publishing House:**

STE Virag-Centre LTD

49/1, Verchnyaya Pervomayskaya str., Moscow,  
Russia, 105264.

Phone: 7 495 780 94 73

<http://www.mashizdat.ru>

**Director of journal**

M.A. Menzullov

**Making-up**

A.A. Menzullov

*Subscriptions: please apply to one of the partners  
of JSC «MK-Periodica» in your country or to JSC  
«MK-Periodica» directly:*

*39, Gilyarovsky Street, Moscow Russia, 129110;*

*Tel: +7(495) 681-9137, 681-9763;*

*Fax +7(495) 681-3798*

*E-mail: [info@periodicals.ru](mailto:info@periodicals.ru)*

*<http://www.periodicals.ru>*

*(Inquire Komposity i nanostructurey)*

**Photo on the cover:** Fig. 3. Scanning electron microscopy micrographs  
of carbon fiber surface after laser treatment.

«SURFACE IMPURITY SEGREGATION IN CARBON FIBERS UNDER  
ELECTROCHEMICAL TREATMENT» p, 24

## СОДЕРЖАНИЕ

**С.Т. Милейко**

**18-АЯ МЕЖДУНАРОДНАЯ КОНФЕРЕНЦИЯ ПО КОМПОЗИТНЫМ МАТЕРИАЛАМ (ICCM-18) .....5**

ICCM-18 - International Conference on Composite Materials проходила на жёлтоморском острове Чейджу (Южная Корея) с 21 по 26 августа 2011 г. Конференции серии ICCM, проводимые регулярно, раз в 2 года, ведут свою историю от ICCM-1, имевшей место в 1975 г и состоявшей из двух частей, первая из которых была проведена в Европе (Женева), вторая – в Америке (Чикаго). Автор настоящего отчёта участвовал во многих конференциях этой серии, начиная с подготовки первой и включая пять из семи последних, и потому может проследить отражение общемировых тенденций в развитии конструкционных композитов в тематике этой серии конференций и значимости представляемых на эти конференции докладов (с. 5-23; ил. 6).

**В.Д.Борман, В.Я.Варшавский, А.Л.Кванин, Ю.Ю.Лебединский, М.А.Пушкин, В.Н.Тронин, В.И.Троян**

**СЕГРЕГАЦИЯ ПРИМЕСЕЙ НА ПОВЕРХНОСТИ УГЛЕРОДНОГО ВОЛОКНА ПРИ ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОЙ ОБРАБОТКЕ ..... 24**

Углеродные волокна (УВ) – современный материал, используемый в качестве армирующего наполнителя в композиционных материалах. Физико-химические свойства поверхности УВ критическим образом влияют на механические свойства композита. Исследовано изменение физико-химических свойств поверхности УВ при электрохимической обработке в умягченной воде с различной интенсивностью. Обнаружено явление сегрегации примесных атомов на поверхности волокон (с. 24-35; ил. 6).

**В.Б.Литвинов, Л.П.Кобец, М.С.Токсанбаев, И.С.Деев, Л.М.Бучнев**

**СТРУКТУРНО-МЕХАНИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ВЫСОКОПРОЧНЫХ УГЛЕРОДНЫХ ВОЛОКОН ..... 36**

Уточнено «микрокомпозитное» строение трех типов углеродных (УВ) ПАН волокон, в которых «армирующей» микрофазой являются аксиально ориентированные фибриллы, распределенные в квази-изотропной (коксообразной) среде – «микроматрице». Предложена уточненная модель строения УВ, позволяющая количественно анализировать их механические свойства. Для УВ марки HTS обнаружена пластическая вытяжка, вызывающая дополнительное уменьшение диаметра волокна. Предложен механизм ее появления, дана методика обнаружения и расчета. Прочность исследованных волокон растет с уменьшением толщины фибрилл и зависит в основном от концентрации поверхностных дефектов, уровень которых определяет вариацию этого показателя в нити, жгуте (с. 36-50 ил. 8).

**Л.П.Кобец**

**АКТИВИРОВАНИЕ ПОВЕРХНОСТИ ВОЛОКОН РАЗЛИЧНОЙ ПРИРОДЫ И КИНЕТИКА РАСПАДА АЗОТНОЙ КИСЛОТЫ .....51**

Предложена схема автокаталитического распада азотной кислоты в присутствии углеродных волокон. Обнаружен автоколебательный режим образования диоксида азота, предопределяющий соответствующие колебания свойств обработанных кислотой углеродных и борных волокон, и пластиков на их основе. При активировании борных волокон период автоколебаний нарастает от нескольких секунд по закону корня квадратного из времени, при окислении углеродных волокон он составляет десятки минут. Использование автоколебательного режима позволяет существенно сократить продолжительность окислительной обработки высокопрочных наполнителей полимерных композиционных материалов (с. 51-63; ил. 8).

## CONTENS

**S.T. Mileiko**  
ICCM-18 - INTERNATIONAL CONFERENCE ON COMPOSITE MATERIALS .....5

**V.D.Borman, V.Ya.Varshavskiy, A.L.Kvanin, Yu.Yu.Lebedinskii,  
M.A.Pushkin, V.N.Tronin, V.I.Troyan**  
SURFACE IMPURITY SEGREGATION IN CARBON FIBERS  
UNDER ELECTROCHEMICAL TREATMENT .....24

Carbon fiber (CF) is a modern material used as an reinforcement in composites. Physical and chemical properties of CF surface affect crucially mechanical properties of composite. The change of CF surface properties as a result electrochemical treatment of various intensities in softened water is studied. The segregation of impurity atoms at CF surface is observed (p. 24-35; fig. 6).

**V.B. Litvinov, L.P. Kobetz, M.S.Toksanbaev, I.S.Deev, L.M.Buchnev**  
ANALYSIS OF VISCOELASTIC PROPERTIES OF POLYMER BASED COMPOSITES  
WITH CARBON NANOFILLERS .....36

It is refined a «microcomposite» structure of three types of PAN carbon fibers, in which the «reinforcement» microphase are axially oriented fibrils distributed in a quasi-isotropic (coke) environment – «microarray». A refined model of the microstructure of fibers is proposed, which allows a quantitative analysis of their mechanical properties. For the HTC carbon fibre it is found a plastic elongation, causing a further reduction in fiber diameter. The mechanism of its appearance is suggested a method of its detection and evaluation is given. It is shown that the strength of tested fibers depends mostly on the concentration of the surface defects, which determines a variation in the filaments and fibers strength (p. 36–50; fig. 8).

**L.P.Kobetz**  
ACTIVATION OF THE FIBERS SURFACES OF DIFFERENT NATURE AND KINETICS DECAY  
OF NITRIC ACID.....51

A scheme of autocatalytic decay of nitric acid in the presence of carbon fibers is proposed. A self-oscillatory mode of the formation of nitrogen dioxide, with predetermines the corresponding fluctuations in the properties of carbon and boron fibers, as well as corresponding reinforced plastics is found. By activating the boron fibres the oscillation the period increases from a few seconds under the of the square root of time law; during the oxidation of carbon fibers, this is tens of minutes. Using the self-oscillating mode can significantly shorten the duration of the oxidative processing of high strength fibres to reinforce plastics (p. 51–63; fig. 8).

## 18-АЯ МЕЖДУНАРОДНАЯ КОНФЕРЕНЦИЯ ПО КОМПОЗИТНЫМ МАТЕРИАЛАМ (ICCM-18)

### 1. Введение

ICCM-18 - International Conference on Composite Materials проходила на жёлтоморском острове Чейджу (Южная Корея) с 21 по 26 августа 2011 г. Конференции серии ICCM, проводимые регулярно, раз в 2 года, ведут свою историю от ICCM-1, имевшей место в 1975 г и состоявшей из двух частей, первая из которых была проведена в Европе (Женева), вторая – в Америке (Чикаго). Автор настоящего отчёта участвовал во многих конференциях этой серии, начиная с подготовки первой и включая пять из семи последних, и потому может проследить отражение общемировых тенденций в развитии конструкционных композитов в тематике этой серии конференций и значимости представляемых на эти конференции докладов.

Рост числа участников конференции серии ICCM (Рис. 1) в последние годы объясняется, по мнению автора настоящего отчета, во-первых, резким ростом количества эффективных приложений композитов типа армированных пластиков (в гражданской авиации, прежде всего), и, во-вторых, ожиданиями, связанными с применениями нановолокон различного рода и расширением круга матриц, включая новые полимеры и металлы.

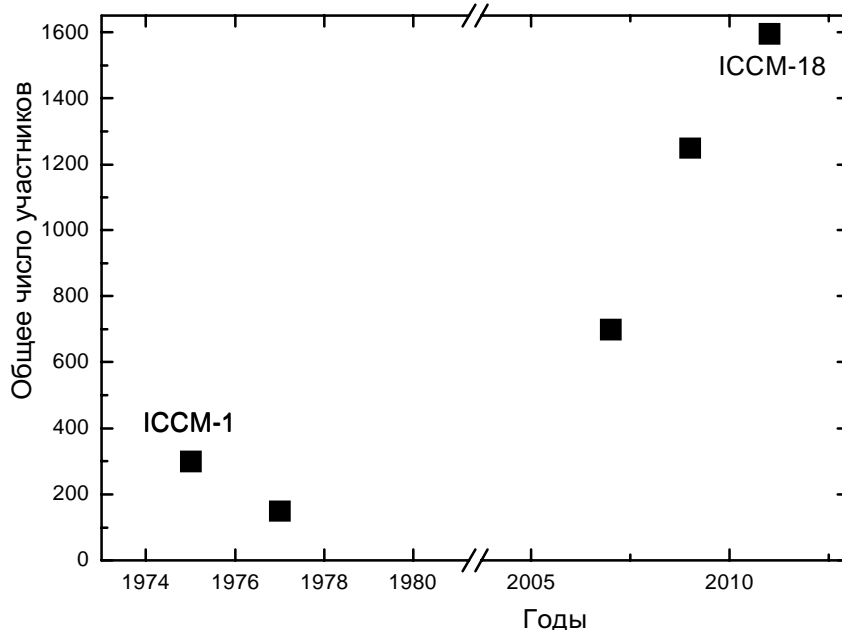


Рис. 1. Число участников конференций серии ICCM годам

Следует умеренно положительно расценить рост числа российских участников конференции ICCM (Рис. 2); умеренность определяется тем, что российское представительство на фоне числа участников других стран выглядит более чем скромно.

Как всегда, конференция проводилась в формате большого количества параллельных заседаний (до 10) с устными докладами и значительным числом стендов, так что одному участнику такой конференции прослушать и просмотреть все наиболее интересные доклады не представляется возможным. Поэтому настоящий отчёт – результат заслушивания автором лишь в примерно 10%

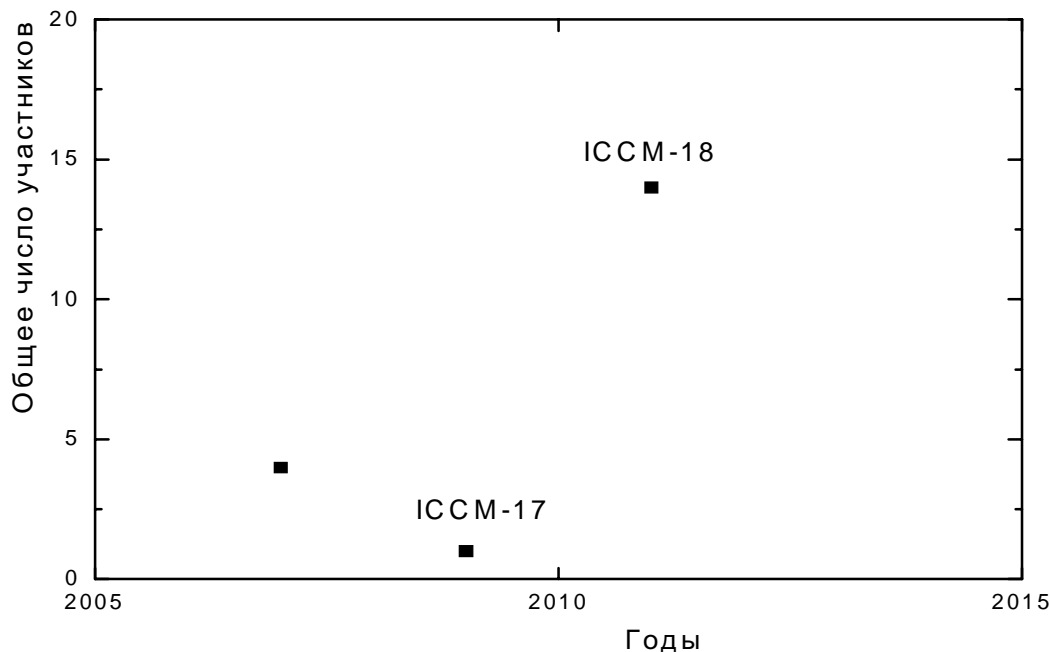


Рис. 2. Число российских участников на последних трёх конференциях серии ICCM

общего числа докладов и анализа опубликованных текстов наиболее значимых, по мнению автора, докладов зарубежных авторов.

## 2. Волокна

### 2.1. Углеволокна

Прежде всего следует отметить прогнозируемый рост производства и потребления углеволокон. Так, компания Боинг, один из лидеров в действительно эффективном применении современного углеволокна даёт следующий прогноз (см. Рис. 3).

Речь при этом идёт (доклад К. Kageyama, **Carbon fiber innovation**, School of Engineering, The University of Tokyo) и о так называемых пост-шиндовских<sup>1</sup> технологиях производства волокна с повышенными характеристиками, которые характеризовались бы меньшими выбросами CO<sub>2</sub>, меньшей энергоёмкостью и большей производительностью.

Основная цель разработки пост-шиндовской технологии производства углеволокна состоит в увеличении на порядок производительности процесса – мощность одной линии должна составлять 20 000 т/год, энергоёмкость сокращается в 2 раза, выброс CO<sub>2</sub> - в 2 раза. Волокна при этом планируются с умеренными механическими характеристиками, достаточными для широкого использования их в автомобильной промышленности.

### 2.2. Нановолокна

B. Lee, K. Park, W. Yu, I. Choi and K.H. Oh (Department of Materials Science and Engineering, Seoul National University, Seoul, Korea and High-Temperature Energy Materials Center, Korea Institute of Science

<sup>1</sup> По имени Akira Shindo (фирма Toray), автора одного из первых патентов на способ производства углеволокна из ПАН-прекурсора.

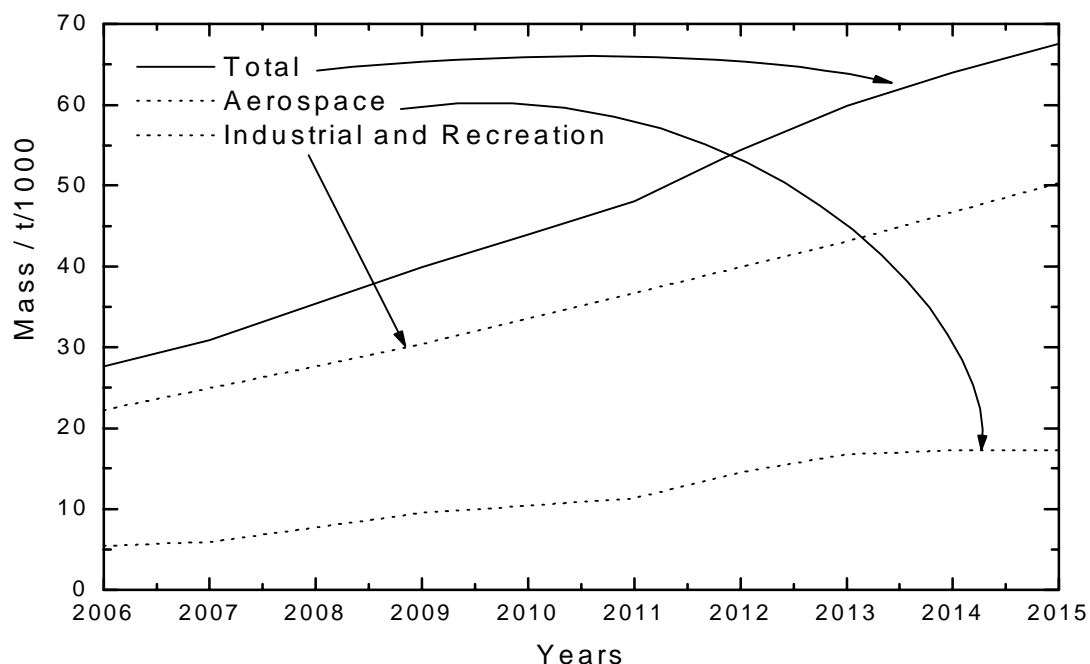


Рис. 3. Прогноз компании Боинг роста потребления углеволокон (см., ниже в разделе 7.1 доклад Янга). Массы приведены в тысячах тонн

and Technology, Seoul, Korea) в докладе **Mechanical and structural characterizations of pan-derived hollow carbon nanofibers** сообщили о получении, структуре и механических свойствах полых наноуглеволокон. ПАН-прекурсор с внутренним стержнем, состоящим из смеси Styrene-acrylonitrile (SAN) получался коаксиальным электроспиннингом. Далее следовали обычные процедуры стабилизации и карбонизации, в течение которых SAN плавился в результате взаимодействия с кислородом воздуха. Модуль Юнга и прочность полученных волокон невелики (15.9 и 0.5 ГПа, соответственно, для тонкостенных волокон; 60 и 1.2 ГПа для более толстостенных волокон). Это определяется неориентированной структурой турбостратного графита в стенке. Авторы планируют в будущем улучшить ориентацию и повысить механические характеристики.

### 2.3. Углеродные нанотрубки (УНТы)

Продолжает активно работать с УНТами группа проф. Цу-Вэй Чу, представившего совместно с корейской группой доклад T.W. Chou, W.B. Lu, M. Zu, J.H. Byun, B.S. Kim (Department of Mechanical Engineering and Center for Composite Materials, University of Delaware, USA and Composite Materials Research Group, Korea Institute of Materials Science, Korea) **Carbon nanotube fibers: challenges and opportunities**. Доклад посвящен волокнам-канатам на основе УНТов, возможность получения которых основана на межтрубном взаимодействии Ван-дер-Ваальсова типа. Известны три основных способа получения УНТ-волокон:

1. Спиннинг суспензии УНТов по схеме, подобной схеме получения арамидных волокон. Этот метод используется как для получения сухого каната, так и каната, пропитанного полимером.
2. Скрутка леса (ковра) «полу-ориентированных» УНТов, выращенных на подложке
3. Скрутка волокон из аэрогеля УНТов в том виде, как они получают в CVD- реакторе.

Наибольшей прочностью обладают волокна, полученные из УНТ-аэрогеля, она находится на уровне 600 ГПа при модуле Юнга 100-200 ГПа. Прочность волокна зависит от длины исходного леса трубок, возрастает от 0.32 до 0.85 ГПа при изменении указанной длины от 300 до 650 нм. Это связано, по-видимому, не только с увеличением вклада трения при увеличении длины нанотрубки, но и с уменьшением дефектности волокна, связанного с концом нанотрубок. Тип пост-процесса также может влиять на прочность волокна-каната.

Зависимость прочности (в МПа) от диаметра (в мкм) волокна аппроксимируются зависимостью:

$$\sigma = 22617 \times \delta^{1.42}$$

Интересно, что разброс прочности таких волокон меньше разброса прочности отдельных трубок, но существенно больше соответствующих характеристик стекло- и углеволокна.

Доклад Seong Woo Ryu, Jae Won Hwang and Soon Hyung Hong (Department of Materials Science and Engineering, Korea Advanced Institute of Science and Technology) **Fabrication and mechanical properties of carbon nanotube fiber nanocomposite** посвящён получению канатов путём спиннинга леса вертикально выращенных УНТов. Непропитанные каналы с большим количеством пор имеют невысокую прочность, около 100 МПа. Уплотнение круткой и пропиткой, например, поливиниловым спиртом, приводит к повышению прочности, величина которой достигает 1100 МПа. Впрочем, авторы не указывают на то, к какому сечению они относят измеренную предельную нагрузку.

Следующая работа, нацеленная на производство непрерывных волокон из УНТов, представлена в стендовом докладе [Y. Jung, J. Song, Y. Jeong (Department of Organic Materials and Fiber Engineering, Soongsil University, Seoul, Korea) **Fabrication of Continuous Carbon Nanotube Fibers**]. Ферроцен (ferrocene) в качестве катализатора и тиофан (thiophene) в качестве источника углерода, растворенные в ацетоне, подаются в реакционную зону вместе с водородом; формирующаяся паутина подаётся в водяную ванну, проходя через которую нить оказывается непрерывным волокном, построенным из УНТов.

### 3. Углепластики

Всегдашняя проблема увеличения прочности границы раздела в углепластике продолжает быть предметом многих исследований. Так, в докладе Y. Li, Q. Peng, X. He, R. Wang, L. Mei, C. Wang (Center for Composite Materials and Structures, Harbin Institute of Technology, Harbin, China) **Effect of PAMAM layer on the interface properties of carbon fiber reinforced epoxy matrix composites** предпринимается попытка упрочнить границу путём нанесения Poly(amido amine) (PAMAM) dendrimers на поверхность волокна погружением волокна в метанол, содержащий PAMAM (Рис. 4).

Авторы доклада [Long-cheng Tang, Hui Zhang, Hui Zhang, Xiao-ping Wu, Zhong Zhang (National Center for Nanoscience and Technology, Beijing, China and Department of Modern Mechanics, University of Science and Technology of China, Hefei) **Improvements and mechanisms of the interface strength between fiber and epoxy resin filled with the alumina nanoparticles**] утверждают, что наполнение эпоксидной матрицы наночастицами оксида алюминия существенно повышает прочность границы раздела, примерно в 2 раза при ~18% весовом содержании частиц.

Вариант экологически более разумной технологии углепластика со ссылкой на J. Takahashi, MTM Department Seminar, Leuven, Belgium, October 7, 2010, обсуждается в уже цитированном докладе К. Kageyama, **Carbon fiber innovation**, School of Engineering, The University of Tokyo. Этот вариант технологии, разрабатываемый в рамках специального японского проекта применительно к запросам



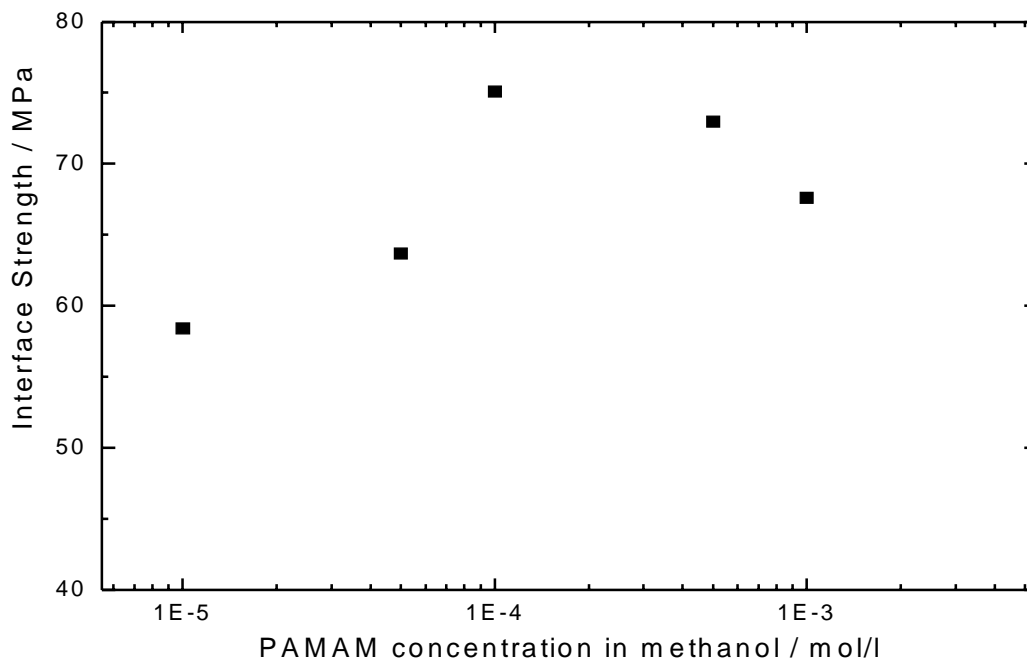


Рис. 4. Зависимость прочности при сдвиге границы раздела углепластика с эпоксидным связующим от концентрации ПАМАМ в метаноле

автомобильной промышленности ([http://www.nedo.go.jp/activities/EF\\_00038.html](http://www.nedo.go.jp/activities/EF_00038.html)), включает все этапы жизненного цикла композитной конструкции, в том числе – ремонт и утилизацию. Что касается механических свойств композита, то планируемая прочность однонаправленного слоя должна быть ~1600 МПа.

#### 4. Композиты с металлической матрицей

##### 4.1. Композиты, содержащие частицы упрочняющей фазы (в том числе нитевидные кристаллы и наночастицы)

Китайцы ведут исследования композитов широким фронтом, включающим композиты с полимерной, керамической и металлической матрицами. В Китае создана сеть государственных ключевых лабораторий, в том числе - лаборатория композитов с металлической матрицей организована в 1991г., её штат - сотни человек. Обзор работ этой лаборатории в направлении разработки композитов с in-situ сформированной упрочняющей фазой дал её директор проф. Джанг в докладе D. Zhang, W. J. Lu, T. X. Fan, Q. B. Ouyang, G. D. Zhang (State key laboratory of metal matrix composites, Shanghai Jiao Tong University, Shanghai 200240, China) **Current research status in the state key laboratory of metal matrix composites**. Рассмотрены композиты с титановой и магниевой матрицами. Композиты с титановой матрицей (TiB+TiC+La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)/Ti) имеют прочность примерно на 30% выше прочности исходной матрицы, остаточное удлинение – примерно в 3 раза меньше.

С целью увеличения пластичности такого типа композитов с титановой матрицей в совместной работе авторов из Харбинского технологического института и Бристольского университета [L.J. Huang, L. Geng, H. X. Peng (School of Materials Science and Engineering, Harbin Institute of Technology, China and Advanced Composites Centre for Innovation and Science (ACCIS), Bristol University, United Kingdom) **INSITU TiBw/Ti COMPOSITES WITH A NOVEL QUASICONTINUOUS NETWORK REINFORCEMENT ARCHITECTURE**] предложена структура композита с сильно неоднород-

ным распределением упрочняющей фазы, которое достигается использованием в порошковой схеме получения композитов титанового порошка с большим диаметром (50 – 125 мкм) и порошка TiB<sub>2</sub> призматической формы с характерным размером 1 - 6 мкм. После смешивания в планетарной мельнице образец подвергался спеканию в условиях горячего прессования в вакууме при температуре 1200 °С. Прочность и предельное удлинение образцов в исходном после спекания состоянии и после прокатки показаны на рис. 5.

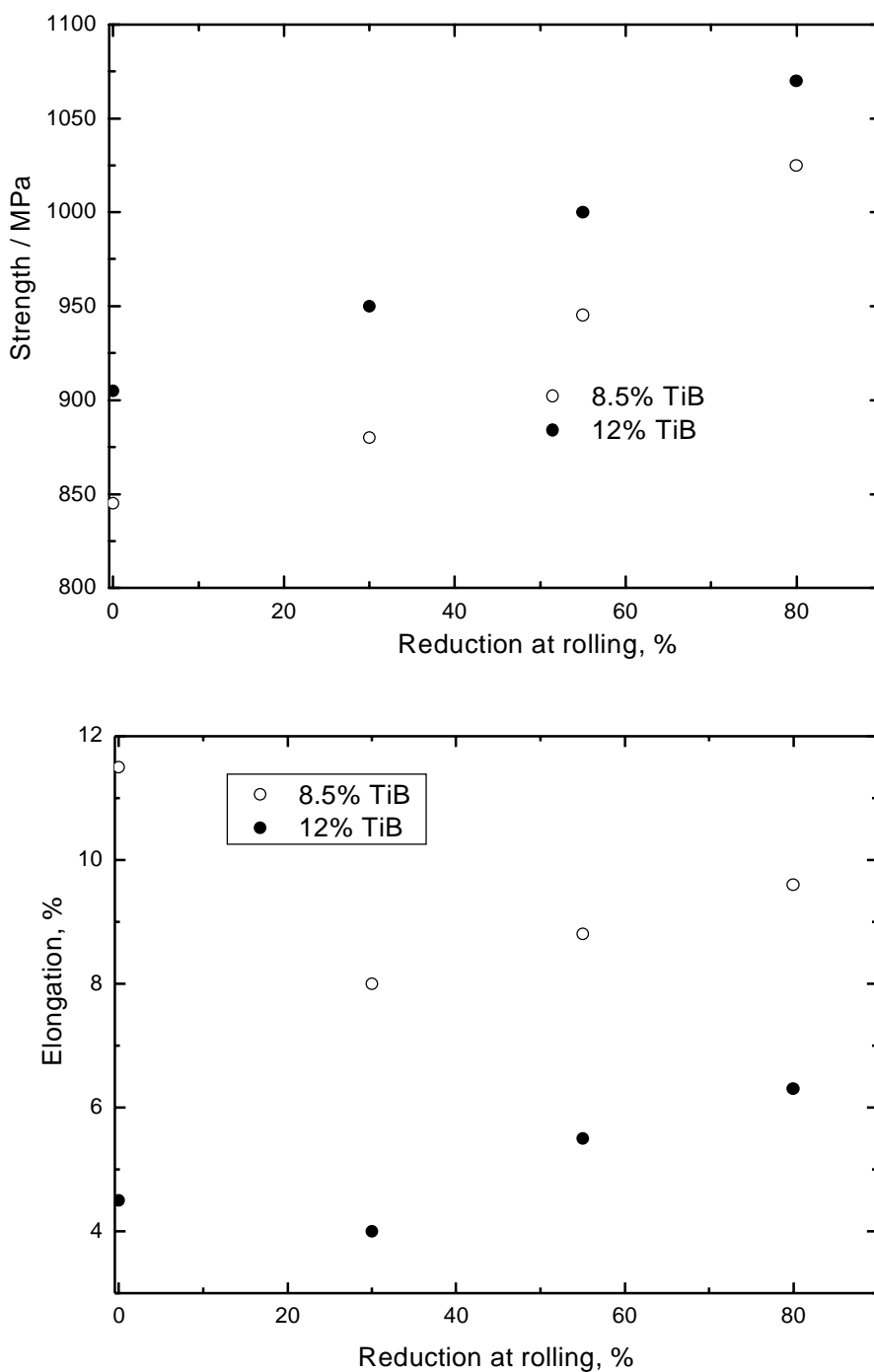


Рис. 5. Прочность и пластичность композитов TiBw-Ti после прокатки с разными величинами обжатия

Китайские исследователи в других лабораториях продолжают линию на формирование in-situ упрочняющей фазы в металлической матрице. В частности, в работе Zhenyang Yu, Naiqin Zhao, Enzo Liu, Chunsheng Shi, Xiwen Du, and Jian Wang (School of Materials Science and Engineering, Tianjin Key Laboratory of Composite and Functional Materials, Tianjin University, China) **In-situ synthesis of spinel whiskers reinforced aluminum composite** нитевидные кристаллы  $MgAl_2O_4$  формируются в исходной смеси алюминиевого и магниевого порошка с борной кислотой, которая подвергается перемешиванию в планетарной мельнице, прессованию при комнатной температуре, спеканию при температуре  $800\text{ }^\circ\text{C}$  в течение 1 часа в атмосфере аргона (на этой стадии формируется шпинель в форме нитевидных кристаллов) и горячей экструзии, в результате которой получают стержни диаметром 5мм.

Доклад HGDChen, C.C. Jia, S.J. Li (Department of Advanced Materials & Technology, University of Science Technology Beijing, Beijing, China and ShenZhen HAIMINGRUN Industrial Co. LTD, China) **Effect of Cr addition and processing conditions on interface microstructure and thermal conductivity of diamond/Cu composite** представляет интерес, с точки зрения понимания роли допирования матрицы в организации границы раздела углерод-металл. Исследованная авторами система медь-алмаз (в форме частиц) представляет и практический интерес в приложениях, требующих высокой теплопроводности, которая в композитах может существенно определять состояние границы раздела компонентов. Последняя, в свою очередь, существенно определяется содержанием легирующего элемента в матрице (в данном случае - хрома). Это иллюстрируется данными рис. 6, которые коррелируют с характером поверхности разрушения композита.

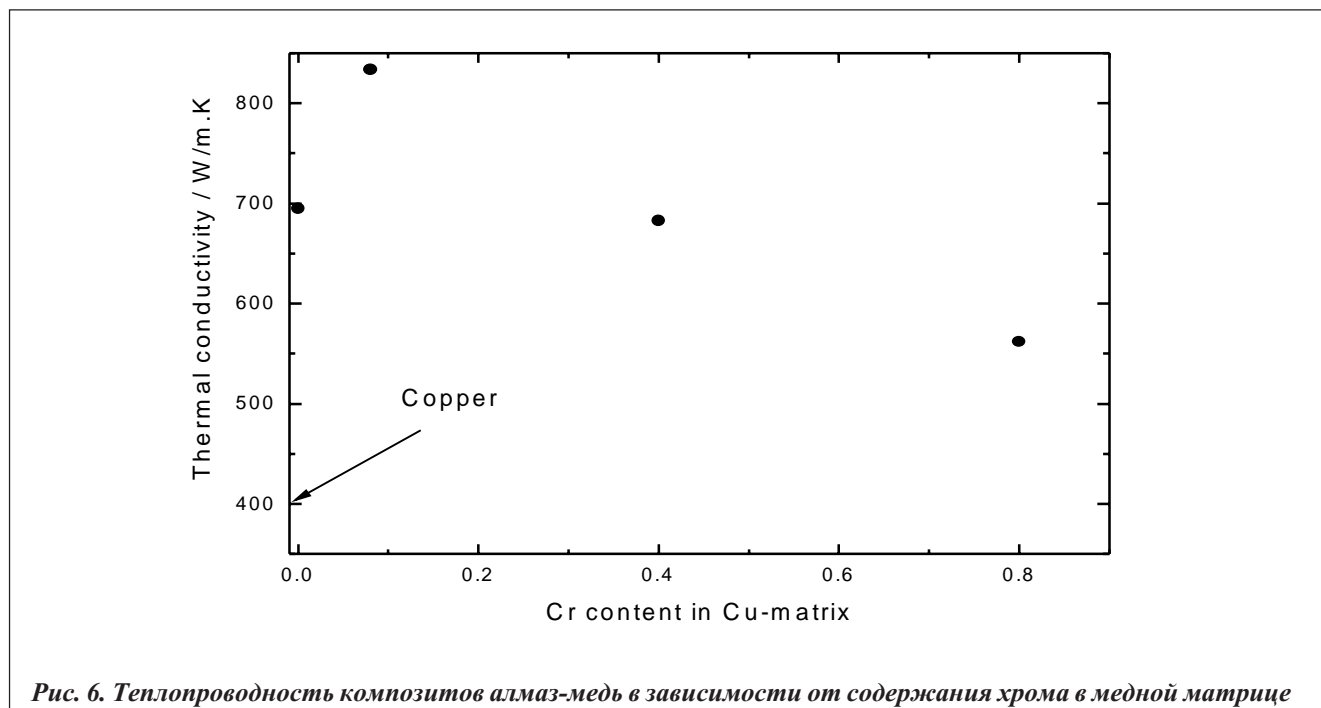


Рис. 6. Теплопроводность композитов алмаз-медь в зависимости от содержания хрома в медной матрице

Во многом аналогичная задача решается французскими авторами С. Vincent, J. M. Heintz, J. F. Silvain (ICMCB, CNRS, 33600 Pessac, France) **Novel processing for deposition of Cu nanoparticles onto carbon – application to adaptative Cu-C composites**, которые исследуют возможности организации химической связи на границе раздела меди и углерода (углеволокно и алмазные частицы) двумя путями. Первый основан на функционализации поверхности будущих углеродных включений в растворе ортофосфорной кислоты при температуре  $80\text{ }^\circ\text{C}$  в течение 30 мин. После сушки

волокна или частицы смешиваются со специальным образом подготовленным порошком меди, смесь подвергается отжигу, в процессе которого на поверхности углеродных волокон (алмазного порошка) образуются сферические субмикронные частицы. Второй путь основан на использовании иного функционализирующего агента – polyester phosphate. Утверждается, что использование такого рода покрытия в технологии C-Cu композитов существенно улучшает теплопроводность композита.

Те же идеи лежат в основе получения того же композита в форме плёнки [**Fabrication by tape casting and hot pressing of copper diamond composite films** T. Guillemet, J.F. Silvain, J.M. Heintz, N. Chandra, Y.F. Lu (University Bordeaux 1, ICMCB, CNRS, Pessac, France and College of Engineering, University of Nebraska - Lincoln, Lincoln, United States)] через шликерную схему. Основной результат – данные по теплопроводности и коэффициент линейного расширения композитов медь-алмаз: теплопроводность композита растёт от 370 до 540 Вт/м.К с ростом содержания алмаза от 0 до 0.5, коэффициент линейного расширения – падает от  $19 \cdot 10^{-6}$  до  $11.5 \cdot 10^{-6}$  К<sup>-1</sup>.

#### 4.2. Композиты с углеволокном

Практически с той же целью – получение материалов с высокой теплопроводностью и малым коэффициентом линейного расширения, предпринимаются усилиями группы Университета Хиросимы, разрабатывающей композиты с углеволокном и алюминиевой матрицей [M. H. Lee, Y. B. Choi, K. Matsugi, K. Sugio, G. Sasaki (Mechanical Science and Engineering, Graduate School of Engineering, Hiroshima University, Japan and Materials and Production Engineering, Faculty of Engineering, Hiroshima University, Japan) **Evaluation of thermal conductivity of CF/Al composites fabricated by low pressure infiltration method**]. Авторы борются с образованием карбида алюминия на границе раздела волокна и матрицы – крайне нежелательного явления в углеалюминии – различными, описываемыми в докладе путями, в том числе – сокращением времени охлаждения.

Стендовый доклад [A. Dolata-Grosz, M. Dyzia, J. Hleziona (Department of Materials Technology, Silesian University of Technology, Katowice, Poland) **Effect of chemical composition of the alloy on aluminium/carbon fibres composite structure**], отражающий начальный этап работ по польско-немецкому проекту [*3D-textile reinforced Al-matrix composites (3DCF/Al-MMC) for complex stressed components in automobile applications and mechanical engineering*], посвящен исследованию влияния химического состава матрицы алюминиевого сплава на структуру углеалюминиевого композита. В качестве матрицы использовались два состава силумина с 9%Si, оба содержали 0.03Ti, один из них – некоторое количество магния; углеволокно имело никелевое покрытие. Следует отметить, что в окрестности волокна в композите наблюдалось повышение среднего содержания кремния и магния. Авторы не упоминают об обнаружении карбида алюминия на границе раздела.

Есть основания полагать, что углеродные нановолокна, выращенные из газовой фазы (VGCNF), в силу особенностей структуры их поверхности не склонны к образованию карбида алюминия в технологическом процессе получения углеалюминиевого композита. Действительно, в докладе [G. Sasaki, Z. F. Xu, Y. B. Choi, K. Sugio, K. Matsugi (Faculty of Engineering, Hiroshima University, Higashi-Hiroshima, Japan) **Fabrication process and microstructure of VGCNFs/Al composites by spark sintering**], в котором такого типа композиты с исходными нановолокнами диаметром 0.15-0.20 мкм и длиной 10-20 мкм и чистым алюминием получены «искровым (разрядным) спеканием» в режиме 100 А - 100 мс - 15 МПа, не упоминается об образовании карбидов. Прочность композита, полученного с использованием порошка диаметром 1 мкм, - ~200 МПа, соответствующей матрицы - ~35 МПа. С увеличением диаметра порошка до 30 мкм эти величины уменьшаются до - ~40 и 15 МПа, соответственно.

#### 4.3. Композиты с углеродными нанотрубками

Продолжаются работы в направлении использования углеродных нанотрубок (УНТ) в алюминиевой матрице. В частности, в работе группы Тохоку университета в Японии [H. Kwon, H. Kurita and A. Kawasaki (Department of Materials Processing, Graduate School of Engineering, Tohoku University, Sendai, Japan) **Carbon nanotube reinforced aluminum matrix composites by novel powder metallurgical process**] предлагается решение проблемы диспергирования УНТ в матрице. Как и в большинстве такого рода работ, в качестве матрицы при этом использовался чистый алюминий, поэтому механические характеристики композита нельзя назвать впечатляющими. Скорее, этого типа работы можно считать подготовительно-технологическими для более серьёзных проектов. Следует отметить, что в условиях получения композита, принятых в этой работе (спекание при 600 °С в течение 20 мин.), на границе матрицы и многослойной трубки образуется карбид алюминия.

Иная схема получения композитов УНТ-Al использована в работе S. J. Yoo, S. H. Han, W. J. Kim (Dept. of Materials Science and Engineering, Hongik University, Seoul and Korea Institute of Materials Science, Changwon, Gyeongnam) **Fabrication of Carbon nanotube Aluminum Composite by High-Ratio Differential Speed Rolling**. Она основана на так называемой прокатке с большим отношением скоростей верхнего и нижнего валков. Основное внимание авторы уделили изучению структуры материала и механическим.

Существенной находкой авторов работы Hendrik, K. H. Han (School of Materials Science and Engineering, Yeungnam University, Gyeongsan, Gyeongbuk, Korea) **Consolidation of mechanically milled Al-MWCNT nano-composite by the conventional powder metallurgy processing** является то, что спекание исходной смеси алюминиевого порошка и многослойных УНТов при температуре 650 °С в азотной атмосфере не ведёт к образованию карбида алюминия на границе раздела, в отличие от ситуации, возникающей при спекании в вакууме и в атмосфере аргона. При спекании в азоте обнаруживается присутствие небольших количеств AlN.

Интернациональная группа авторов [H. Kwon, S. Kim, A. Kwon, U. Chung, H. Cho, H. Kurita, A. Kawasaki, M. Leparoux (Research Institute of Peace Studies, Seoul, Korea; Korea Institute of Industrial Technology, Busan, Korea; Tohoku University, Department of Materials Processing Engineering, Sendai, Japan; Empa-Swiss Federal Laboratories for Materials Science and Technology, Switzerland) **Carbon nanotube gradient layers reinforced aluminum matrix composite materials**] представила результаты исследования структуры УНТ-Al композитов, полученных по порошковой схеме, имеющих переменную по координате плотность УНТ – от 0 до 15 % по объёму.

Проблему диспергирования УНТов в алюминиевой матрице авторы работы [X.D. Yang, N.Q. Zhao, C.S. Shi, E.Z. Liu, C.N. He, J.J. Li (School of Materials Science and Engineering, Tianjin Key Laboratory of Composite and Functional Materials, Tianjin University, China) **Synthesis of carbon nanotube reinforcement in aluminum powder by in situ chemical vapor deposition**] решают выращиванием нанотрубок в объёме алюминиевого порошка, содержащего кобальт в качестве катализатора, который привносится через смешивание алюминия и  $\text{CO}(\text{NO})_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ . Смесь нагревается до 250 °С в атмосфере аргона; затем аргон замещается водородом и смесь выдерживается при температуре 450 °С в течение 1 часа. Наконец, УНТы синтезируют подачей смеси  $\text{C}_2\text{H}_2/\text{Ar}$  при температуре 600 °С.

Справедливо отмечая проблему окисления алюминиевого порошка, в процессах порошковой металлургии применительно к технологии УНТ-Al композитов, указывая на желательность использования жидкофазной схемы получения таких композитов, и замечая при этом проблему, связанную с сильно различающимися величинами поверхностной энергии компонентов, - авторы

работы [K. P. So, I. H. Lee, D. L. Duong, T. H. Kim, S. C. Lim, K. H. An, and Y. H. Lee (Department of Energy Science, Sungkyunkwan Advanced Institute of Nanotechnology, Sungkyunkwan University, Korea and R&D Department, Chonju Machinery Research Center, Korea) **Improving the wettability of aluminum on carbon nanotubes**] предлагают предварительную металлизацию УНТ путем их покрытия с использованием гальванического метода..

Работа [J. Stein, B. Lenczowski, N. Frety, E. Anglaret (EADS Innovation Works, Metallic Technologies & Surface Engineering, Munich, Germany; Universite Montpellier II, Institut Charles Gerhardt, Montpellier, France; Universite Montpellier II, Laboratoire Charles Coulomb, Montpellier, France) **High-performance metal matrix composites reinforced by carbon nanotubes**], выполненная в Европейском аэрокосмическом-оборонном концерне совместно с французским университетом Монпелье, выгодно отличается от большинства работ по композитам УНТ-А1 тем, что в ней в качестве матрицы используется не чистый алюминий, а алюминий-магниево-цинковый сплав AA5XXX, используемый в аэрокосмической технике. Доложенная схема получения образцов – достаточно традиционна: диспергирование УНТов в металлической матрице (шаровая мельница) – дегазация полученной смеси в вакууме  $10^{-2}$  мбар – газостатическое прессование при температуре 350 °С – экструзия. Механические свойства композита, содержащего 2% УНТ по массе (это единственная величина содержания УНТ, фигурирующая в докладе) растут следующим образом по сравнению с материалом матрицы: Модуль Юнга 73.7 > 77.2 ГПа, Прочность 259 > 283 МПа, предельное удлинение падает с 13.7 до 7.9%.

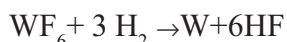
Авторы по сути обзорного доклада [Byung Kyu Lim, Dong Hoon Nam, Yun Kyung Kim, Kyung Tae Kim, Seung Il Cha and Soon Hyung Hong (Department of Materials Science and Engineering; Korea Advanced Institute of Science and Technology; Powder Technology Group, Functional Materials Division, Korea Institute of Materials Science; Advanced Materials & Application Research Division, Korea Electrotechnology Research Institute) **Development and applications of carbon nanotube nanocomposites**], ссылаясь на ранее опубликованные работы [S. I. Cha et al., Extraordinary strengthening effect of carbon nanotubes in metal-matrix nanocomposites processed by molecular-level mixing, *Adv. Mater.*, Vol. 17, pp 1377-1381, 2005 and K. T. Kim et al., The role of interfacial oxygen atoms on enhanced mechanical properties of carbon nanotube reinforced metal matrix nanocomposites, *Small*, Vol. 4, pp 1936-1940, 2008)] утверждают, что предложенная ими схема функционализации УНТов позволяет вести смешивание УНТов с матрицей, и добиваться при этом вполне однородного распределения волокон в матрице. Следует обратить внимание на то, что модуль Юнга композита, содержащего 10% УНТ по объёму достигает ~135 ГПа (модуль Юнга меди ~80 ГПа), более чем в 2 раза растёт предел текучести композита по сравнению с пределом текучести матрицы. Аналогичным образом ведёт себя и композит с никелевой матрицей.

Медное покрытие на УНТх использовалось в работе [J. D. Kim, J. H. Park, J. H. Cha, and S. I. Jung (Future Industry R&D Center, DH Holdings Co., LTD, Seoul, Korea) **Control of mechanical properties according to content ratio of copper coated carbon nanotubes in aluminum composites**] для улучшения структуры границы раздела в композите УНТ-А1 и, соответственно, повышения механических характеристик композитов. По-видимому, некоторого улучшения композитов удалось достичь.

Свой метод осаждения меди на поверхности УНТов предлагают авторы стендового доклада [G.S. Cho, H. Jang, J.K. Lim, K.H. Choe, H.G. Jeong (Eco Materials and Processing R&D Group, Korea Institute of Industrial Technology, Incheon, Korea) **Decoration of carbon nanotubes with copper particles by metal displacement reaction**]. Здесь медь получается в результате реакции хлорида меди  $\text{CuCl}_2$  и металлического цинка.

#### 4.4. Прочие композиты с металлической матрицей

J. Riesch, T. Hцschen, A. Galatanu, and J.-H. You (Max-Planck-Institut fцr Plasmaphysik, EURATOM Association, Germany and National Institute of Material Physics, Romania) в работе **Tungsten-fibre reinforced tungsten composites: a novel concept for improving the toughness of tungsten**, инициированной поиском материалов первой стенки термоядерного реактора, рассмотрели возможность получения нехрупкого материала типа W-W путём генерирования вольфрамовой матрицы в зазорах плотного пучка вольфрамовой проволоки методом CVI по реакции:



После процедуры CVI материал подвергается уплотнению при довольно высоких температурах (до 1700 °C). Какими-либо экспериментальными данными о трещиностойкости композита авторы не располагают.

Интересная конструкция композита, состоящего из шпинелевого NiAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> скелета и алюминия, заполняющего поры, предложена в докладе [S. J. Lee, S. H. Lee (Department of Advanced Materials Science and Engineering, Mokpo National University and School of Civil and Environmental Engineering, Yonsei University, Korea) **Mechanical behavior of continuous nickel aluminate - aluminum phase composite**]. Скелет формируется из шликера, алюминий, хорошо смачивающий шпинель, заполняет поры при температуре 1000°C в вакууме.

Технология получения композита с включениями Ni<sub>3</sub>Al и Al-матрицей исследуется в работе [S. Takiguchi, Y.B. Choi, K. Matsugi, G. Sasaki, W. J. Park and Won Jun Lee (Hiroshima University, Japan and Gyeongsang Nat'l. Univ., Korea) **Fabrication of intermetallic compound dispersed aluminum matrix composites by porous nickel**]. Она основана на образовании интерметаллидных включений со средним отношением длины к поперечному размеру ~3 в результате пропитки пористого никелевого каркаса.

Композиты с магниевой матрицей и короткими (~20 мкм) тонкими (3.5 мкм) волокнами Saffil (Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>·SiO<sub>2</sub>) с возможным добавлением частиц карбида кремния диаметром от 7 до 20 мкм, полученные через жидкофазную технологическую схему, исследовались в работе группы Пусанского университета в Корее (S. Yim и др). Цель работы – сравнение результатов экспериментов и упруго-пластического расчета. Показано, что расчётные оценки достаточны надёжны.

#### 4.5. Расчётные методы

Расчетные модели композитов представлены, в частности в сообщении Y.P. Jiang, K. Tohgo (Department of Engineering Mechanics, Hohai University, Nanjing, China and Department of Mechanical Engineering, Shizuoka University, Hamamatsu, Japan) **The incremental damage theory of particulate-reinforced composites with a ductile interphase**. Авторы, используя метод конечных элементов, проанализировали накопление повреждений в трёхфазной модели композитов, содержащих упруго-пластическую матрицу, включения и интерфейс, подверженный повреждению типа расслоения. В модели авторов определяющим фактором упруго-пластического поведения композита является поведение интерфейса.

#### 5. Композиты с керамической матрицей

Отрицательный результат, заключающийся в обнаруженной неэффективности, с точки зрения повышения прочности границы раздела, путём нанесения на волокна титан-содержащей органики, был представлен в стендовом докладе [J.Y. Park, M.H. Jeong, W.J. Kim (Dept. of Nuclear Materials

Development, Korea Atomic Energy Research Institute, Daejeon) **Interlayer control of SiC<sub>f</sub>/SiC composite prepared by SiC slurry infiltration and hot pressing process**].

В технологии получения SiC-SiC композитов путём спекания авторы доклада [S. H. Lee, B. H. An, H. D. Kim (Engineering Ceramics Research group, KIMS, Korea) **Densification of Al<sub>4</sub>SiC<sub>4</sub>-SiC containing Tyranno-SA SiC fiber**], работая с SiC-волокном Tyranno-SA, покрытыми пироуглеродом (по-видимому, речь идёт о модельном композите), снижали температуру спекания путём допирования матрицы частицами Al<sub>4</sub>SiC<sub>4</sub>. Температура спекания понижается до 1600-1800°C, но при этом имеет место сильная деградация пироуглеродного покрытия.

Продолжая скрупулёзное изучение окисления материалов на основе карбида кремния [Y. Kubota, T. Yoshinaka, H. Hatta, Y. Kogo, T. Goto, T. Rong (Department of Space and Astronautical Science, The Graduate University for Advanced Studies; Institute of Aerospace Technology, Japan Aerospace Exploration Agency, Tsukuba; Institute of Space and Astronautical Science, Japan Aerospace Exploration Agency, Sagami-hara; Department of Materials Science and Technology, Tokyo University of Science; Institute for Materials Research; Tohoku University, Sendai, Japan) **Accurate quantitative evaluation of oxidation rate of SiC under elevated temperatures**], о котором известно, что в условиях пассивного (пассивирование!) режима окисления, окислению сопротивляется образующийся на поверхности слой SiO<sub>2</sub>. Однако, при малых парциальных давлениях кислорода и высоких температурах, карбид кремния испаряется, разлагаясь на SiO<sub>2</sub> и CO (активный режим окисления). Переход от одного режима к другому, активно-пассивный переход (АПП) исследовался многими авторами, разброс полученных данных слишком велик, чтобы они воспринимались как достаточно надёжные. Авторы доклада полагают, что основной причиной такого разброса данных является разброс условий, связанных с аппаратурой. (При этом не исключается влияние таких факторов как различия в чистоте образцов, скорости обтекающего газа и др.). Обсуждаемая работа предпринята для того, чтобы уточнить условия окисления, при этом экспериментальные наблюдения сопровождались численным экспериментом по программам, учитывающим скорость потока газа, диффузию и химические реакции. Анализ результатов расчета и тонкого эксперимента, в котором наблюдалось распределение парциального давления кислорода в окрестности исследуемого образца, позволяет утверждать, что разброс предшествующих данных по АПП связан с неверной оценкой парциального давления кислорода у поверхности обтекаемого тела.

## 6. Мульти-функциональные композиты

Построение мульти-функциональных композитов – модная в последнее десятилетие тема. Обзор американских работ в этом направлении был представлен в докладе на открытии конференции (Scala Lecture) H. T. Hahn and H.S. Kim (Mechanical and Aerospace Engineering Dept., UCLA, Los Angeles USA and Department of Mechanical Engineering, Hanyang University, Seoul, Korea) **Composite materials: from structural to multifunctional**.

Обзор включает достаточно традиционный набор функций, дополняющих силовую функцию традиционных композитов:

1. *Мониторинг состояния конструкции*. Для этого используются дискретные, как правило, датчики (акустические, оптические, электрические и тп), заделанные в тело конструкции, которые трудно объединить в систему, контролирующую состояние крупногабаритной конструкции, выполненной из армированного полимера.

2. *Самозалечивание*. По сути, это требует введения «паразитного» залечивающего агента.

3. *Накопление и потребление энергии*. Этот тип композитов, включающий тонкий слой либо



солнечного элемента, либо литий-ионного аккумулятора, находится на начальной стадии разработки. Основная трудность состоит в том, что допустимая деформации таких элементов в условиях усталости невелики.

4. *Электромагнитные композиты.* Важные для технологий *стелс* применения основаны на внедрении в полимерную матрицу углеродных нанотрубок, никелевых нановолокон, диэлектрических и магнитных наночастиц.

## 7. Приложения в инженерных конструкциях

### 7.1. Авиационная техника

В докладе G.K. Young, Boeing Research & Technology, Seattle, Washington, USA, **Composites defining the future of aerospace**, излагается уже хорошо известная философия компании Боинг. Однако автор настоящего отчёта, знакомый с философией некоторых российских менеджеров, ответственных за отставание отечественного авиапрома, считает нелишним воспроизвести здесь некоторые ключевые моменты философии Боинг-менеджеров.

Во-первых, компания Боинг считает, что передовые материалы всегда были и будут критическими, определяющими технологиями в аэрокосмических приложениях<sup>2</sup>.

Во-вторых, эффект (уменьшение потребления топлива), вытекающий из снижения массы, заставляет инженеров применять композиты.

В-третьих, вклад основных составляющих композитных технологий (термин технология нужно понимать в широком смысле) в эффективность приложений, отнесённую к стоимости, оценивается следующим образом:

1. Совершенствование технологии материала (более прочные волокна, связующее с лучшими механическими характеристиками – прочность и трещиностойкость, более высокая температура использования) – 50%
2. Совершенствование технологии производства – 25%
3. Совершенствование методов расчета и анализа – 10%
4. Улучшение эксплуатационных характеристик (в том числе – простые и дешевые методы ремонта) – 8%

Боинг видит перспективу сокращения разработки и сертификации с ~18 лет в настоящее время до ~ 6-8 лет на пути применения вычислительных методов, достаточно точно симулирующих работу конструкции.

Незатейливая расчетно-экспериментальная работа [S. Venkatesh, M.G. Kutty, B. Varughese, Kotresh M. Gaddikeri, A. Rinku, B. Ramanaiyah, N. Saravana Kumar and Ramesh Sundaram (Advanced Composites Division and Centre for Civil Aircraft Design and Development Division, CSIR-National Aerospace Laboratories, Bangalore, India) **Design, development and certification of composite rear pressure bulkhead for a light transport aircraft**], посвящённая шпангоуту заднего фонаря фюзеляжа небольшого транспортного самолёта, заслуживает быть упомянутой постольку, поскольку наряду с другими работами она указывает на активность индийских организаций в области применения композитов в авиационной технике.

Композиты, как известно, открывают принципиально новые возможности проектирования конструкций. Одной из таких возможностей является построение конструкций, в которых имеет место связность, например, удлинения и кручения. Для лопастей конвертоплана это используется: увеличение оборотов вызывает удлинение лопастей, которое, в свою очередь, вызывает кручение и, как следствие, изменение угла атаки. Этот эффект используется для саморегулирования двигате-

<sup>2</sup> Это, впрочем, не отличается от позиции советских менеджеров.

ля с заметным сокращением потребляемой мощности. Но такого рода связность имеет место при несимметричных укладках слоёв в многослойном армированном пластике, которые, как правило, оказываются нестабильными при гидротермическом воздействии. В докладе R. Haynes, E. Armanios (Mechanical and Aerospace Engineering, University of Texas at Arlington, Arlington, TX, USA) **Hygrothermally stable laminates with extension-twist and bend-twist couplings** сформулированы критерии стабильности для такого рода воздействия и найдены схемы укладки слоёв, отвечающие этому критерию.

В докладе R. Guzman de Villoria, S.S. Kessler, S. Wicks, A. Miravete, B.L. Wardle (Department of Aeronautics and Astronautics, Massachusetts Institute of Technology, Cambridge, MA, USA, and Metis Design Corporation, Cambridge, MA, USA) **Multi-physics nano-engineered structural damage detection and de-icing** авторы имеют дело с полимером, наполненным однонаправленным лесом углеродных нанотрубок. В части неразрушающего контроля повреждений структуры, основанном на изменении электросопротивления такого типа материала, они не сообщают ничего принципиально нового. Следует, однако, обратить внимание на их опыты по устранению обледенения поверхности за счет джоулевого тепла, выделяемого электропроводящим материалом.

Традиционный, с использованием вычислительных процедур на основе МКЭ, и скрупулёзный анализ эффективности замены углепластиком алюминия в элементах конструкции крыла небольшого (на 90 пассажиров) самолёта с турбовинтовым двигателем выполнен в работе W. Kang, I.S. Hwang (Aeronautical System Division, Korea Aerospace Research Institute, Daejeon, Korea) **Commercial transport aircraft composite wing box trade study**. Механические характеристики и цены рассматриваемых материалов даны в табл. 1. Критерии выбора: масса и стоимость. Критерием выбора материала служат:

- Статическая прочность (предельная нагрузка элемента конструкции)
- Жесткость (требования по формоизменению)
- Усталость (зарождение трещины, трещиностойкость)
- Допустимые повреждения (скорость роста трещины, критическая длина трещины, остаточная прочность)
- Повреждения при ударе (птицы, град - последствия)
- Безопасность при аварии (пластичность)
- Вес
- Коррозия (гальваническая, коррозия под напряжением)
- Возможность производства (коммерческая доступность, время разработки, альтернативные технологии)
- Эксплуатационные затраты (наличие методов ремонта)
- Стоимость (исходные материалы, производство, в том числе – сборка)

Таблица 1

**Механические свойства и цены рассматриваемых материалов**

Материал	Предел текучести	Модуль Юнга	Плотность	Трещиностойкость	Цена
	МПа	ГПа	г/см <sup>3</sup>		
Al 2024	329	73.5	2.79	33.7	4.4 – 6.6
Al 7075	497	72.1	2.79	26.4	4.4 – 6.6
Al-Li	442	76.3	2.60	35	11 - 22
AlMgSi	322	74.9	2.66		11 - 22
Углепластик	980	154	1.80	2 - 5	110 - 220
Стеклопластик	420	21	1.55	10	33 - 66

- TLR (в том числе –предшествующий опыт)

Результаты расчётов, выполненных для оптимальных, по мнению авторов, конструктивных решений элементов крыла для металлического и композитного вариантов, представлены в сокращённом виде в табл. 2. Качественно отсюда следует вывод, что применение углепластика в относительно простых и крупногабаритных элементах нагруженных конструкций даёт реальный весовой эффект и наоборот.

Заметим, что анализ предваряет показательная Табл. 3, демонстрирующая существенное отставание отечественной разработки от конкурирующих моделей самолетов в части использования композитов в конструкциях планера.

Таблица 2

**Сравнение весовых характеристик панелей крыла в металлическом и композитном вариантах**

Элемент	Масса в металлическом исполнении	Уменьшение массы в композитном исполнении
	кг	%
Центроплан	1065	10
Внешняя часть	680	39
Передняя кромка	145	0
Задняя кромка	201	0
Закрышки	447	0
Элероны	98	0
Прочее	16	0
Суммарно	2652	14

Таблица 3

**Некоторые данные о гражданских самолётах**

Самолёт	Страна	Первый полёт	Начало эксплуатации	Дальность	Количество пассажиров	Применение композитов
				км		
MRJ	Япония	2012		1480-3280	70-96	Да
ARJ21	Китай	2008	2012	2200-3700	70-110	Да
Сухой Суперджет 100	Россия	2008	2011	1570-4420	75-100	Нет
ERJ170	Бразилия	2002	2004	2070-4075	70	Нет
CRJ700	Канада	1999	2001	2650-3708	66-78	Нет
C919	Китай	2014	2016	4075-5500	160-190	Да
CSeries	Канада	2012	2013	4000 - 5460	99-130	Да
ATR 72	Франция	1986	1989	1324	74	Нет
Q400	Канада	1983	1984			Нет

### 7.2. Автомобильная техника

В докладе J.D. Lim (Material Development Group, Hyundai-Kia R&D Division, Korea) **Applications and key issues of the composite materials in the automotive industry** приводятся соображения о путях достижения поставленных ЕС целей снижения выбросов CO<sub>2</sub> до 130 г/км в 2012 году и 95 г/км в 2020 и более жестких норм США, Японии и Кореи – снижения расхода топлива на 40% в 2020 году. Отмечается, что вес автомобиля с экологически чистым двигателем растёт с ростом веса двигателя, аккумуляторной батареи, электрооборудования и др. Поэтому применение современных композитов кажется неизбежным, если мы хотим снизить вес машины в целом. Однако, на этом пути оказывается существенным препятствием высокая стоимость материалов и технологий в настоящее время.

Дополненный экспериментом расчет углепластиковых защитных дуг для автобусов, предохраняющих пассажиров от повреждений при опрокидывании машины, выполнен в южно-корейской работе [**Optimum design of composite roll bar for improvement of bus rollover crashworthiness** K. Kang, H. Chun, W. Na, J. Park, J. Lee, I. Hwang, H. Hong (School of Mechanical Engineering, Yonsei University, Seoul, Korea and Commercial Vehicle Advanced Engineering Team, Hyundai Motor Co., Hwaseong, Korea)]. Следующий из работы вывод: недорогая конструкция автобусной крыши, выполненная из композитов, может привести к существенному улучшению защитных характеристик при том же весе, что и традиционная конструкция.

Применительно к приводным ремням в автомобильной технике, S. Bai, K.K.C. Ho, G. Knox, A. Bismarck, (Department of Chemical Engineering, Polymer and Composite Engineering (PaCE) Group, Imperial College London, South Kensington Campus, London SW7 2AZ, UK И Materials & Product Development, Power Transmission Division, Gates Corporation, Rochester Hills, U.S.) в докладе **Atmospheric plasma polymerisation of carbon fibres: impact on adhesion to polyurethane elastomer** исследовали влияние плазменной обработки поверхности углеволокна (волокна с добавлением полиакрилонитрила) на структуру и прочность границы на сдвиг в композите с полиуретановым эластомером в качестве матрицы. Прочность и модуль упругости волокна практически не изменяются в результате плазменной обработки, в то же время прочность границы раздела существенно увеличивается.

### 7.3. Военная техника

В докладе Jim Chang, Chief Scientist, US Army Research Laboratory, Washington, DC, **A Paradigm Shift: Composite/Smart Systems Innovation through Nanoscience, Life Sciences and IT Technologies**, представленном коллегой автора, после хорошо известных рассуждений о необходимости заимствования у природы построений живых организмов, компоненты которых выполняют несколько функций (механическая прочность, сенсорика, актюаторы и тд), следует ряд примеров технической реализации этой идеи в снаряжении, например, солдата.

Подчеркивается, что нанотехнологические методы минитюаризации подсистем позволяют сконструировать и реализовать интегрированную систему, включающую имитаторы живых организмов. Автор понимает, что эти работы сильно ускорятся, если будут получены адекватные решения связанных задач неоднородных сред, наделённых механическими, электрическими, магнитными, оптическими свойствами; при этом моделирование поведения такого рода сред должно быть многоуровневым. В докладе приводятся и ряд конкретных нанотехнологических примеров, в частности, - гибкой брони на основе наполненного наночастицами карбида бора полимера.

Интересной представляется и структура государственного «вмешательства» в координацию материаловедческих работ, нацеленных на разработку принципиально новых материалов.

#### 7.4. Другие применения

Расчетно-экспериментальный метод оптимизации винта для рыболовного сейнера приведен в работе Y. Hara et al. (University of Tokyo and Nakashima Propeller Co., Okayama, Japan). Используя преимущества высокого модуля углеволокна, удаётся сконструировать винт, превосходящий по характеристикам стальную конструкцию.

Одно из весьма перспективных применений углепластиков – трубы, используемые для глубоководной добычи нефти. Работы в этом направлении ведутся во многих странах. На ICCM-18 был, в частности, представлен австралийский доклад [**Local Design of Composite Riser under Burst, Tension, and Collapse Cases** (C. Wang, K. Shankar, E. V. Morozov (School of Engineering and Information Technology, University of New South Wales at the Australian Defence Force Academy, Canberra, Australia)], в котором предложена расчетная модель углепластиковой трубы указанного назначения. Расчеты авторов показывают, что наименьшим весом обладают не обычно используемые трубы с продольным и окружным армированием, а трубы, в которых присутствуют дополнительные «угловые» слои. Довольно очевиден вывод авторов о целесообразности использования в таких применениях не высокомодульных, но высокопрочных волокон.

Применению стеклопластика для ремонта стальных труб нефтедобычи на буровых платформах, а также газо- и нефтепроводов посвящён австралийско-малазийский доклад A.Y.L. Leong, K.H. Leong, Y.C. Tan, P.F.M. Liew, C.D. Wood, W. Tian, K.A. Kozielski (PETRONAS Research, Lot 3288/3289 Off Jalan Ayer Itam, Malaysia; PETRONAS Carigali Sdn Bhd, Sarawak Operations, Jalan Sekolah, Malaysia; CSIRO, Australia) **Overwrap composite repairs of offshore risers at topside and splash zone**. Не останавливаясь на традиционных технологических приёмах, представленных в докладе, укажем лишь, что эта схема (по сути – наложение бужей) проходит в настоящее время полевые испытания.

Весьма эффективные применения композитов в элементах ЛЭП (проводники без стального несущего стержня, и электроизоляторы требуют, как это показано в докладе M. Kumosa, D. Armentrout, B. Burks, J. Hoffman, L. Kumosa, J. Middleton, P. Predecki (Mechanical and Materials Engineering Department, University of Denver, Denver, USA) **Polymer matrix composites in high voltage transmission line applications**, весьма тщательного анализа, особенно с учетом сложных внешних условий, в которых работают такие конструкции.

Следует упомянуть и о применении армированных пластиков в конструкции лопастей турбин с регулируемым шагом для приливно-отливных электростанций – работа Wada et al. из Токийского университета.

Расчетный анализ напряженного состояния и испытания на усталость материала рамы вагонной тележки из стеклопластика показал [Jung-Seok Kim, Hyuk-Jin Yoon, Sung-Hoon Lee, Woo-Geon Lee, Kwang-Bok Shin (Railway Structure Department, Korea Railroad Research Institute, Uiwang Shi, Korea and Division of Mechanical Engineering, Hanbat National University, Korea) **Durability evaluation of the composite bogie frame under different shapes and loading conditions**] эффективность такого рода применения стеклопластика. Поскольку рама составляет около 20% массы вагонной тележки, которая, в свою очередь, составляет около 37% массы вагона в целом, суммарный эффект может быть достаточно большим.

Начавшаяся ещё в 60-е годы история применения волокон для армирования бетона (сначала коррозионностойкие стекловолокна, затем достаточно дорогие углеволокна для строительства сейсмостойких зданий) развивается и по сей день с переменным успехом, грозя в ближайшей перспективе оказаться источником реального промышленного бума. На ICCM-18 не обошлось без докладов на эту тему. Так, в работе [S. Boughanem, D. A. Jesson, P. A. Smith, M. J. Mulheron, C. Eddie, S.

Psomas, M. Rimes (Faculty of Engineering and Physical Sciences, University of Surrey, Guildford, England, and Morgan Sindall Underground Professional Services Ltd, Rugby, England) **Engineered cement composites properties for civil engineering applications**] доложены результаты испытаний бетона, армированного короткими (8мм) полимерными волокнами, как соединенными в пучки с помощью эпоксидной смолы, так и свободных от полимера. Для получения образцов использованы две технологические схемы. Как и положено композиту с хрупкой матрицей, должным образом армированному, он ведет себя квазипластическим образом.

Возможное применение композита УНТ-Со в качестве эмиттера обсуждается в цитированной выше работе [Byung Kyu Lim, Dong Hoon Nam, Yun Kyung Kim, Kyung Tae Kim, Seung Il Cha and Soon Hyung Hong (Department of Materials Science and Engineering; Korea Advanced Institute of Science and Technology; Powder Technology Group, Functional Materials Division, Korea Institute of Materials Science; Advanced Materials & Application Research Division, Korea Electrotechnology Research Institute) **Development and applications of carbon nanotube nanocomposites**].

Введение наночастиц карбида бора в эпоксидную матрицу стеклопластика [S. Patankar, R. Mohan, A. Kelkar (Computational Sci. and Eng., North Carolina A&T State University, USA and Nanoengineering, North Carolina A&T State University) **Thermophysical and tensile behavior of hybrid epoxy composites with boron carbide particulates**] приводит к некоторому падению прочности материала, но обеспечивает защиту космических аппаратов от вторичного нейтронного облучения в силу большого сечения захвата нейтронов бора.

Композиты SiC-SiC в течение некоторого времени рассматриваются в качестве материала активной зоны четвёртого поколения газоохлаждаемого ядерного реактора. Сравнительно недавно этот материал намечен французской правительственной организацией по атомной и альтернативным источникам энергии (CEA) в качестве конструкционного для элементов активной зоны реактора на быстрых нейтронах с натриевым теплоносителем с температурой 700 °С. В докладе сотрудников CEA [C. Lorrette, C. Sauder, L. Chaffron (CEA DEN, DMN/SRMA/LTMEEx, Saclay, France and Seconded to LCTS, UMR 5801 CNRS-UB1-SPS-CEA, Pessac, France) **Progress in developing SiC/SiC composite materials for advanced nuclear reactors**] изложена технологическая схема получения трубчатой стенки ТВЭЛа толщиной ~ 1 мм, диаметром 10 мм и длиной 200 мм с прицелом на длину 2 м. Волокна карбида кремния укладывают в 2-х или 3-х направлениях (последнее необходимо с целью увеличения теплопроводности в радиальном направлении). Армирующее волокно – высокочистый карбид кремния Hi-Nicalon S или Tugano SA3; матрица генерируется CVI-процессом.

## 8. Общие выводы

1. Интенсифицируется процесс внедрения композитов как в военную технику, так и в гражданские разработки, при этом достигаются конкретные цели (повышение экономической эффективности новых гражданских самолётов, улучшение тактико-технических данных вооружения и военной техники, в первую очередь – авиационной и военно-морской).

2. Несмотря на отмеченное во введении оживление деятельности российских институтов в области композитов, фронт работ и их результаты отстают во многих точках роста от европейских, японских и американских позиций, к которым уверенно подтягиваются китайские институты. Если не принять срочных мер, включающих как создание специализированных центров, так и интенсификацию образовательного процесса, отставание России, будучи сегодня удручающим, через 5-7 лет станет отставанием навсегда. Допустить это НЕВОЗМОЖНО.

3. В области композитов, как, вероятно, и в других научно-технических областях, особо обращает на себя внимание экспансия китайских институтов. Несмотря на географическую поправку, 25% китайских участников конференции – впечатляющая величина. Качество китайских работ также заметно улучшается.

4. Резко увеличилось количество и качество работ по получению непрерывных волокон на основе углеродных нанотрубок. Вероятно, в ближайшие годы такого типа волокна-канаты могут стать одним из основных армирующих волокон.

5. Композиты с металлической и керамической матрицами остаются пока в тени эйфории, порождённой с успехами последнего времени, связанными с использованием армированных пластиков. Однако, идущий процесс поиска приложений новых, в том числе – нанотехнологических, подходов с целью получения более эффективных и разнообразных по функциональности структур позволяет рассчитывать на то, что в ближайшие годы такие подходы будут найдены и произойдёт всплеск активности в этих областях.

6. В технологии армированных пластиков продолжается отставание российских разработок зарубежных. Особенно это видно в почти катастрофическом отставании внедрения углепластиков в конструкции гражданских самолётов. Сохраняется угроза повторения полимерно-композитной истории с композитами на основе металлов и керамики.

7. Было бы правильным запуск по инициативе РАН международной конференции по композитам с металлической матрицей. Может быть, целесообразно проводить такую конференцию на территории стран СНГ, что позволит привлечь в эту область российских студентов и аспирантов.

## **9. Послесловие**

Впервые на ИССМ последних лет присутствовало достаточное количество российских специалистов, которые по критериям количества и качества могли обратиться в Исполнительный комитет ИССМ с просьбой о принятии России в число членов международной организации ИССМ, что, не накладывая никаких специальных обязательств на страну-участницу, позволяет российским участникам будущих конференций этой серии голосовать на генеральной ассамблее ИССМ, выбирая руководящие органы организации и место проведения будущих конференций.

В 2013 и 2015 годах ИССМ состоится в Монреале и Копенгагене, соответственно. Следовательно, мы можем рассчитывать на проведение этой конференции в России не раньше 2019 года. Хочется надеяться, что к тому времени мы соскочим с Трубы...

*С.Т.Милейко,*  
*профессор, доктор технических наук*

## СЕГРЕГАЦИЯ ПРИМЕСЕЙ НА ПОВЕРХНОСТИ УГЛЕРОДНОГО ВОЛОКНА ПРИ ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОЙ ОБРАБОТКЕ

*В.Д.Борман<sup>1</sup>, В.Я.Варшавский<sup>2</sup>, А.Л.Кванин<sup>1</sup>, Ю.Ю.Лебединский<sup>1</sup>, М.А.Пушкин<sup>1</sup>,  
В.Н.Тронин<sup>1</sup>, В.И.Троян<sup>1</sup>*

(поступила 14.10.2011, переработанный вариант - 17.11.2011. принята к печати – 18.11.2011)

<sup>1</sup>НИЯУ МИФИ, Москва, <sup>2</sup>НПК «Химпромжинжиниринг», Москва

Углеродные волокна (УВ) – современный материал, используемый в качестве армирующего наполнителя в композиционных материалах. Физико-химические свойства поверхности УВ критическим образом влияют на механические свойства композита. Исследовано изменение физико-химических свойств поверхности УВ при электрохимической обработке в умягченной воде с различной интенсивностью. Обнаружено явление сегрегации примесных атомов на поверхности волокон.

**Ключевые слова:** углеродное волокно, электрохимическая обработка, сегрегация примесей

## SURFACE IMPURITY SEGREGATION IN CARBON FIBERS UNDER ELECTROCHEMICAL TREATMENT

*V.D.Borman<sup>1</sup>, V.Ya.Varshavskiy<sup>2</sup>, A.L.Kvanin<sup>1</sup>, Yu.Yu.Lebedinskiy<sup>1</sup>,  
M.A.Pushkin<sup>1</sup>, V.N.Trinin<sup>1</sup>, V.I.Troyan<sup>1</sup>.*

<sup>1</sup>NRNU MEPhI, <sup>2</sup>NPK «Khimpromengineering»

Carbon fiber (CF) is a modern material used as a reinforcement in composites. Physical and chemical properties of CF surface affect crucially mechanical properties of composite. The change of CF surface properties under electrochemical treatment of various intensities in softened water is studied. The segregation of impurity atoms at CF surface is observed.

**Key words:** carbon fiber, electrochemical treatment, impurity segregation

### 1. Введение

Композиты на основе углеродных волокон (УВ) являются современными перспективными конструкционными материалами. Уникальные физико-механические свойства углепластиков, такие как высокая прочность, высокий модуль упругости, электро- и теплопроводность в сочетании с малым удельным весом позволяют все более широко применять их в различных отраслях, начиная от сложных космических и ядерных объектов и заканчивая производством спортивного инвентаря. Углеродные волокна имеют диаметр ~ 5-8 мкм. Их модуль упругости превышает упругие показатели большинства армирующих наполнителей и определяются степенью приближения структуры углеродного волокна к структуре монокристаллического графита [1].

Механические свойства композита определяются упругими и прочностными свойствами армирующего наполнителя (углеродное волокно) и в значительной степени их взаимодействием с матрицей (эпоксидное или иное связующее) [2-4]. Это взаимодействие зависит от химического



состава и морфологии границы раздела наполнитель-материал матрицы, а также эффективной площади контакта между наполнителем и матрицей [5].

Исходная поверхность углеродных волокон, в силу специфики их получения, является химически неактивной (неполярной) и обладает слабой адгезией к полярному полимерному связующему. Для улучшения адгезии волокна к матрице и повышения таким образом механических свойств композита проводят модификацию поверхности волокна [1,2]. Большое количество работ посвящено исследованию влияния различных видов обработки поверхности углеродных волокон на адгезию между углеродным волокном и матрицей в композите [3,5-16]. Наиболее часто используются электрохимические методы окисления волокна: электрохимические, а также обработкой окислителями в жидкой или газообразной среде [1-3,5,9-11]. В ряде работ показано, что наиболее сильное влияние на адгезию между углеродными волокнами и полимерными связующими оказывает изменение рельефа поверхности волокна, а также появление в результате обработки поверхностных химически активных функциональных групп (например, C–ОН, C=O, O=C–ОН, O–C–O), через которые усиливают химическую связь между волокном и матрицей [1-3, 7, 9, 11-14, 16, 17]. Согласно современным представлениям в результате обработки с поверхности могут быть удалены слабосвязанные слои, образующиеся в процессе термообработки при получении углеродного волокна [6-8].

Целью настоящей работы является исследование влияния электрохимической обработки в умягченной воде на химические и физико-химические свойства поверхности углеродных волокон. В ходе выполнения работы методами электронной и рентгеновской энергодисперсионной спектроскопии были исследованы основные характеристики поверхности и приповерхностного слоя углеродных волокон, подвергнутых электрохимической обработке (ЭХО) с различной интенсивностью (током обработки) в умягченной воде.

## **2. Материалы и методы исследования**

Исследованы четыре опытных образца неапретированных углеродных волокон марки УКН, произведенные на ООО «Аргон» путем высокотемпературной обработки полиакрилонитрильного (ПАН) прекурсора. Углеродные волокна получены по промышленной технологии, описанной в книге [1], в условиях действующего производства. Различие между образцами было заложено на стадии электрохимической обработки. Один образец был исследован в необработанном виде, три образца были подвергнуты ЭХО в умягченной воде с различной силой тока (1, 2 и 4 А)<sup>1</sup>.

Химический состав поверхности волокон (глубина сбора информации порядка длины свободного пробега фотоэлектронов,  $\lambda \leq 2$  нм) исследован методом рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии (РФЭС), для чего использован электронный спектрометр XSAM-800 Kratos с источником рентгеновского излучения Mg K $\alpha$  ( $h\nu=1253.6$  эВ). Информация о химическом состоянии атомов данного элемента в образце из нескольких сотен элементарных волокон получена путем анализа химических сдвигов и изменения асимметрии фотоэлектронных линий спектра. Относительная аморфизация поверхности волокон определялась по уширению линии C1s.

Элементный состав в объеме волокон исследован методом рентгеновской энергодисперсионной спектроскопии в электронном микроскопе Zeiss EVO-50 при ускоряющем напряжении 5 кВ с помощью волнового спектрометра Oxford Instruments INCA X-act. Разрешение по энергии составляет 5 эВ, чувствительность 0,01 мас.%. Глубина анализируемого слоя образца составляет  $\sim 1-2$  мкм<sup>2</sup>.

<sup>1</sup> Авторы выражают благодарность Андрею Владимировичу Габерлингу за предоставленные образцы.

<sup>2</sup> Авторы выражают благодарность Павлу Сергеевичу Джумаеву за проведение измерений.

Для удаления поверхностного слоя применялся метод лазерного нагрева поверхности волокон *in situ* в камере препарирования спектрометра XSAM-800. Для этой цели использовался YAG:Nd лазер ( $\lambda = 1064\text{nm}$ ) с системой сканирования и системой фокусирующих линз, позволяющих получить пятно лазерного излучения на образце размером  $\sim 1\text{ мм}$ . Для нагрева поверхности углеродных волокон производилось сканирование поверхности пучка волокон лазером, работающим в режиме модулированной добротности с частотой следования импульсов 10 Гц. По оценкам при длительности одного импульса  $\sim 15\text{ нс}$  происходит эффективный разогрев поверхности до  $T \sim 600\text{--}1000\text{ К}$  глубину до 2 мкм.

### 3. Результаты

Исследование химического состава поверхности волокон выполнялось с использованием методов РФЭС и Оже-электронной спектроскопии (ОЭС). На рис. 1 представлен типичный обзорный РФЭ спектр необработанной поверхности углеродного волокна. На спектре представлены линии кислорода O1s (532 эВ), углерода C1s (285 эВ) и натрия Na1s (1073 эВ), а также линии Оже KLL серии для углерода, кислорода и натрия (990 эВ). Следует отметить, что Оже линии характеризуются кинетической энергией Оже-электронов, шкала кинетической энергии направлена в обратную сторону относительно шкалы энергии связи, значения энергии связи и кинетической энергии электрона связаны уравнением Эйнштейна:  $KE = h\nu - BE - \phi$ , где KE – кинетическая энергия фотоэлектрона, BE – энергия связи электрона в атоме,  $h\nu$  – энергия кванта рентгеновского излучения,  $\phi$  – работа выхода. Из-за малой интенсивности пика Na1s анализ количества и состояния натрия на поверхности УВ проводился по Оже-пику

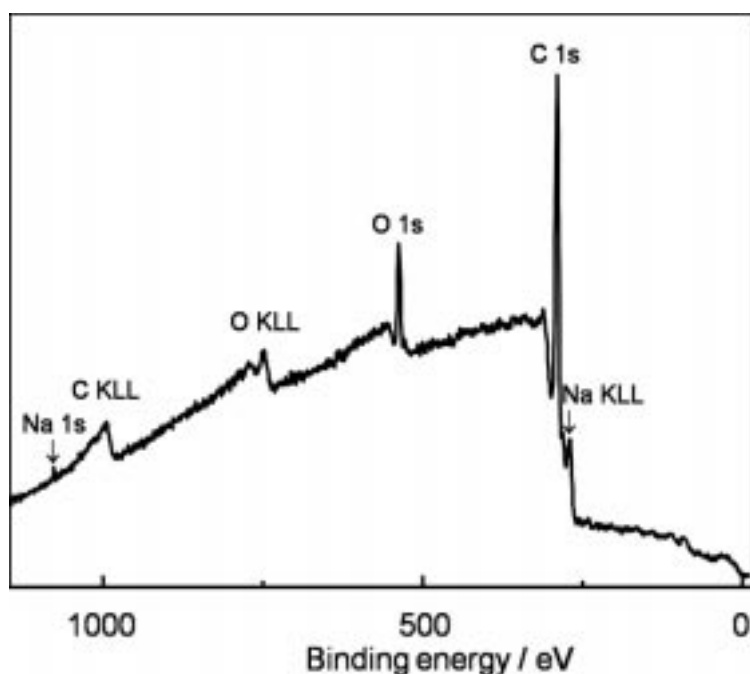


Рис. 1. Типичный обзорный РФЭ спектр необработанной поверхности углеродного волокна

*Typical photoelectron wide spectrum of untreated carbon fiber surface*

NaKLL. Кинетическая энергия Оже электронов NaKLL находится в области  $KE \approx 990 \pm 1$  эВ. Наличие натрия обусловлено использованием растворителя роданида натрия (NaSCN) при формировании исходных ПАН волокон. Сера и азот на поверхности углеродных волокон методом РФЭС не наблюдались.

Детальные РФЭС спектры углерода C1s и Оже спектры натрия NaKLL представлены на рис. 2.

Как видно из рис. 2, на поверхности углеродных волокон присутствует натрий, которому соответствует Оже пик с  $KE \approx 990 \pm 1$  эВ. Согласно [18], металлическому натрию соответствует Оже KLL пик с кинетической энергией  $994.3 \pm 0.1$  эВ. Таким образом, наблюдаемый на поверхности УВ натрий находится либо в окисленном состоянии, либо интеркалированным в решетку графита. Из рис. 1 видно, что на поверхности волокон присутствуют только кислород, углерод, натрий и, возможно, водород (не идентифицируется методом РФЭС). Таким образом, натрий может находиться в соединении с кислородом, водородом или углеродом. Как будет показано ниже, из анализа линии углерода C1s следует, что углерод не связан с другими элементами химической связью. Поэтому натрий может находиться только в виде соединений  $Na_2O$  или NaOH. Поскольку согласно [18] энергия связи O1s в соединении  $Na_2O$  равна 529.7 эВ, в соединении NaOH – 532.8 эВ, а измеряемая энергия связи O1s кислорода на поверхности углеродного волокна после ЭХО равна 532 эВ, то наиболее вероятно присутствие на поверх-

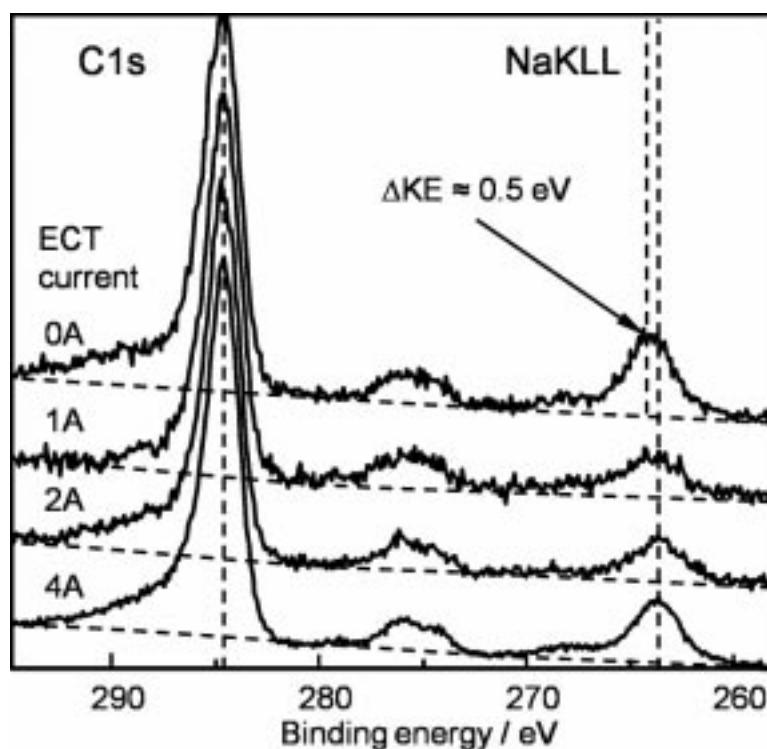


Рис. 2. Детальные РФЭС спектры углерода C1s и натрия NaKLL образцов УВ после электрохимической обработки с различными значениями силы тока. Линия вблизи энергии связи 276 эВ является рентгеновским спутником  $Mg K\beta_{3,4}$ , обусловленным немонохроматичностью излучения рентгеновского источника

Carbon C1s and sodium NaKLL photoelectron spectra of CF samples after electrochemical treatment with various current values. A peak at 276 eV is an X-ray  $Mg K\beta_{3,4}$  satellite caused by nonmonochromatic X-ray source

ности волокон соединения NaOH. Следует отметить (см. Рис. 2), что Оже пик NaKLL (вблизи энергии 263 эВ по шкале энергии связи) после электрохимической обработки смещается на  $\Delta KE \approx 0,5$  эВ в сторону увеличения кинетической энергии Оже электрона. Данный сдвиг также может свидетельствовать о том, что после ЭХО натрий на поверхности волокон частично меняет свое химическое состояние.

Как видно из рис. 2, линия углерода C1s поверхности углеродного волокна асимметрична, затянута в сторону увеличения энергии связи. Данная асимметрия является типичной для графита, аморфного и кристаллического. Однако, она может быть обусловлена наличием на поверхности соединений углерода с окислителем, например с кислородом [8]. При этом ширина линии C1s на полувысоте для образца необработанных волокон на 0,3 эВ (~15%) больше, чем ширина линии C1s поверхности углеродных волокон после ЭХО. Это может быть связано как с наличием на поверхности окисленных состояний углерода, так и с большей степенью аморфизации поверхности необработанного углеродного волокна по сравнению с поверхностью обработанного [8].

Таблица 1

**Энергии связи пика углерода C1s в связи с гидроксильной группой и в составе других кислородсодержащих функциональных групп, которые могут присутствовать на поверхности углеродных волокон [19]**

Функциональные группы	Формула	Энергия связи C1s, эВ
Гидроксильная	C–OH	286.6
Карбонильная	C=O	287.9
Карбоксильная	O=C–OH	289.3

Углероду в связи с кислородом в составе функциональных групп должны соответствовать энергии связи, представленные в табл. 1.

Из табл. 1 следует, что соответствующие линии C1s функциональных групп должны лежать в области левого плеча линии C1s на рис. 2. Для адекватной идентификации кислородсодержащих функциональных групп на поверхности волокон необходимо разделять асимметрию фотоэлектронного пика, связанную с химическим сдвигом линии C1s, и физическую асимметрию характерную для графита. С этой целью в работе [8] проводился нагрев пучка волокон до температуры 1000°C в течение 30 минут в вакууме. В результате кислород с поверхности волокон полностью удалялся и получалась линия углерода C1s чистой поверхности. Дальнейшее сравнение чистой поверхности с окисленной позволяло оценить концентрацию кислородсодержащих функциональных групп.

В настоящей работе для получения спектра чистой поверхности углеродных волокон производился ее прогрев импульсным излучением лазера в сверхвысоковакуумной камере электронного спектрометра. Результат воздействия лазерного излучения на поверхность углеродного волокна был изучен при помощи растровой электронной микроскопии. На рис. 3 представлены типичные изображения поверхности углеродных волокон после обработки лазерным излучением мощностью порядка  $1 \cdot 10^5$  Вт/см<sup>2</sup> (рис. 3а) и  $1 \cdot 10^6$  Вт/см<sup>2</sup> (рис. 3б).

Из рисунка видно, что в результате лазерного воздействия происходит разрушение поверхностного слоя. По мере увеличения мощности лазерного излучения сначала происходит растрескива-

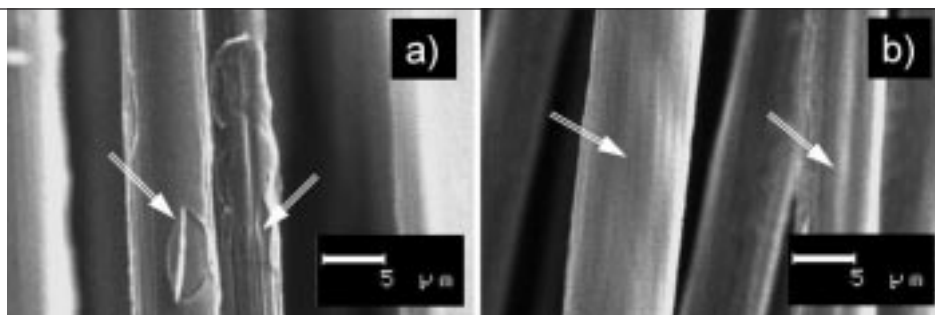


Рис. 3. Изображения поверхности углеродных волокон после обработки лазером, полученные при помощи растрового электронного микроскопа: мощность пучка  $105 \text{ Вт/см}^2$  (a) и  $106 \text{ Вт/см}^2$  (b)

*Scanning electron microscopy micrographs of carbon fiber surface after laser treatment*

ние оболочки (рис. 3a), затем ее полное удаление (рис. 3b). После удаления оболочки поверхность волокон становится гладкой, без выраженного фибриллярного рисунка. Таким образом, можно полагать, что на поверхности волокна находится оболочка с отличным от объема коэффициентом температурного расширения.

В результате лазерного нагрева происходит снижение концентрации натрия на поверхности в 2-3 раза и удаление кислорода до уровня ниже предела чувствительности метода РФЭС. Лазерный нагрев приводит к удалению оболочки волокон и к удалению кислородсодержащих функциональных групп. Таким образом, сравнивая спектры исходной поверхности углеродных волокон со спектрами поверхности после лазерного прогрева, можно оценить изменение концентрации кислородсодержащих функциональных групп в результате ЭХО.

РФЭ спектры углерода C1s до и после прогрева поверхности углеродных волокон лазерным излучением представлены на рис. 4.

Как следует из рис. 4, после нагрева лазерным излучением поверхности волокон без электрохимической обработки, ширина пика углерода C1s уменьшилась на ~15%. Нагрев лазером поверхности волокон после электрохимической обработки с током 1А, 2А и 4А не приводит к изменению формы и ширины пика C1s. Таким образом, форма пика C1s углеродного волокна без электрохимической обработки после нагрева поверхности волокон лазерным излучением в пределах погрешности измерений не отличается от формы пика C1s поверхности углеродных волокон после ЭХО при любом значении тока обработки. Для волокон после электрохимической обработки относительная интенсивность тока фотоэлектронов с энергией, соответствующей карбонильным (C=O), карбоксильным (O=C-OH) и гидроксильным (C-OH) группам после лазерной обработки не изменилась в пределах погрешности. Для волокон без ЭХО относительная интенсивность тока фотоэлектронов с энергией соответствующей карбонильным (C=O) и карбоксильным (O=C-OH) группам, после лазерной обработки также не изменилась. Интенсивность тока фотоэлектронов с энергией, соответствующей гидроксильным группам для волокон без ЭХО снизилась после лазерной обработки на ~20%, что может быть связано как с удалением гидроксильных групп с поверхности, так и с уменьшением степени аморфизации поверхности волокна. Отсюда следует вывод о том, что поверхность углеродных волокон после электрохимической обработки в умягченной воде в пределах чувствительности не содержит кислородсодержащих функциональных групп. Поверхность углеродных волокон, не подвергнутых ЭХО, в соответствии со спектром на рис. 4а может содержать гидроксильные группы. Однако, исходя из анализа положения пика углерода C1s, соответствующего связи углерода с гидроксильной

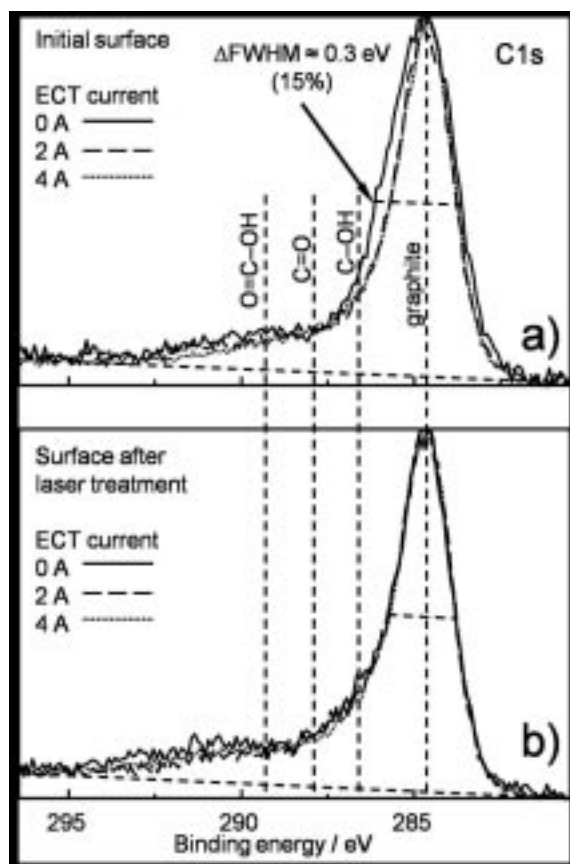


Рис. 4. РФЭ спектры углерода C1s поверхности УВ без электрохимической обработки и после электрохимической обработки с током 2А и 4А до (а) и после (б) лазерного нагрева поверхности

Carbon C1s photoelectron spectra of CF surface before electrochemical treatment (ECT) and after ECT with currents of 2A and 4A before (a) and after (b) laser heating of CF surface

группой, следует, что уширение линии C1s волокон без ЭХО по сравнению с волокнами после ЭХО обусловлено главным образом наличием поверхностного слоя со степенью аморфизации большей чем в объеме волокна [8].

Исходя из анализа фотоэлектронного пика кислорода O1s и Оже пика натрия NaKLL были определены концентрации этих элементов на поверхности углеродных волокон для всех режимов электрохимической обработки. Также определена концентрация натрия после лазерного нагрева для волокон без ЭХО и после ЭХО с токами 2 и 4 А. Данные концентрации в зависимости от тока ЭХО представлены на рис. 5.

Видно, что концентрация кислорода монотонно увеличивается с увеличением тока обработки (рис. 5а). Концентрация натрия на поверхности углеродных волокон до электрохимической обработки является максимальной, ЭХО приводит к уменьшению количества натрия на поверхности примерно в два раза после воздействия тока 1А. Дальнейшее увеличение тока обработки приводит к увеличению количества натрия на поверхности. Концентрация натрия после удаления поверхностного слоя при помощи лазерного нагрева уменьшается с увеличением тока ЭХО (рис. 5б). Наблюдается корреляция в поведении величин O/C и Na/C при ненулевом токе электрохимической обработки волокон (рис. 6), рост концентрации натрия сопровождается ростом концентрации кислорода. Из этого следует, что кислород на поверхности волокон после ЭХО находится в химической связи с натрием.

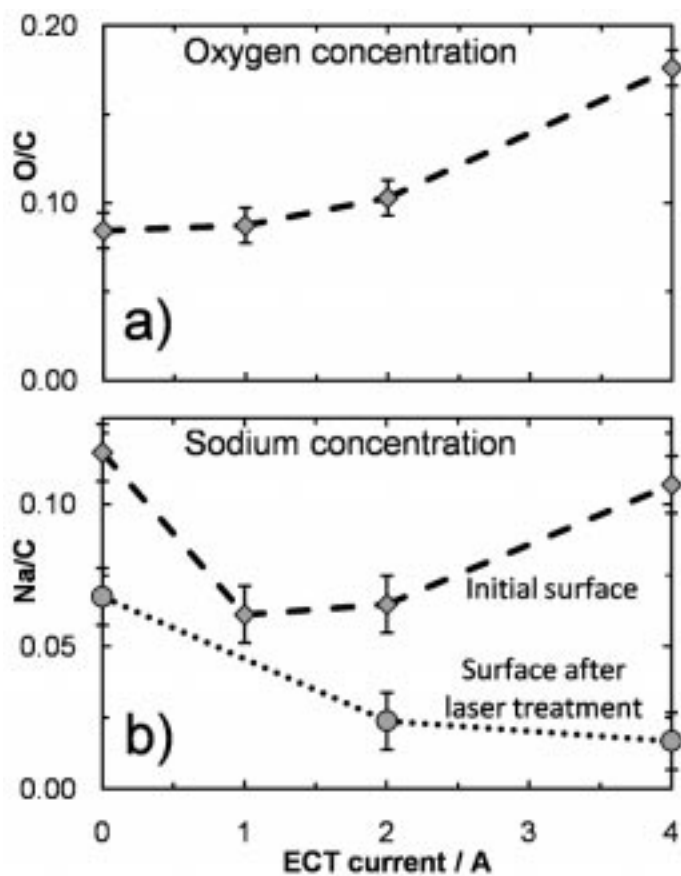


Рис. 5. Концентрации кислорода (a) и натрия (b) на поверхности углеродных волокон в зависимости от тока ЭХО  
Oxygen (a) and sodium (b) concentrations at carbon fiber surface as functions of ECT current

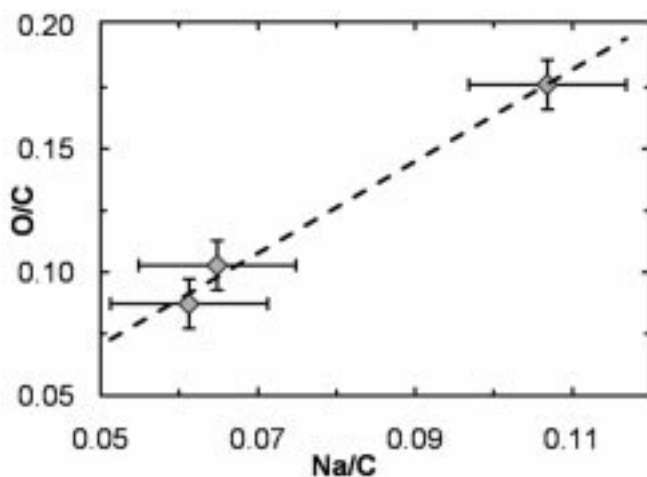


Рис. 6. Зависимость относительной концентрации кислорода от относительной концентрации натрия на поверхности углеродных волокон при ненулевом токе электрохимической обработки

Dependence of relative oxygen concentration on relative sodium concentration at carbon fiber surface after electrochemical treatment with nonzero current

По данным рентгеновского микроанализа содержание натрия в слое поверхности волокон толщиной ~ 1-2 мкм составляет ~ 0,2 %. Как следует из рис. 6, содержание натрия в поверхностном слое толщиной ~ 2 нм составляет 6-12 %. Измерения РФЭ спектров показали, что после удаления поверхностного слоя при помощи лазерного нагрева концентрация натрия остается на уровне 2-6 %. Данный факт говорит о том, что натрий распределен по направлению от поверхности к центру волокна неравномерно, вблизи поверхности его концентрация повышается на порядок.

Было произведено РФЭС исследование химического состава поверхности контрольного образца углеродного волокна, обработанного методом ЭХО с током 2А после выдержки на атмосфере в течение 17 месяцев. После этого была произведена отмывка данного образца в деионизованной воде с ультразвуком. Результаты РФЭС исследования представлены в табл. 2.

Таблица 2

**Концентрация натрия и кислорода на поверхности углеродных волокон сразу после ЭХО, после 17 месяцев выдержки и после отмывки в воде**

Образец	лазерная обработка	Na/C, %	O/C, %
Исходный	нет	6,5	10,3
	да	2,4	8,0
Выдержка 17 месяцев	нет	12,8	11,1
	да	5,1	4,1
Отмывка в воде	нет	1,1	9,9
	да	1,1	7,2

Обнаружено, что после выдержки концентрация кислорода на поверхности практически не изменилась, а концентрация натрия выросла в 2 раза. В результате отмывки концентрация поверхностного натрия уменьшилась до 1% (до предела порога детектирования). Последующая обработка образца лазерным излучением не приводит к снижению концентрации натрия. Таким образом можно полагать, что натрий находится в легкорастворимом соединении NaOH.

#### 4. Обсуждение результатов

Из приведенных результатов следует, что электрохимическая обработка в умягченной воде поверхности углеродных волокон приводит к изменению ее физико-химических свойств.

В результате РФЭС исследования обнаружено, что ширина фотоэлектронной линии углерода C1s поверхности углеродных волокон до ЭХО на ~15% больше ширины этой линии после электрохимической обработки (рис. 4). К аналогичному изменению приводит и удаление поверхностного слоя волокна при помощи нагрева лазерным излучением (рис. 4). Проведенные дополнительные сравнительные измерения фотоэлектронных спектров C1s кристаллического (ВОПГ – высокоориентированный пиролитический графит) и аморфного углерода показали, что подобное уширение фотоэлектронной линии можно связать с наличием на поверхности необработанных углеродных волокон более аморфного по сравнению с объемом волокна слоя. Данный слой характеризу-



ется высоким содержанием соединений натрия (рис. 5). Вследствие электрохимической обработки происходит удаление данного поверхностного слоя, что способствует увеличению прочности соединения волокна и связующего в композите.

Концентрация натрия максимальна на поверхности исходных волокон, не подвергнутых электрохимической обработке (рис. 5b). Воздействие ЭХО при токе 1А на поверхность исходных волокон приводит к понижению концентрации натрия на поверхности в 2 раза (рис. 5b). Последующее увеличение тока обработки вызывает повышение концентрации натрия в приповерхностном слое. В то же время, после удаления поверхностного слоя методом лазерного нагрева видно, что концентрация натрия в поверхностном слое снижается с увеличением тока ЭХО. Увеличение тока приводит также к повышению концентрации кислорода на поверхности волокон. Из сравнения спектров углерода до и после лазерного нагрева следует, что поверхностные атомы углерода не имеют связи с кислородом, то есть поверхность углеродных волокон после электрохимической обработки не содержит активных кислородсодержащих функциональных групп, связанных с углеродным волокном. Кислород содержится в соединениях натрия, вероятнее всего NaOH, и в виде физсорбированных молекул H<sub>2</sub>O. Оже линия натрия NaKLL после ЭХО сдвинута в сторону увеличения кинетической энергии Оже электрона, что говорит о переходе атомов натрия в энергетически более выгодное состояние. Эта совокупность фактов указывает на явление химической сегрегации натрия на поверхности углеродных волокон в результате ЭХО. Может быть предложен следующий механизм реализации данного явления. При электрохимической обработке волокна играют роль анода, ионы OH<sup>-</sup>, являясь носителями заряда, обеспечивают транспорт кислорода к их поверхности. Чем больше ток ЭХО, тем больше кислорода попадает на поверхность волокон. При окислении слабый аморфный слой разрушается, затем начинается формирование на поверхности функциональных (вероятнее всего гидроксильных) групп. Наличие на поверхности УВ подобных групп создает условия для сегрегации натрия. Натрий на поверхности образует соединения с привитыми кислородсодержащими функциональными группами, разрушая их связь с углеродом. Таким образом, при увеличении тока ЭХО происходит вторичное загрязнение поверхности соединениями натрия, что приводит к ухудшению адгезии между волокнами и матрицей и, в конечном счете, является причиной снижения прочности композита.

О наличии явления сегрегации натрия на поверхности также свидетельствует повышение его концентрации при длительной выдержке. Как следует из результатов проведенных измерений, после выдержки контрольного образца в течение 17 месяцев концентрации натрия и кислорода на поверхности сравнялись, таким образом, вероятно, весь поверхностный натрий вступил в связь с кислородом и образовал соединение NaOH. В результате отмывки в воде данное соединение было практически полностью удалено с поверхности.

## 5. Заключение

В работе было исследовано влияние электрохимической обработки с использованием умягченной воды в качестве электролита на физико-химические свойства поверхности углеродных волокон.

Показано, что происходит удаление дефектного поверхностного слоя углеродного волокна, образующегося в процессе карбонизации. Этот слой характеризуется повышенным содержанием соединений натрия и менее упорядоченной, более аморфной структурой по сравнению с объемом волокна.

После электрохимической обработки на поверхности углеродных волокон не обнаружено связанных с углеродом активных кислородсодержащих функциональных групп, способных участвовать в связи между волокнами и матрицей. Содержащийся на поверхности волокон кислород находится в соединении с натрием и в виде физсорбированной воды. ЭХО приводит к химической сегрегации на поверхности натрия из объема волокон. В результате натрия вступает в связь с гидроксильными группами и остается на поверхности в виде соединения NaOH.

Увеличение тока ЭХО приводит к увеличению концентрации соединений натрия на поверхности углеродных волокон, что может приводить к ухудшению адгезии между волокном и матрицей и снижению прочности композита.

### Благодарности

Авторы благодарны членам НТС ХК «Композит» и Л.Б.Меламеду за обсуждение работы и сделанные замечания. Авторы благодарны также Д.И.Кривцову за обсуждение и полезные советы.

А.Л. Кванин выражает благодарность Министерству Образования и Науки РФ за частичную финансовую поддержку работы в рамках ФЦП «Научные и научно-педагогические кадры инновационной России» на 2009-2013 годы.

### Библиографический список

1. Варшавский, В. Я. *Углеродные волокна*. М: Варшавский, 2007 – 497 с.
2. Мелешко, А. И. и Половников, С. П. *Углерод. Углеродные волокна. Углеродные композиты*. М : Сайнс-пресс – 2007, 192 с.
3. Gulyas, J., et al. Electrochemical oxidation of carbon fibers: surface chemistry and adhesion. *Composites: Part A*. 2001, 32, pp. 353-360.
4. Delhaes, Pierre. *Fibers and composites*. London and New York: Talor & Francis, 2003, 236 pp.
5. Drzal, Lawrence T., Rich, Michael J. and Lloyd, Pamela F. Adhesion of graphite fibers to epoxy matrices: I. Role of fiber surface treatment. *Journal of adhesion*. 1982, Vol. 16, pp. 1-30.
6. Chung, Deborah D.L. *Carbon fiber composites*. Newton: Butterworth-Heinemann, 1994, 215 pp.
7. Seo, Ming-Kang and Park, Soo-Jin. Surface characteristics of carbon fibers modified by direct oxyfluorination. *Journal of colloid and interface science*. 2009, 330, pp. 237-242.
8. Morita, K., et al. Characterization of commercially available PAN (polyacrylonitrile)-based carbon fibers. *Pure and Applied Chemistry*. 1986, Vol. 58, 3, pp. 455-468.
9. Xu, Bing, Wang, Xiaoshu and Lu, Yun. Surface modification of polyacrylonitrile-based carbon fiber and its interaction with imide. *Applied surface science*. 2006, 253, pp. 2695-2701.
10. Park, Soo-Jin and Park, Byung-Jae. Electrochemically modified PAN carbon fibers and interfacial adhesion in epoxy-resin composites. *Journal of materials science letters*. 1999, 18, pp. 47-49.
11. Wang, Yu-Qing, Zhang, Feng-Qiu and Sherwood, Peter M. A. X-ray photoelectron spectroscopic study of carbon fiber surfaces. 23. Interfacial interactions between polyvinyl alcohol and carbon fibers electrochemically oxidized in nitric acid solution. *Chem. Mater*. 1999, 11, pp. 2573-2583.
12. Song, Wei, et al. Effect of the surface roughness on interfacial properties of carbon fibers reinforced epoxy resin composites. *Applied surface science*. 2011, 257, pp. 4069-4074.
13. Lee, Jinyong and Drzal, Lawrence T. Surface characterization and adhesion of carbon fibers to epoxy and polycarbonate. *International journal of adhesion & adhesives*. 2005, 25, pp. 389-394.
14. Sarraf, H., Skaprova, L. and Louda, P. Surface modification of carbon fibers. *Journal of achievements in materials and manufacturing engineering*. December 2007, 2, pp. 24-30.

15. Zhang, Xuezhong, Huang, Yudong and Wang, Tianyu. Plasma activation of carbon fibers for polyarylacetylene composites. *Surface & coating technology*. 2007, 201, pp. 4965-4968.
16. Pamula, Elizabeta and Rouxhet, Paul G. Bulk and surface chemical functionalities of type III PAN-based carbon fibers. *Carbon*. 2003, 41, pp. 1905-1915.
17. Ананьева, Е. С. и Ананьин, С. В. Влияние плазмохимической модификации поверхности углеродных волокон на механизм разрушения углепластикаов. *Вестник ТГУ*. 2010 г., Т. 15, 3, стр. 1007-1009.
18. Wagner, Charles D., et al. NIST X-ray Photoelectron Spectroscopy Database. *NIST Technology services. Measurements, standards and information services for industry and science*. [Online] august 27, 2007. <http://srdata.nist.gov/xps/>.
19. Beamson, G. and Briggs, D. *High resolution XPS of organic Polymers: The Scienta ESCA300 database*. Devon: BPCC Wheatons Ltd., 1992, 295 pp.
20. Работнов Ю.Н. *Механика деформируемого твердого тела*. М: Наука, 1988, 712 с.
21. Chen, Weiming, et al. Effect of new epoxy matrix for T800 carbon fiber/epoxy filament wound composites. *Composites science and technology*. 2007, 67, pp. 2261-2270.

#### **Сведения об авторах**

**В.Д.Борман**: дф-мн, проф., зав. кафедрой Молекулярной физики Национального исследовательского ядерного университета «МИФИ», Москва, Россия, [VDBorman@mephi.ru](mailto:VDBorman@mephi.ru), тел +7(495) 788 56 99 доб. 8530.

**В.Я.Варшавский**: дтн, академик РАЕН, Советник Генерального директора Холдинговой компании «Композит» [valeriy.varshavskiy@compozit.su](mailto:valeriy.varshavskiy@compozit.su), тел +7(495) 787 88 28.

**А.Л.Кванин**<sup>3</sup>: аспирант кафедры Молекулярной физики Национального исследовательского ядерного университета «МИФИ», Москва, Россия, [ALKvanin@mephi.ru](mailto:ALKvanin@mephi.ru), тел +7(495) 788 56 99 доб. 9914.

**Ю.Ю.Лебединский**: научный сотрудник кафедры Физико-технических проблем метрологии Национального исследовательского ядерного университета «МИФИ», Москва, Россия, [YULebedinskij@mephi.ru](mailto:YULebedinskij@mephi.ru), тел +7(495) 788 56 99 доб. 9915;

**М.А.Пушкин**: кф-мн, доцент кафедры Физико-технических проблем метрологии Национального исследовательского ядерного университета «МИФИ», Москва, Россия, [MAPushkin@mephi.ru](mailto:MAPushkin@mephi.ru), тел +7(495) 788 56 99 доб. 9913.

**В.Н.Тронин**: кф-мн, доцент, зам. зав. кафедрой Молекулярной физики Национального исследовательского ядерного университета «МИФИ», Москва, Россия, [VNTronin@mephi.ru](mailto:VNTronin@mephi.ru), тел. +7(495) 788 56 99 доб. 9681.

**В.И.Троян**: дф-мн, проф., первый зам. зав. кафедрой Физико-технических проблем метрологии Национального исследовательского ядерного университета «МИФИ», Москва, Россия, [VITroyan@mephi.ru](mailto:VITroyan@mephi.ru), тел +7(495) 788 56 99 доб. 9911.

---

<sup>3</sup> Контактное лицо

УДК 667.494

## СТРУКТУРНО-МЕХАНИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ВЫСОКОПРОЧНЫХ УГЛЕРОДНЫХ ВОЛОКОН

(Поступила в редакцию 23.11.11, переработанный вариант - 09.12.11, принята к печати – 12.12.2011г.)

**В.Б.Литвинов<sup>1</sup>, Л.П.Кобец<sup>1</sup>, М.С.Токсанбаев<sup>1</sup>, И.С.Деев<sup>2</sup>, Л.М.Бучнев<sup>3</sup>**

<sup>1</sup>ОАО Научно-производственный концерн «Композиционные материалы и технологии»,  
<sup>2</sup>ФГУП «ВИАМ», <sup>3</sup>ФГУП «НИИГрафит»

Уточнено «микрокомпозитное» строение трех типов углеродных (УВ) ПАН волокон, в которых «армирующей» микрофазой являются аксиально ориентированные фибриллы, распределенные в квази-изотропной (коксообразной) среде – «микроматрице». Предложена уточненная модель строения УВ, позволяющая количественно анализировать их механические свойства. Для УВ марки НТС обнаружена пластическая вытяжка, вызывающая дополнительное уменьшение диаметра волокна. Предложен механизм ее появления, дана методика обнаружения и расчета. Прочность исследованных волокон растет с уменьшением толщины фибрилл и зависит в основном от концентрации поверхностных дефектов, уровень которых определяет вариацию этого показателя в нити, жгуте.

**Ключевые слова:** микрокомпозит, фибриллы, прочность, модуль упругости, ориентационная и пластическая вытяжка, концентрация напряжений.

## STRUCTURAL AND MECHANICAL PROPERTIES OF HIGH-STRENGTH CARBON FIBERS

**V.B. Litvinov<sup>1</sup>, L.P. Kobetz<sup>1</sup>, M.S.Toksanbaev<sup>1</sup>, I.S.Deev<sup>2</sup>, L.M.Buchnev<sup>3</sup>**

<sup>1</sup> OJSC Scientific and Production Concern «Composite Materials and Technologies»,  
<sup>2</sup> FSUE «VIAM» <sup>3</sup> OJSC «NIIgrafit»

It is refined a «microcomposite» structure of three types of PAN carbon fibers, in which the «reinforcement» microphase are axially oriented fibrils distributed in a quasi-isotropic (coke) environment – «microarray». A refined model of the microstructure of fibers is proposed, which allows a quantitative analysis of their mechanical properties. For the HTC carbon fibre it is found a plastic elongation, causing a further reduction in fiber diameter. The mechanism of its appearance is suggested a method of its detection and evaluation is given. It is shown that the strength of tested fibers depends mostly on the concentration of the surface defects, which determines a variation in the filaments and fibers strength.

**Key words:** microcomposite, fibrils, strength, elastic modulus, oriental and plastic elongation, stress concentration.

### 1. Введение

Разработанные в последние десятилетия прошлого века высокопрочные высокомодульные углеродные волокна (УВ) и армированные ими полимерные композиционные материалы - углепла-

стики нашли устойчивое применение в различных отраслях промышленности, при этом в настоящее время темпы наращивания их производства в мировой экономике составляют около 10% в год. Это обусловлено удачным сочетанием в УВ высокой прочности (до 7 ГПа) и модуля упругости (200-700 ГПа) с низкой плотностью (1,7 - 2.0 г/см<sup>3</sup>), с уникальными термическими, химическими, антикоррозионными, электро-физическими и другими свойствами. Высокие механические характеристики УВ обусловлены их своеобразной микроструктурой, которую можно идентифицировать как «микрокомпозитную» [1,2,3]. Основным признаком такого строения является наличие непрерывной квази-изотропной среды, «армированной» фибриллами. Непрерывная среда выполняет роль своеобразной матрицы, передавая нагрузку на фибриллы. По своим термомеханическим свойствам она приближается к коксу, размягчаясь в диапазоне температур, зависящим от конечной температуры получения волокна (1600-1700 °С для волокна ВМН-4 [4]). Углеродные фибриллы средней толщиной 0,1-0,4 мкм определяют модуль упругости и прочность волокна. Их содержание (степень фибриллярности  $\Psi$ ) для различных УВ колеблется в пределах 35-60% ( $\Psi = 0,35-0,6$ ). Фибриллы имеют сложную структурную иерархию (фибрилла ← микрофибрилла ← пачка ← графитоподобная лента), при этом каждый надструктурный элемент образован левосторонней кривой соответствующего подструктурного. Средняя толщина микрофибрилл лежит в пределах 0,01-0,05 мкм, толщина пачек имеет наноразмеры (традиционно определяются рентгеноструктурным анализом).

Цель настоящей работы состоит в уточнении «микрокомпозитной» модели строения УВ и структурно-механическом анализе характеристик различных образцов волокон.

## 2. Эксперименты

В качестве объектов исследований были выбраны УВ марок AS4-12к, выделенные из ткани фирмы Hexcel, HTS-12к фирмы Porcher industries и опытный образец российского волокна УКН, а также ПАН волокна, на основе которого изготовлен этот образец. Микроструктура УВ и ПАН волокна изучалась методом сканирующей электронной микроскопии (СЭМ) на микроскопе JSM-35С по методике [5]. Испытания на растяжение углеродных и ПАН волокон проводились на машине *Инстрон* со шкалой 100 грамм при температуре 21 °С и скорости деформирования 1 мм/мин – для УВ и 10 мм/мин – для ПАН волокон. Рабочая длина образцов составляла 10 мм. Выделенные из нитей моноволокна клеивались клеем БФ-2 в бумажные рамки, после чего в 3-5 местах последовательно измерялся их диаметр на микроскопе с окулярно-винтовой насадкой МОВ-1 при увеличении  $\times 500 \div 600$ . после установки в захваты испытательной машины края рамок разрезались и начиналось нагружение с записью диаграммы деформирования. Плотность УВ различного диаметра измерялась методом градиентной колонки в смеси четыреххлористого углерода и дибромэтана, при этом точность определения составляла  $1 \pm 0,3$  %.

## 3. Результаты и их обсуждения

На рис. 1-2 представлены микрофотографии выбранных УВ, иллюстрирующие типичное - «микрокомпозитное» их строение. Углеродные фибриллы (белая дисперсная фаза) неправильной формы достаточно равномерно распределены в «микроматрице» (матричной фазе) – темное поле на рисунках. Средние поперечные размеры фибрилл у волокна AS4 колеблются в пределах  $0,28 \div 0,33$  мкм (Рис. 1 а, б), у HTS –  $0,21 \div 0,25$  мкм (Рис. 1 в, г), у УКН –  $0,2 \div 0,22$  мкм (Рис. 2 а, б). На

косоугольном сколе волокна HTS (Рис. 1 в) видны продольные участки фибрилл, их слабо изогнутая форма с преимущественной ориентацией вдоль оси волокна, а также ветвления и петли фибрилл, которые следует отнести к опасным дефектам. Среднее объемное содержание  $\Psi$  фибрилл составляет 45% (AS4), 50% (HTS), 63% (УКН). Остроугольная форма большинства фибрилл для волокон AS4, обусловлена тем, что они состоят из микрофибрилл, имеющих также остроугольную форму поперечного сечения. Небольшая доля единичных микрофибрилл толщиной  $0,06 \div 0,1$  мкм видна на рис. 1б. Характерной особенностью микроструктуры УВ является наличие оболочки, состоящей из периферических фибрилл. Средняя толщина оболочки в волокне AS4 составляет 0,14 мкм, в HTS и в УКН - 0,2 мкм. Вполне вероятно, что монолит-

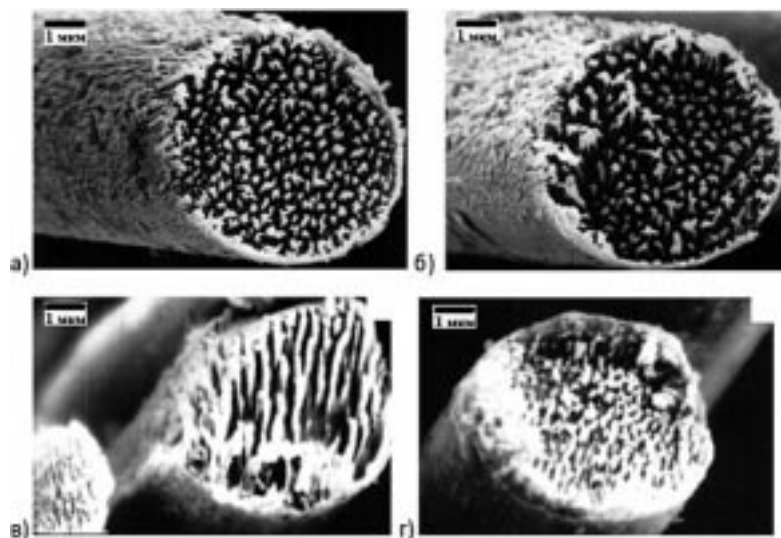


Рис.1. Микроструктура углеволокон AS4 (а, б) и HTS (в, г)  
Microstructure of carbon fibres AS4 (a, b) and HTS (v, z)

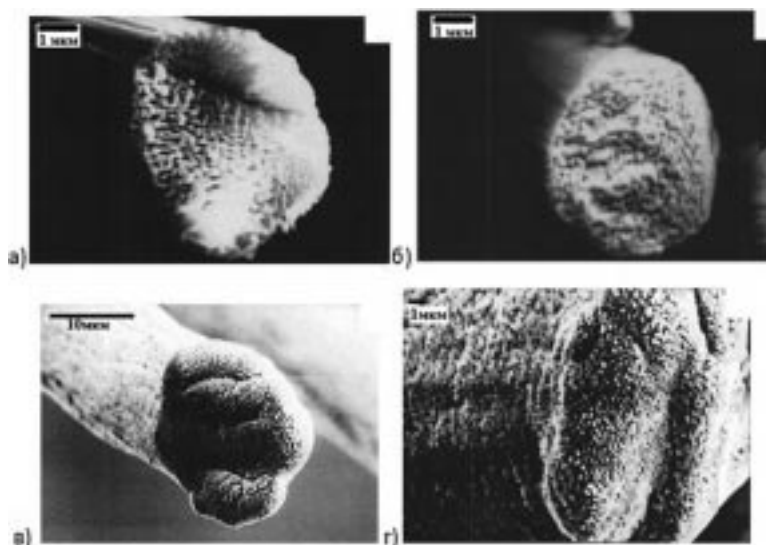


Рис.2. Микроструктура углеволокон УКН (а, б) и ПАН (в, г)  
Microstructure of carbon fibres YKN (a, b) and PAN (v, z)

ность оболочки, видимая на поперечных сколах УВ, является кажущейся. На рис. 2 в, г показана микроструктура ПАН волокон, из которых получен образец УКН. Отчетливо видно их «микрочрезное» строение: полимерные фибриллы со средним поперечным размером 0,25 – 0,27 мкм распределены в однородной (темнополюной) – микроматрице. Содержание фибрилл колеблется в пределах 53 ÷ 65%.

Результаты испытаний УВ приведены в табл.1. Сопоставление результатов определения их механических характеристик с данными фирм-производителей показало удовлетворительное совпадение величин модуля упругости  $E$  для волокон HTS. Занижение на 10% величины  $E$  для волокна AS4 объясняется тем, что реальная рабочая длина при испытаниях волокна составила 11 мм. Поэтому в последующих оценках этого показателя вводилась поправка, увеличивающая величину модуля упругости на 10%. Из сравнения предела прочности при растяжении  $\sigma$  волокон видна идентичность этого показателя для AS4 и значительное превышение ее в случае HTS по сравнению с данными фирм-производителей. Измеренный средний диаметр  $d$  волокон согласуется с данными производителя. В табл. 2 сведены результаты испытаний на растяжение трех партий ПАН волокон (по 100 образцов от каждой партии).

На рис.3 приведена зависимость измеренных величин модуля упругости УВ в координатах  $E - S$ , свидетельствующее об обратной зависимости этого показателя от площади поперечного сечения  $S$  волокон. Подобная зависимость модуля упругости установлена как для УВ отечественного (УКН, ЭЛУР, ЛУП, Кулон) и зарубежного (Т-1000, AS6 и др.), так и арамидных волокон СВМ,

Таблица 1  
Результаты испытаний на растяжение различных углеродных волокон

Тип волокна	Кол-во образцов	Диаметр, мкм	Кэфф-т вариации диаметра, %	$\sigma$ , МПа	Кэфф. Вар-ии предела прочн., %	$E$ , ГПа	Кэфф.-вар-ии модбля спргости, %
AS4	100	6,6	7,6	4317	24,8	208	11,1
AS4*	--	6,6-7,2	--	4278	--	228	-
HTS	100	6,8	5,9	5084	21,9	227	11,9
HTS*	--	6,8	--	3950	--	238	-
УКН	109	5,4	5,6	5826	18,6	272	9,1

Таблица 2  
Результаты испытаний на растяжение ПАН волокон

№ партии волокна	Плотность, текс	Средний диаметр, мкм	Кэфф. Вар-ии диаметра, %	$\sigma$ , МПа	Кэфф. вар-ии $\sigma$ , %	$E$ , ГПа	Кэфф. вар-ии $E$ , %
1	1222	9,6	8,3	1001	15,2	11,3	19,3
2	1263	9,7	8,3	1048	13,4	10,8	18,8
3	1284	9,7	7,2	1016	14,2	10,5	16,8

Русар, Тварон [2]. Особенно четко эта зависимость проявляется для нити, жгута, сформованного из одной фильеры. Измерения плотности волокон показали, что для более тонких волокон, выделенных из одного технологического пучка, она выше, чем для более толстых. Следовательно, масштабная зависимость модуля упругости обусловлена структурной неоднородностью волокон различного диаметра. В.В.Юркевич и А.Б.Пакшвер объясняют этот эффект, установленный для синтетических полимерных волокон, особенностями их формования [6]. Согласно их концепции, при продавливании формовочного раствора (расплава) через отверстия фильеры меньшего диаметра увеличивается скорость истечения струйки и возрастает градиент скорости течения жидкости в канале, что приводит к более высокой ориентации макромолекул полимера и, соответственно, повышенному модулю упругости волокна. Следующий Рис. 4 иллюстрирует зависимость модуля упругости от площади поперечного сечения ПАН волокон, на основе которых был изготовлен опытный образец УКН. Как видно, зависимость  $E(S)$  для исходных ПАН волокон просматривается также отчетливо, несмотря на повышенный разброс экспериментальных значений. Полученные данные, подтверждающие концепцию В.В. Юркевича и А.Б. Пакшвера, указывают на наследственный характер масштабной ( $E_i S_i$ ) зависимости модуля упругости УВ.

Для анализа зависимости  $E(S)$  (Рис.3) шкала модуля упругости разбивалась на интервалы  $\Delta E_i$ , последовательно определялись средние по интервалу величины  $S_i$ . Построенные таким образом осредненные кривые  $E_i(S_i)$  (фактически представляют собой изменения среднеинтервальной площади поперечного сечения волокон от их модуля упругости в конкретном технологическом пучке - нити, жгуте). В работах [1,2] предложена формула, дающая модуль упругости структурированных волокон «микрокомпозитного» строения (полиарамидных, углеродных), через теоретическую величину модуля упругости  $E_T$  и плотность  $\rho_m$ , модуль упругости  $E_M$  матрицы и фибрилл  $E_\phi$  и степень ориентации волокна  $\lambda$  ( $E_T$  и  $\rho_T$  – модуль упругости в направлении «а» и плотность монокристаллического графита:  $E_T = 1020$  ГПа,  $\rho_T = 2265$  кг/м<sup>3</sup>):

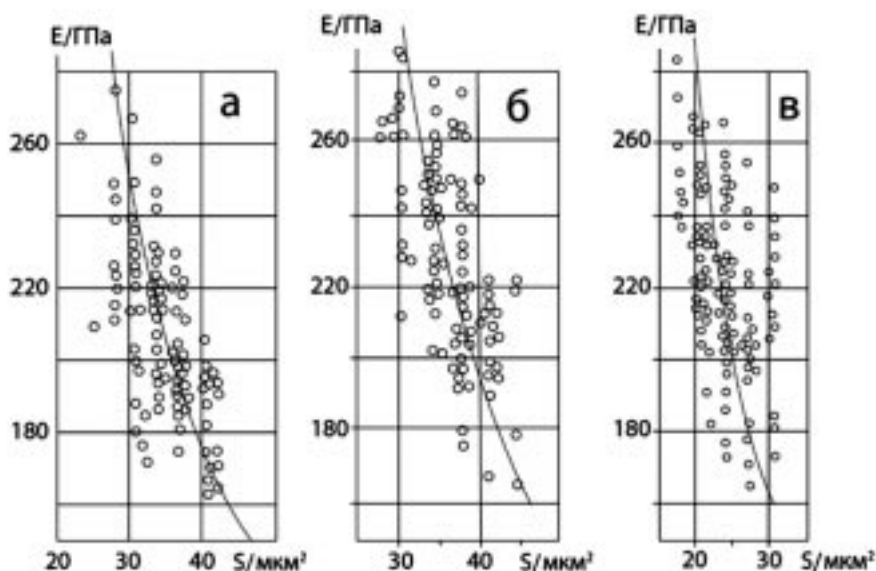


Рис. 3. Зависимость модуля упругости углеволокон AS4 (а), HTS (б) и УКН (в) от площади поперечного сечения  
Distribution the Young's modulus of carbon fibres AS4 (a), HTS (б) and YKN (в) on the fibre cross-section



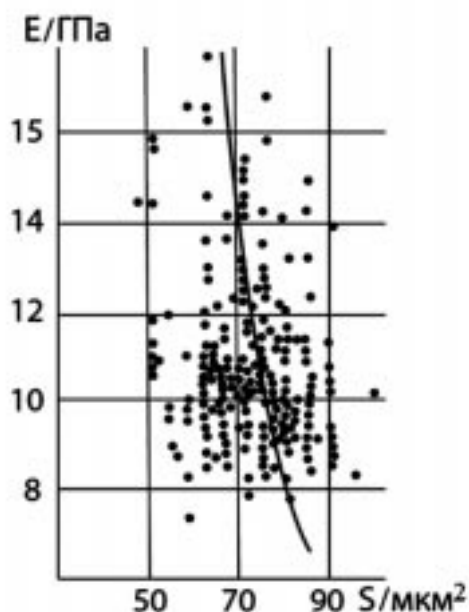


Рис. 4 Зависимость модуля упругости от площади поперечного сечения ПАН волокон  
Dependence of the Young's modulus of PAN-filaments on their cross-sectional area

$$E = (1 - \Psi) E_M + \Psi E_T \lambda^2 (\rho_\phi / \rho_T) \quad (1)$$

В указанных работах в качестве расчетной принята модель, согласно которой величина  $\Psi$  столь велика (полиарамидные волокна), что первым членом в (1) можно пренебречь, либо по мере увеличения степени ориентационной вытяжки в результате высокотемпературной кристаллизации матричной фазы и роста  $\lambda$  величина  $E_M \rightarrow E_T$ ,  $\rho_\phi \rightarrow \rho_T$  и  $\Psi \rightarrow 1$  (углеродные волокна) и первый член этой суммы стремится к нулю. Однако процесс кристаллизации углеродной матрицы протекает при температурах, превышающих 2773 К, и при более низких температурах он не может быть реализован. Поэтому в настоящей работе для УВ величина  $\Psi$  принималась постоянной во всем диапазоне изменений  $\lambda$ , что согласуется с исследованиями их микроструктуры, с высокими ее значениями, а  $\rho_\phi$  с целью упрощения последующих расчетов приравнивается к  $\rho$ , поскольку различия между этими величинами невелики. Тогда  $E_T = E_{\text{ПРЕД}}$ ,  $\rho_T = \rho_{\text{ПРЕД}}$  и уравнение (1) можно переписать в следующем виде:

$$E = (1 - \Psi) E_M + \Psi E_{\text{ПРЕД}} \lambda^2 (\rho / \rho_{\text{ПРЕД}}). \quad (2)$$

Для определения  $\lambda$  можно принять постоянство массы волокон, выделенных из одного технологического пучка, в процессе ориентационной вытяжки [1]:

$$L S \rho = L_{\text{ПРЕД}} S_{\text{ПРЕД}} \rho_{\text{ПРЕД}} = \text{const}, \quad (3)$$

где  $L$  - текущее значение длины волокна;  $L_{\text{ПРЕД}}$ ,  $S_{\text{ПРЕД}}$  и  $\rho_{\text{ПРЕД}}$  - длина, площадь поперечного сечения и плотность волокна с предельно ориентированной фибриллярной структурой соответственно. Тогда можно записать, что:

$$\lambda = \cos \alpha = L/L_{\text{ПРЕД}} = S_{\text{ПРЕД}} \rho_{\text{ПРЕД}} / S \rho \quad (4)$$

где  $\alpha$  – угол аксиальной ориентации фибрилл (может быть определен рентгенографически). По сравнению с традиционным показателем ориентационной вытяжки, представляющим отношение текущих значений длины  $L$  волокна к случайному начальному значению (кратность вытяжки), величина  $\lambda$ , рассчитываемая по соотношению (4), является универсальной, изменяющейся в диапазоне  $0 \leq \lambda \leq 1$  и сравнительно легко определяемой величиной. Чем выше степень аксиальной ориентации волокна, точнее - его фибриллярной фазы, тем ближе  $L$  к предельно максимальному значению  $L_{\text{ПРЕД}}$ ,  $\lambda$  – к 1, модуль упругости – к  $E_{\text{ПРЕД}}$ . После подстановки (4) в (2) получаем:

$$E = (1 - \Psi) E_M + \Psi E_{\text{ПРЕД}} S_{\text{ПРЕД}}^2 \rho_{\text{ПРЕД}} (S^2 \rho)^{-1} = E_{\text{НАЧ}} + K (S^2 \rho)^{-1} \quad (5)$$

где  $K$  – постоянная для данного технологического пучка величина с размерностью  $(\text{Н} \times \text{с} / \text{м})^2$ . По значениям  $K$ , экстраполируя зависимость  $E = f[(S^2 \rho)^{-1}]$  к  $E_{\text{ПРЕД}}$  (или, что одно и то же  $E = f[\lambda^2 \rho)^{-1}]$ ), определяем  $S_{\text{ПРЕД}}$ , необходимую для вычисления ориентационной вытяжки волокон.

Для анализа распределений  $E(S)$  использовали зависимость плотности УВ от их модуля упругости (из-за тривиальности не приведена), строилась зависимость  $E = f[(S^2 \rho)^{-1}]$  и определялись среднеинтервальные значения  $\rho_i$  для каждого значения  $E_i$ . Также определялись величины  $\rho_{\text{ПРЕД}}$ , соответствующие  $E_{\text{ПРЕД}}$  для каждого типа УВ. На Рис. 5 показаны зависимости  $E = f[(S^2 \rho)^{-1}]$  для волокон AS4 (а), HTS и УКН (б), линейные в принятых координатах. По данным этого рисунка определялись

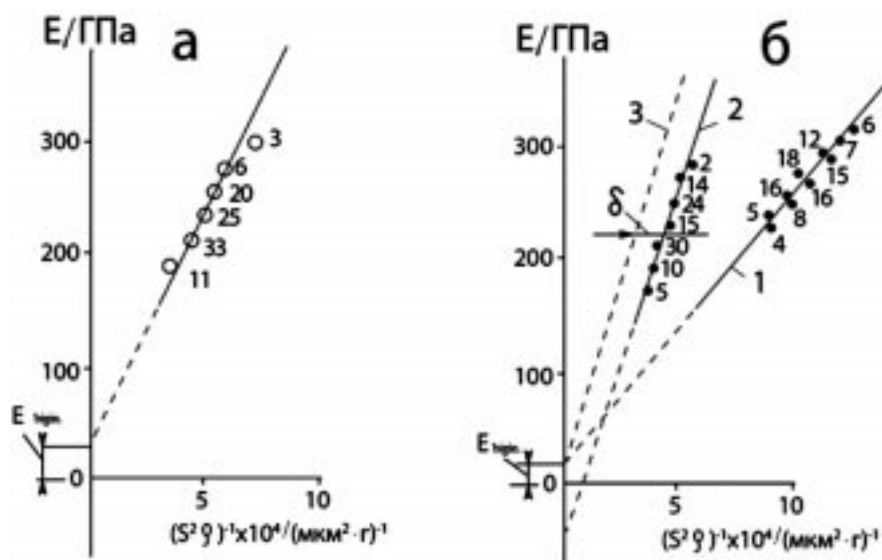


Рис. 5. Зависимость среднеинтервальных величин модуля упругости от параметра  $(S^2 c)^{-1}$  для углеволокон AS4 (а), HTS и УКН (б): 1- УКН; 2, 3 -HTS; 2 – волокна с пластической вытяжкой; 3 – волокна без пластической вытяжки (числа у точек – количество испытанных образцов)

Dependencies of the mean values of the Young's modulus over the modul intervals on parameter  $(S^2 c)^{-1}$  for carbon fibres AS4 (a), HTS and YKN (б): 1- YKN; 2, 3 -HTS; 2- fibers with plastic stretching; 3 - fibers without plastic stretching. Number at the points show quantities of the samples tested)

Таблица 3

Результаты анализа распределения  $E - S$  для исследованных углеродных волокон\*

Тип волокна	$S$ , мкм <sup>2</sup>	$c$ , кг/м <sup>3</sup>	$c_{\text{ПРЕД}}$ , кг/м <sup>3</sup>	$E_{\text{ПРЕД}}$ , ГПа	$E_{\text{НАЧ}}$ , ГПа	$S_{\text{ПРЕД}}$ , мкм <sup>2</sup>	$\lambda$	$\lambda_{\text{ПЛ}}$
AS4	34,2	1750	1860	459,0	30	22,8	0,71	-
HTS	36,3	1760	1900	510,0	-	23,9	0,73	0,054
УКН	22,9	1770	2000	642,6	20	13,6	0,67	-

\*) приведены средние значения параметров

величины  $S_{\text{ПРЕД}}$ . В табл. 3 сведены результаты определения различных параметров, полученных из анализа распределения  $E(S)$ . Из Рис.5 видно, что при экстраполяции параметра  $(S^2 \rho)^{-1} > 0$  (или, что одно и то же  $? > 0$ ) зависимость модуля упругости для AS4 и УКН отсекает на оси ординат отрезки  $E_{\text{НАЧ}}$ , равные соответственно 30 и 20 ГПа. Случай, когда  $E = E_{\text{НАЧ}}$  теоретически отвечает переходу фибрилл в складчатую форму. Следовательно, этот параметр равен трансверсальному модулю упругости  $E_{\text{ТРАНС}}$  волокон. Величина  $E_{\text{НАЧ}}$  такого гипотетического волокна связана с его структурно-механическими параметрами следующим приближенным соотношением [2]:

$$E_{\text{НАЧ}} = (1 - \Psi)E_{\text{М}} + \Psi E_{\text{ТРАНСФ}} \rho / \rho_{\text{ПРЕД}}, \quad (6)$$

где  $E_{\text{ТРАНСФ}}$  – трансверсальный модуль упругости фибрилл. Зная фазовый состав волокна, величины  $E_{\text{М}}$ ,  $\rho$  и  $\rho_{\text{ПРЕД}}$  по этой формуле можно рассчитать  $E_{\text{ТРАНСФ}}$  УВ, экспериментальное определение которого представляет значительные трудности. Рассчитанный по формуле (6) для волокон AS4 и УКН он составил 60,3 и 27,2 ГПа соответственно (величина  $E_{\text{М}}$  коксоподобной матрицы принималась равной 2 ГПа). Таким образом, предложенная методика позволяет рассчитывать величину  $E_2$  монослоя углепластика (зная его компонентный состав) по результатам испытаний только УВ.

Для волокна HTS  $E_{\text{НАЧ}}$  оказался меньше нуля (Рис. 5б, прямая 2). Смещение зависимости  $E = f(S^2 \rho)^{-1}$  влево означает, что данное волокно в процессе изготовления претерпевает пластическую вытяжку  $\lambda_{\text{ПЛ}}$  наряду с ориентационной [1]. Если для упрощения положить  $E_{\text{М}}$  одинаковым для всех исследованных волокон, то по средней величине абсциссы смещения  $\delta$  прямой  $E = f(S^2 \rho)^{-1}$  (прямая 3 на Рис.5 проведена через точку  $E_{\text{НАЧ}}$  параллельно прямой 2) можно оценить среднее значение пластической вытяжки по формуле [1]:

$$\lambda_{\text{ПЛ}} = (S^x/S) - 1 = (1 - S^2 \rho \delta)^{-0,5} - 1, \quad (7)$$

где  $S^x$  – площадь поперечного сечения волокна без пластической вытяжки. Этой величиной, составившей для волокна HTS 0,054 (5,4% от средней площади поперечного сечения волокна, не подвергнутого пластическому деформированию), на практике можно пренебречь. Однако ее наличие, дополнительно уменьшающее диаметр волокон, может стать критической при дальнейшем стремлении изготавливать волокна с большей прочностью путем увеличения степени их вытяжки. Ука-

занная величина пластической вытяжки рассчитана для среднего поперечного сечения волокна HTS. Для более толстых волокон в данном пучке она больше, а для более тонких - меньше рассчитанной средней величины. Следует отметить, что на сегодняшний день изложенная методика является единственной, с помощью которой возможно не только обнаружить сам факт появления пластической вытяжки УВ, но и оценить ее величину. При этом дополнительное уменьшение диаметра волокон (под действием ориентационной вытяжки он также неизбежно уменьшается) крайне нежелательно, поскольку оно обуславливает снижение прочности при сжатии углепластиков (пропорционально изменению квадрата диаметра волокна).

Причины появления пластической вытяжки можно представить следующим образом. Ориентация структуры волокна происходит в результате передачи на фибриллы усилия натяжения  $F_H$  через силы трения  $F_{TP}$  на границе раздела «матричная фаза – фибриллы». При  $F_H < F_{TP}$  протекает процесс ориентации фибрилл. Как только  $F_H$  становится больше  $F_{TP}$  начинается скольжение фибрилл относительно матричной фазы, не сопровождающееся их ориентацией. Этот эффект возможен на любой стадии технологического процесса превращения ПАН-прекурсора в УВ (окисление, пиролиз, карбонизация, высокотемпературная обработка). Вполне вероятно, что на одной из этих стадий вязкость матричной фазы и силы внутреннего трения заметно понижаются. Поскольку степень ориентации фибрилл при пластической вытяжке не меняется, усилия, стимулирующие такое скольжение фибрилл по границе раздела с матричной фазой, должны быть невелики. Этого нежелательного эффекта можно избежать при условии гораздо большей длины фибрилл и, соответственно, большей молекулярной массы фибриллярной фракции в ПАН-прекурсор.

На рис.6 показана зависимость предела прочности волокон AS4 (а), HTS (б) и УКН (в) в координатах  $\sigma - S$ . Для его анализа шкала прочности разбивается на равномерные интервалы  $\sigma_i$ , и для

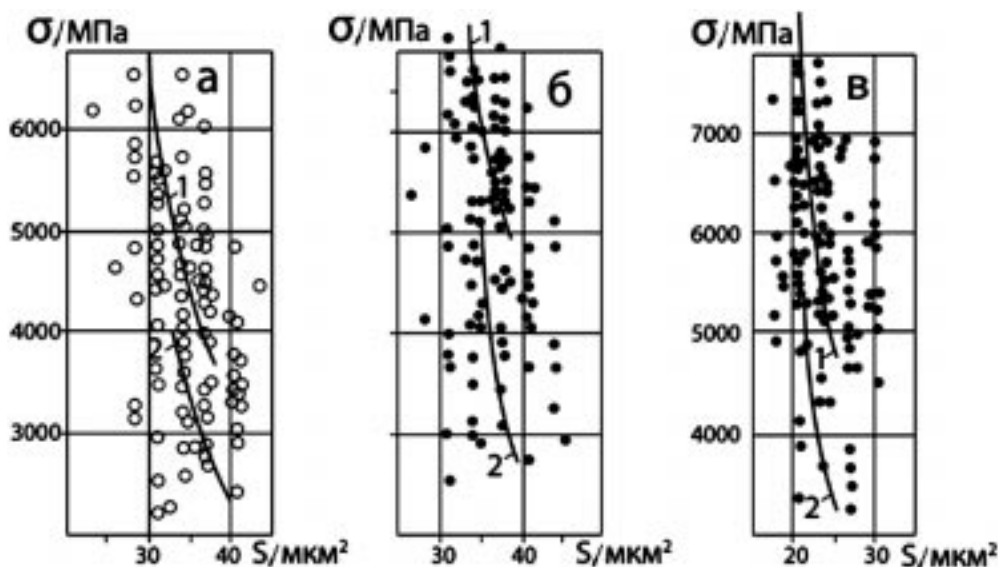


Рис.6. Зависимость прочности углеволокон высокопрочной (1) и низкопрочной (2) части AS4 (а), HTS (б) и УКН (в) от площади поперечного сечения.

Dependencies of fibres strength on their cross-section area, (a) – for AS4, (б) – for HTS and (в) - for YKN. Curves 1 and 2 corresponds to high- and low-strength portions of the fibres.

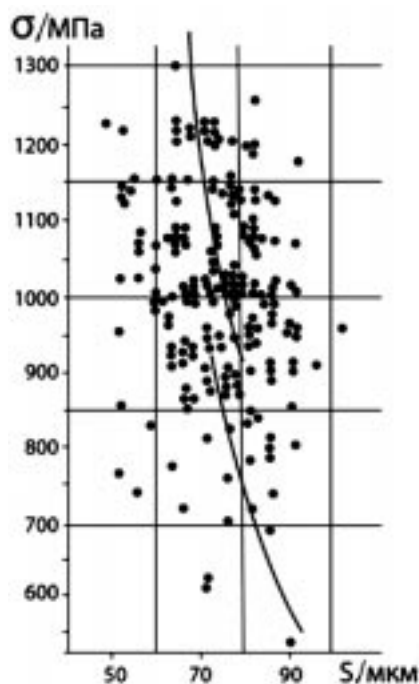


Рис. 7. Зависимость прочности от площади поперечного сечения ПАН волокон  
Dependence of the strength of PAN-filaments on their cross-sectional area

каждого интервала определяются средние величины  $S_i$  и  $\rho_i$  из зависимости плотности от модуля упругости. Построенные таким образом кривые  $\sigma_i = f(S_i)$ , как и в случае распределения модуля упругости, представляют собой изменения среднеинтервальной площади поперечного сечения от среднеинтервальных величин предела прочности волокон в конкретном технологическом пучке. Как видно из рис. 6, зависимость среднеинтервальной площади поперечного сечения от прочности описывается двумя кривыми: одна - для высокопрочной, вторая - для низкопрочной части волокон.

Масштабные зависимости  $\sigma - S$  для ПАН волокон (прекурсор для образца УКН), представленные на рис. 7, как и в случае УВ, также описываются двумя кривыми: одна - для высокопрочной, другая - для низкопрочной части рассеяний значений прочности. Таким образом, характер распределения величин прочности и модуля упругости углеродных и ПАН волокон идентичен. Были также проанализированы кривые деформирования ПАН волокон, состоящие из упругого и вынужденно-эластического участков (без образования шейки в образце). Установлена обратная масштабная зависимость упругого удлинения от площади поперечного сечения волокон (в данной работе не приведена). Такой зависимости для вынужденно-эластической деформации не обнаружено. Следовательно, технологический пучок (нить, жгут) ПАН волокон с набором неоднородностей, связанных с колебаниями их химического состава, молекулярно-массового распределения полимера, микроструктуры волокна, параметрами технологии формования и многими другими факторами, формирует (естественно, в ином масштабе) по механизму матрицы углеродный передел с соответствующей вариацией физико-механических свойств.

Углеродные волокна относятся к структурно-неоднородным твердым телам, вследствие чего, например, распределение значений их прочности не подчиняется нормальному закону. Следова-

тельно, при использовании подхода Ирвина-Орована-Келли для расчета прочности УВ необходимо определение не только величин модуля упругости, но и величин свободной поверхностной энергии и радиуса опасной микротрещины для каждого элементарного волокна, что технически трудно выполнимо. В этой связи более реалистичным представляется подход Д.Джонсона для анализа прочности подобных объектов [7], согласно которому реальная прочность равна теоретической, деленной на коэффициент концентрации напряжений, обусловленных структурными дефектами поверхности и объема и стохастическими дефектами, не связанными со структурой волокна (надрезы, раковины, инородные включения, обрывы и петли фибрилл и т. п.). Задавая этому коэффициенту экспоненциальную форму зависимости от поверхностных  $\beta$ , объемных  $\omega$  и стохастических  $\mu$  дефектов, можно записать [1]:

$$\sigma = \sigma_{\text{ПРЕД}} \exp [ - (\beta\omega + \mu) ] \quad (8)$$

где для «микрокомпозитной» модели  $\sigma_{\text{ПРЕД}} = \Psi\sigma_T$ . Выбранная математическая форма записи указанных коэффициентов оказывается весьма удачной. Так, коэффициент  $\omega$ , обусловленный неплотностями внутренней структуры волокна в объеме фибриллярной фазы, однозначно и естественно связан только с величиной его ориентационной вытяжки, а тангенс угла наклона линейной зависимости (для основной массы экспериментальных значений прочности образца она всегда линейна) равен коэффициенту концентрации напряжений от дефектов, расположенных на поверхности волокон ( $1 \leq \beta$ ), минимальное значение которого равно единице (что опять же имеет физический смысл). Таким образом:

$$\omega = (S\rho/\rho_{\text{ПРЕД}} - S_{\text{ПРЕД}})/S_{\text{ПРЕД}} = (1/\lambda - 1) \quad (9)$$

Для расчета указанных коэффициентов строили зависимость  $\ln\sigma = f(\omega)$ , используя средние интервальные значения предела прочности и степени ориентационной вытяжки, которые дают

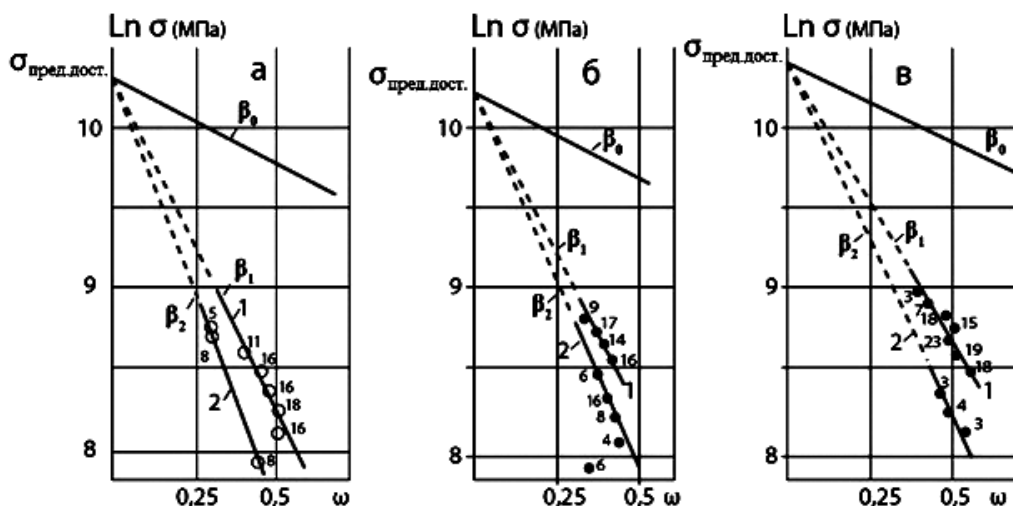


Рис. 8. Зависимости прочности высокопрочной (1) и низкопрочной (2) части волокон AS4 (а), HTS (б) и YKN (в) от параметра  $\omega$  (числа у точек – количество испытанных образцов)  
Dependence of the strength of fibres AS4 (а), HTS (б) and YKN (в) on parameter  $\omega$  for high- and low-ports of the fibres (curves 1 and 2, respectively). Numbers at the points show quantities of the samples tested

среднеинтервальные величины коэффициента  $\omega_r$ . Среднее значения  $\sigma_T$  берется равным 109 ГПа (теоретическая прочность монокристалла графита в направлении «а» [8]). Тогда  $\sigma_{\text{ПРЕД}}$  составляет 49,05 – для AS4, 54,5 – для HTS и 68,67 ГПа – для УКН. На рис. 8 показаны результаты математической обработки экспериментальных кривых  $\sigma - S$  (Рис. 6), представленные в координатах  $\ln\sigma - \omega$ . Эти зависимости с достаточной точностью аппроксимируются отрезками прямых, один из которых относится к высокопрочной (1), второй – к низкопрочной (2) группе волокон. Для AS4 прямой 2 описываются 24% волокон ( $\beta = 4,75$ ), для HTS – 35% ( $\beta = 4,58$ ), для УКН – 9% ( $\beta = 4,36$ ) (Рис. 8). Более того, 6% волокон HTS характеризуются угловым коэффициентом  $\mu$ , равным 7 (прямая на Рис. 8 не показана). Из табл.4 видно, что каждой группе волокон соответствует фиксированное значение коэффициента  $\omega$ . Экстраполяция прямых рис.8 к нулевому значению  $\omega$  позволило определить величины предельно достижимой прочности ( $\sigma_{\text{ПРЕД.ДОСТ}}$ ) для каждого типа волокна (см. Табл.4). Полученные значения предельно достижимой прочности исследованных волокон оказались ниже значений предельной – теоретической. Положительная разность между предельной (теоретической) и предельно достижимой прочностью, не описывается формулой (8), что можно объяснить наличием стохастических, не зависящих от структуры УВ дефектов. Заметная концентрация напряжений от этих дефектов отражается коэффициентом  $\mu$ . Расчеты его по формуле  $\sigma_{\text{ПРЕД.ДОСТ.}} = \sigma_{\text{ПРЕД}} \exp(\mu)$  представлены в табл.4.

Таким образом, наибольшая концентрация напряжений от стохастических дефектов характерна для волокон УКН и HTS, наименьшая – для AS4. Физический смысл коэффициента  $\mu$  заключается в том, что он количественно и в общем виде характеризует степень совершенства технологического цикла изготовления углеродного волокна. Высококачественная технология должна исключить образование подобных дефектов в волокнах и в этом случае коэффициент  $\mu$  должен стремиться к нулю.

Тангенс угла наклона прямых  $\ln\sigma = f(\omega)$  численно характеризует концентрацию напряжений в волокне, обусловленных структурными поверхностными дефектами (коэффициент  $\beta$ ) Его влияние на прочность исследованных УВ оказалось определяющим. Отметим, что для волокон с нулевой концентрацией поверхностных дефектов  $\beta = \beta_0 = 1$  (см. Рис. 8). Из последнего рисунка видно, что прочность низкопрочных частей волокон HTS и УКН зависит только от высокой концентрации поверхностных дефектов, поскольку концентрация объёмных дефектов для обеих

Таблица 4

Результаты анализа распределения  $\sigma$ -S для исследованных углеродных волокон\*

Тип волокна	У ПРЕРД. ГПа	У ПРЕРД.ДО СТ., ГПа	щ	в**	м
AS4	49,05	30,64	0,46 0,35	4,03(76%) 4,75(24%)	0,47
HTS	54,50	26,90	0,35 0,38 0,41	7 (6%) 3,86(58%) 4,58(36%)	0,71
УКН	68,67	32,90	0,50 0,49	3,43(91%) 4,36(9%)	0,74

фракций примерно одинакова (см. Табл.4). Возможно, что полимодальные значения коэффициента  $\beta$  для УВ, исследованных в данной работе, а также изученных ранее [1], когда до 35% волокон составляют низкопрочную фракцию, обусловлены дефектами протяжных механизмов, заметно повреждающих поверхность определенной части технологического пучка на стадии изготовления ПАН-прекурсора.

В заключение следует отметить повышенную вариацию механических характеристик исследованных волокон: по пределу прочности она составляет 19-25%, по модулю упругости - 9-11% (см. Табл.1). Если коэффициенты вариации предела прочности трех партий ПАН волокон (13-15%) и волокна УКН на его основе (18,6%) сопоставимы, то вариация модуля упругости последнего (9,1%) т.е. в 2 раза меньше, чем для исходных волокон (18,3%) - см. табл. 2. Вполне вероятно, что в процессе окисления и последующей карбонизации разброс величин модуля упругости УВ несколько уменьшается. Следует отметить, что реальная вариация упруго-прочностных показателей несколько меньше определенной экспериментально, что обусловлено погрешностью измерения площади поперечного сечения волокна, разрывного усилия и удлинения.

Оценим вклад колебаний различных параметров (см. уравнение (8)) в вариацию предела прочности, например, волокна УКН, определив таким образом расчетный коэффициент  $C_{\sigma}^{расч}$  по формулам, выведенным в работе [2] для случаев, когда  $\mu > 0$  и когда этим коэффициентом можно пренебречь:

$$\text{при } \mu > 0 \quad C_{\sigma}^{расч} = \beta\omega (C_{\beta} + C_{\omega} + \mu C_{\mu}) + \mu(\beta C_{\beta} + \omega C_{\omega} + C_{\mu}) \quad (10)$$

$$\text{при } \mu = 0 \quad C_{\sigma}^{расч} = \beta\omega (C_{\beta} + C_{\omega}) \quad (11)$$

где  $C_{\sigma}$ ,  $C_{\beta}$ ,  $C_{\omega}$  и  $C_{\mu}$  – коэффициенты вариации предела прочности и коэффициентов  $\beta$ ,  $\omega$ , и  $\mu$  соответственно. В связи с отсутствием статистических данных по вариации коэффициента  $\mu$   $C_{\mu}$  полагали равным нулю. При оценке коэффициентов вариации  $C_{\beta}$  и  $C_{\omega}$  строилась осредненная прямая  $\ln = f(\omega)$ , учитывающая общее распределение экспериментальных точек высоко-и низкопрочной частей волокон, относительно которой графически определяли среднеквадратические отклонения частных значений  $\beta$  и  $\omega$ . В табл. 5 сведены результаты статистической обработки различных параметров для волокна УКН. Отметим, что, если бы было  $\mu = 0$ , то коэффициент вариации прочности составил бы 12%, т.е. в 1,5 раза ниже полученного. Из приведенных данных видно хорошее согласие расчетного и экспериментального коэффициентов вариации прочности волокна УКН. Это косвенно указывает на малую вариацию параметра  $\mu$ .

Таблица 5

**Результаты статистической обработки параметров, определяющих прочность углеродного волокна УКН**

Волокно	м	в	$C_{\beta}$ , %	$\omega$	$C_{\omega}$ , %	$C_{y}^{расч}$ , %	$C_{y}^{экспер}$ , %
	0,74	3,52	1,41	0,50	5,52	18,1	18,6



Таким образом, стабильность данного образца УКН определяется, в первую очередь, концентрацией напряжений от поверхностных,  $\beta$ , и стохастических  $\mu$  дефектов, а также вариацией внутренних напряжений от структурных дефектов объема  $C_\omega$ .

Коэффициент вариации модуля упругости УВ в технологическом пучке можно определить по следующей формуле [2]:

$$C_E^{\text{расч}} = 2C_s + C_\psi - C_\rho = 4C_d + C_\psi - C_\rho \quad (12)$$

где  $C_s$ ,  $C_d$ ,  $C_\rho$ , и  $C_\psi$  – коэффициенты вариации площади поперечного сечения, диаметра, плотности волокон и концентрации фибрилл соответственно. Отсутствие статистических данных по вариации параметра  $\psi$  не позволило точно рассчитать  $C_E$  по формуле (12). Однако приближительная оценка величины разброса модуля упругости для УКН показала, что  $C_E^{\text{расч}}$  составляет 7,2% ( $C_d = 2,6\%$  с поправкой на точность измерения диаметра волокон, равной 3%;  $C_\rho = 3,2\%$ ) против  $C_E^{\text{эксп}}$ , равного 9,1%, что свидетельствует об удовлетворительном согласии расчетных и экспериментальных данных.

#### 4. Выводы

1. Электронно-микроскопические исследования высокопрочных УВ подтвердили их двухфазное («микрокомпозитное») строение. Микроармирующая дисперсная фаза-фибриллы с поперечными размерами 0,20 – 0,33 мкм распределена в квази-изотропной среде. Её объемное содержание колеблется в пределах 39÷63 %. Предел прочности волокон удовлетворительно коррелирует с поперечными размерами фибрилл: чем они тоньше, тем выше этот показатель, при этом размеры углеродных фибрилл наследуются от фибрилл ПАН прекурсора. Показано, что зависимости модуля упругости и прочности от площади поперечного сечения УВ также коррелируют с аналогичными зависимостями для ПАН волокон.

2. Предложена уточненная «микрокомпозитная» модель строения УВ, согласно которой соотношение фибриллярной и матричной фаз остается постоянным на всех стадиях ориентации структуры. Такой подход описывает реальную тенденцию изменения механических свойств УВ в процессе их изготовления. Рассчитаны значения предельного модуля упругости, предельной и предельно достижимой прочности исследованных УВ, а также их трансверсального модуля упругости.

3. Для волокон HTS обнаружена пластическая вытяжка, протекающая одновременно с ориентационной и вызывающая дополнительное уменьшение диаметра волокон. Указаны возможные причины ее появления, описан механизм этого явления, обнаружить которое в настоящее время можно лишь расчетным путем.

4. Предложен анализ прочности УВ, относящихся к структурно неоднородным твердым телам, путем расчета концентрации напряжений, которые определяются структурными поверхностными дефектами (коэффициент  $\beta$ ), объемными  $\omega$  и стохастическими дефектами, не связанными со структурой волокна  $\mu$ . Последний количественно и в общем виде характеризует степень совершенства технологии изготовления УВ (для «идеальной» технологии  $\mu = 0$ ). Дана методика расчета этих коэффициентов. Показано, что прочность исследованных волокон в большей степени зависит от концентрации поверхностных дефектов.

5. На примере образца волокон УКН дан количественный анализ стабильности упруго-прочностных свойств волокон, при этом рассчитанные величины коэффициентов вариации прочности и

модуля упругости удовлетворительно коррелируют с экспериментальными. Показано, что стабильность предела прочности УВ в технологическом пучке (жгуте, нити) зависит главным образом от величин  $\beta$  и  $\mu$ , а также от вариации коэффициента  $\omega$ , а стабильность модуля упругости – от вариации диаметра волокон.

### Библиографический список

1. Kobets L.P, Deev I.S., *Composites Science and Technology*, **57**(1997), 1571-1580.
2. Кобец Л.П., Деев И.С., Жукова З.Н., *Материаловедение*, 2006, № 3, 24-36, №4, 10-15.
3. Варшавский В.Я., *Углеродные волокна*.— М.: Наука, 2005. — 500 с.
4. Мостовой Г.Е., Работнов Ю.Н., Кобец Л.П. и др., *Механика композитных материалов*, 1980, № 1, с. 3-9.
5. Деев И.С., Кобец Л.П., *Заводская лаборатория. Диагностика материалов*, 1999, **65**, С. 3-9.
6. Юркевич В.В., Пакшвер А.Б., *Технология производства химических волокон*. М.: Химия, 1987, С. 387-395.
7. Jonson J.W., *Polimer Preprints. Amer. Chem. Soc. Div. of Polimer Chem.*, 1968, **9**, № 2, pp. 1316-1323.
8. Перепелкин К.Е., *Механика композитных материалов*, 1987, № 3, С.395.

### Сведения об авторах:

**Литвинов В.Б.:** д-р техн. наук, Генеральный директор «ММЭЗКТ», 123290, Россия, Москва, 1-й Магистральный пр-д, д.9, valery.litvinov@mempct.ru , 8(495)6737207

**Токсанбаев М.С.:** канд. техн. наук, Руководитель департамента научно-исследовательских разработок «ММЭЗКТ», 123290, Россия, Москва, 1-й Магистральный пр-д, д.9, murat.toksanbaev@mempct.ru, +7 (495) 673-75-37

**Кобец Л.П.:** д-р техн. наук, Начальник отдела разработки ПКМ «ММЭЗКТ», 123290, Россия, Москва, 1-й Магистральный пр-д, д.9, leonid.kobetz@mempct.ru , +7 (495) 673-75-37

**Деев И.С.:** канд. техн. наук, ст. науч.сотр. ФГУП «ВИАМ», 105005, Россия, Москва, ул. Радио, д.17, admin@viam.ru , 89031244824

**Бучнев Л.М.:** нач.лаборатории ОАО «НИИГрафит», 111141, Россия, Москва, ул. Электродная, д.2, buchnev@list.ru , 84956727565

УДК 678. 067. 5: 539. 3

## АКТИВИРОВАНИЕ ПОВЕРХНОСТИ ВОЛОКОН РАЗЛИЧНОЙ ПРИРОДЫ И КИНЕТИКА РАСПАДА АЗОТНОЙ КИСЛОТЫ

(Поступила в редакцию 23.11.11, принята к печати – 2.12.2011г.)

**Л.П.Кобец**

*ОАО Научно-производственный концерн «Композиционные материалы и технологии»*

Предложена схема автокаталитического распада азотной кислоты в присутствии углеродных волокон. Обнаружен автоколебательный режим образования диоксида азота, предопределяющий соответствующие колебания свойств обработанных кислотой углеродных и борных волокон, и пластиков на их основе. При активировании борных волокон период автоколебаний нарастает от нескольких секунд по закону корня квадратного из времени, при окислении углеродных волокон он составляет десятки минут. Использование автоколебательного режима позволяет существенно сократить продолжительность окислительной обработки высокопрочных наполнителей полимерных композиционных материалов.

**Ключевые слова:** автокатализ, автоколебания, активирование, углеродные волокна, волокна бора, углепластики и боропластики.

## ACTIVATION OF THE FIBERS SURFACES OF DIFFERENT NATURE AND KINETICS DECAY OF NITRIC ACID

**L.P.Kobetz**

*OJSC Scientific and Production Concern «Composite Materials and Technologies»*

A scheme of autocatalytic decay of nitric acid in the presence of carbon fibers is proposed. A self-oscillatory mode of the formation of nitrogen dioxide, with predetermines the corresponding fluctuations in the properties of carbon and boron fibers, as well as corresponding reinforced plastics is found. By activating the boron fibres the oscillation the period increases from a few seconds under the of the square root of time law; during the oxidation of carbon fibers, this is tens of minutes. Using the self-oscillating mode can significantly shorten the duration of the oxidative processing of high strength fibres to reinforce plastics.

**Keywords:** autocatalysis, self-oscillations, activation, carbon fibers, boron fibres, boron fibre reinforced plastics.

### 1. Введение

Окислительную способность азотной кислоты (АК), обусловленную механизмом ее автокаталитического распада до оксида и диоксида азота [1], используют для активирования поверхности углеродных волокон (УВ) и увеличения прочности связи компонентов углепластика [2-4]. Эффективность активирования зависит от ряда факторов (продолжительность обработки, концентрация раствора, природа восстановителя, температура и т.п.), при этом первый продукт распада кислоты характерен для невысоких, второй - для средних и высоких концентраций. Последнюю варьировать в пределах 50 - 70%, продолжительность процесса составляет 6 - 48ч., температуру поднимают до температуры кипения  $t_{кип}$  раствора. Высокую реакционную способность АК обычно

связывают со слабой окислительной стойкостью волокон, селективностью воздействия раствора на различные участки их поверхности. Так, для УВ, изготовленных при 1373К, в результате кипячения в кислоте потери массы в 50 - 60 раз больше, чем для волокон, изготовленных при 2773К. Установлено [4], что в концентрированной кислоте разрушаются преимущественно межфибриллярные участки. До настоящего времени механизм и кинетика распада АК изучена недостаточно, а нестабильность эффекта, достигаемого при активировании УВ, затрудняет применение этого процесса при производстве высококачественных углепластиков.

Цель работы состояла в изучении влияния кинетических особенностей распада АК на свойства углеродных и борных волокон, а также угле- и боропластиков.

## 2. Эксперименты

Объектами исследования служили УВ российского производства марок ЛУ-3, Элур-01 и ВМН-4, не подвергавшиеся поверхностной обработке, комплексные борные нити КБСН-7/4 и АК, концентрацию которой изменяли в диапазоне 40 - 58%. Температура кислоты измерялась в пределах 358К до температуры кипения. При изучении процесса распада АК использовался двухлитровый реактор, обогрев которого обеспечивался баней с силиконовой жидкостью. Для устранения испарения раствора кислоты реактор был снабжен обратным холодильником. Содержание диоксида азота в кислоте определялось путем измерений на интерферометре ИТР-1 при 293К оптической плотности микропроб раствора, периодически отобранных из одной и той же зоны реактора. Необходимая для расчетов площадь, которую занимает адсорбированная молекула криптона, принималась равной 0,185 нм<sup>2</sup>. Для определения критического поверхностного натяжения волокон использовался подход Цисмана [5]. В качестве рабочих жидкостей применялись растворы октодецилового спирта (ПАВ) в глицерине с поверхностным натяжением  $\sigma_{\text{ж}} = (36 \div 62) \times 10^{-2}$  н/м. Необходимые значения равновесных углов смачивания  $\theta$  определялись методом Адама - Шютте на устройстве, описанном в [6]. Величину  $\sigma_{\text{кр}}$  получали экстраполяцией линейной зависимости  $\cos\theta = f(\sigma_{\text{ж}})$  к значению  $\cos\theta = 1$ . Эпоксидные угле- и боропластики, изготовленные на основе эпоксианилинофенолоформальдегидного связующего, испытывали на межслойный сдвиг методом «короткой балки» на образцах сечением 6х6 мм<sup>2</sup>, длиной 41 мм на рабочей базе 30 мм. Скорость перемещения активного захвата испытательной машины составляла 0,5 мм/мин.

## 3. Результаты исследований и их обсуждение

### 3.1. Квази-стационарный режим распада азотной кислоты

На рис.1 представлена циклическая схема автокаталитического распада концентрированной АК до диоксида азота (конечный продукт и одновременно катализатор процесса) с учетом реакций окисления УВ. Задействованные в ней реакции (Р) можно разбить на следующие группы:

- образование активированного комплекса  $[\text{HNO}_3\text{-NO}_2]\#$ , протекающее обычно с высокой скоростью (Р.1);
- диссоциация АК и распад активированного комплекса до азотной кислоты, атомарного кислорода, оксидов азота (Р.2—6);
- окисление УВ оксидами азота (Р. 7, 8), атомарным кислородом (Р. 9) и активированным комплексом (Р. 10).

Известно [1], что первоначальным продуктом восстановления концентрированной АК является азотистая кислота (Р. 3), при этом в менее концентрированных растворах выделяется только

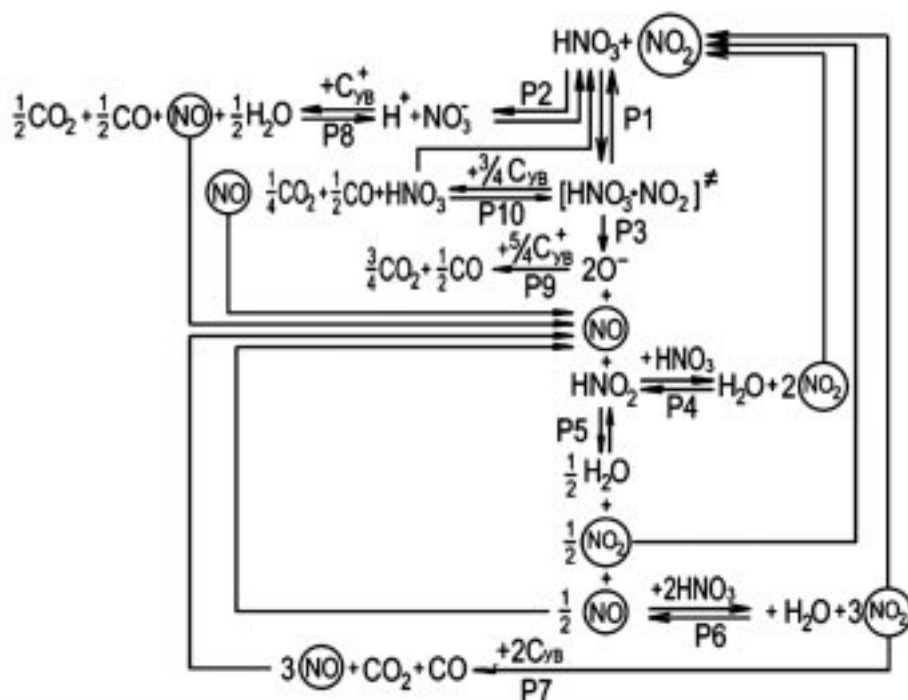


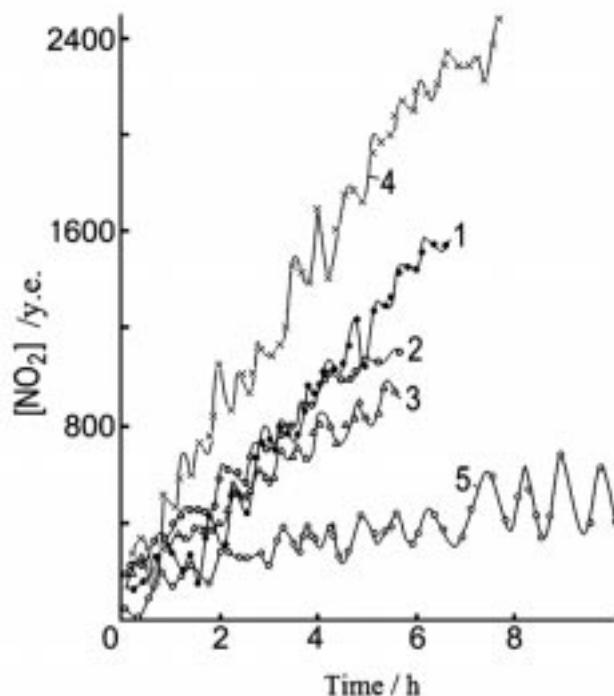
Рис. 1. Схема автокаталитического распада азотной кислоты в присутствии углеродных волокон

Schematic of the self-oscillatory decay of nitric acid in the presence of carbon fiber

оксид азота, поскольку диоксид азота, реагируя с водой, дает АК и оксид азота. По мере роста концентрации АК нарастает скорость прямой реакции P. 6, приводящей к выделению диоксида азота. Повышение окислительной способности АК при нагреве объясняется не только увеличением скорости ее диссоциации (P. 2), но и протеканием в концентрированных растворах реакции P. 5. В сложном цикле распада АК нагревание ускоряет его первую стадию - образование оксида азота (P. 3, 8, 10). Это, в свою очередь, сдвигает равновесие реакции 5 вправо, повышая окислительную способность реакционной смеси. Увеличение концентрации кислоты стимулирует течение прямой реакции P. 6, результатом которой является образование диоксида азота - катализатора системы.

Влияние углеродного волокна на распад АК двояко. С одной стороны, ускоряя прямую реакцию P. 2, оно замедляет образование активированного комплекса (P. 1). Последний реагирует с волокном, образуя оксид углерода (P. 10). Далее УВ взаимодействует с диоксидом азота и синтезирует оксид азота (P. 7). С другой стороны, оно, хемосорбируя диоксид азота в реакции P. 7 и, соответственно, уменьшая его концентрацию в системе, стимулирует образование активированного комплекса. При этом увеличиваются скорости взаимосвязанных прямых реакций P. 4 - 6. Вопрос о том, какая функция УВ является определяющей, может быть решен экспериментально, поскольку в первом варианте должно превалировать выделение бесцветного оксида азота, во втором - бурого диоксида, причем изменение температуры разным образом влияет на скорости газовой выделения.

Таким образом, по кинетике газовой выделения, например, диоксида азота и величине усредненной константы распада АК можно судить о реакционной способности системы и обоснованно



*Рис. 2. Влияние продолжительности нагрева 50%-ной АК с волокном ЛУ-3 на образование диоксида азота при 390 (1 - 4) и 373К (5): содержание волокна: 0 (1); 3,7 (2); 7 (3); 13 вес.% (4, 5)*

*The effect of duration of heating of 50% nitric acid and LU-3 fiber on the formation of nitrogen dioxide at 390K (1-4) and 373 K(5): the content of the fiber: 0(1); 3,7(2); 7(3); 13 weight % (4,5)*

выбирать рациональные условия окислительного активирования углеродного наполнителя для армирования углепластиков с повышенными характеристиками сдвига и сжатия.

На рис. 2 приведены изотермы выделения диоксида азота в 50%-ной АК, содержащей различное количество УВ. Как видно из этого рисунка, среднее содержание диоксида азота со временем линейно увеличивается с тенденцией к насыщению, определяемому, по-видимому, пределом его растворимости.

Генерирование диоксида азота существенно зависит от температуры (сравнить кривые 4 и 5). Энергия активации  $E_{\text{акт}}$  процесса, рассчитанная по наклону линейных участков изотерм, составила 120,5 кДж/ моль — для 40%-ной, 144 кДж/ моль — для 50%-ной и 146 кДж/ моль — для 58%-ной концентраций кислоты. При введении УВ  $E_{\text{акт}}$  уменьшается на 15 - 20%. Например, для 50%-ной АК она понижается до 124,3 кДж/моль. В присутствии небольших количеств  $C_{\text{УВ}}$  волокна скорость выделения  $\nu$  диоксида азота сначала снижается, затем растет (кривые 1 – 4 рис.2).

Поскольку вопрос о характере влияния УВ на распад концентрированной АК является принципиальным, исследовалась кинетика выделения диоксида азота в системе с волокном. Соответствующие изотермы образования диоксида в зависимости от содержания различных УВ показаны на рис. 3. Представленные кривые имеют параболическую форму, положение абсциссы и ординаты вершин ( $C_{\text{УВ}})_0$  которых при прочих равных условиях зависит лишь от температуры (кривые 1 — 3). Чем ниже температура, тем больше абсцисса и меньше ордината вершины ( $C_{\text{УВ}})_0$  параболы.

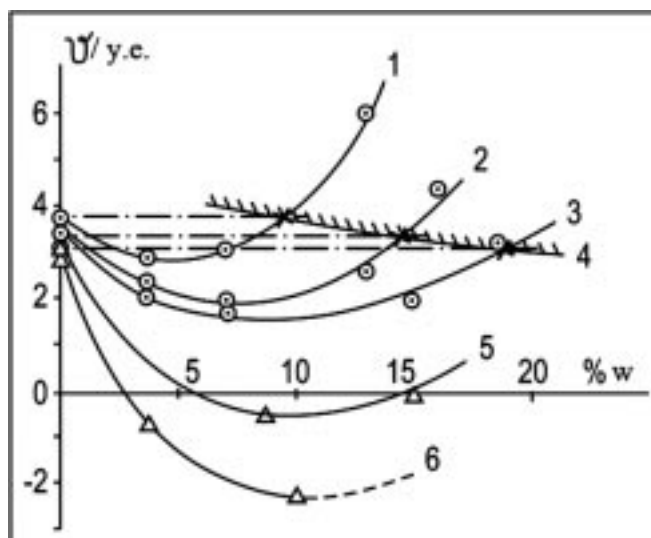


Рис.3. Влияние содержания УВ на скорость образования диоксида азота в 50%-ной АК при 390 (1), 371 (2) и 358К (3, 5): 1 - 3 – ЛУ-3; 5 – 6 – Элур-01 (5 - без перемешивания, 6 - с перемешиванием раствора); 4 - кривая «эффективности» активирования УВ (пояснения в тексте)

An influence of the content of carbon fibers on the rate of formation of nitrogen dioxide in 50% nitric acid at 390K (1), 371K (2) and 385K (3-5): 1-3 – LU-3; 5-6 – Elur-01 (5 - without mixing, 6 - with solution agitation); 4 - the curve of effectiveness of carbon fibers activating (the explanations can be details are in text)

На основании полученных экспериментальных данных можно заключить, что при  $C_{\text{УВ}} < (C_{\text{УВ}})_0$  ведущей является диссоциация кислоты (Р. 2), при которой накапливающийся в растворе оксид азота (главный промежуточный продукт) тормозит реакцию Р. 1. При  $C_{\text{УВ}} > (C_{\text{УВ}})_0$  превалирует группа реакций, течение которых ведет к образованию диоксида азота. При  $C_{\text{УВ}} = (C_{\text{УВ}})_0$  скорости обеих групп реакций сравниваются. Очевидно, что диоксид азота слабее взаимодействует с углеродом по сравнению с такими окислителями как атомарный кислород или анион  $\text{NO}_3^-$ . Однако именно диоксид азота является «индикатором» активности, а его концентрация - показателем реакционной способности раствора. Из данных рис. 3 видно, что выше кривой 4 находится зона эффективных содержаний волокна, когда при его введении скорость распада кислоты превышает начальное значение  $v_0$ . Эффективным можно считать также случай, когда содержание АК намного превышает содержание волокна, т.е. когда  $C_{\text{УВ}} \rightarrow 0$ . С точки зрения технологии поверхностной обработки это наиболее выгодные области содержаний УВ. Ниже кривой 4 располагается область неэффективных его значений.

Тип волокна заметно влияет на форму кривых  $v(C_{\text{УВ}})$ . Например, для волокна Элур-01, имеющего значительно меньшую окислительную стойкость и большую удельную поверхность по сравнению с ЛУ-3, вершина параболы опускается в область отрицательных значений  $v$  (кривая 5). Перемешивание раствора еще ниже опускает минимальное значение скорости процесса (кривая 6). Повышенная способность волокон Элур-01 к ингибированию распада АК объясняется, вероятно, более интенсивной хемосорбцией его поверхностью анионов  $\text{NO}_3^-$  и молекул диоксида. Перемешивание ускоряет обе группы процессов. В результате зона эффективных содержаний волокна Элур-01 для 50%-ной АК и температуры 358К смещается к  $C_{\text{УВ}} = 24 - 28\%$ .

Известно [1], что дополнительное введение диоксида азота, например, в виде нитритов щелочных металлов должно заметно ускорить восстановление АК. В этом случае ход реакции можно выразить следующими элементарными процессами:



Введение нитритов натрия или калия резко увеличивает окислительную способность АК. Установлено, что при введении, например, нитрита натрия энергия активации процесса распада 50%-ной кислоты, содержащей 13% ЛУ-3, уменьшается с 147 до 16,8 кДж/моль, становясь сопоставимой с энергией активации диффузионных процессов. Можно утверждать, что активность нитритов возрастает в ряду:  $\text{KNO}_2 < \text{NaNO}_2 < \text{LiNO}_2$ .

Повышение предела прочности при межслойном сдвиге  $R_{zx}$  пластика связано с концентрацией нитрита натрия сложной зависимостью (рис. 4). В области малых (до 0,1 - 0,2%) концентраций приращение  $R_{zx}$  велико и неустойчиво, в области умеренных (0,5-2,5%) концентраций нитрита кривая выходит на размытый максимум. Увеличение концентрации кислоты сдвигает оба максимума влево. Установлена корреляция между концентрациями нитрита  $[\text{MeNO}_2]$  в зоне второго максимума и азотной кислоты  $[\text{HNO}_3]$ :

$$\ln [\text{MeNO}_2]^* = [\text{MeNO}_2]_0^* - m_t [\text{HNO}_3] \quad (2)$$

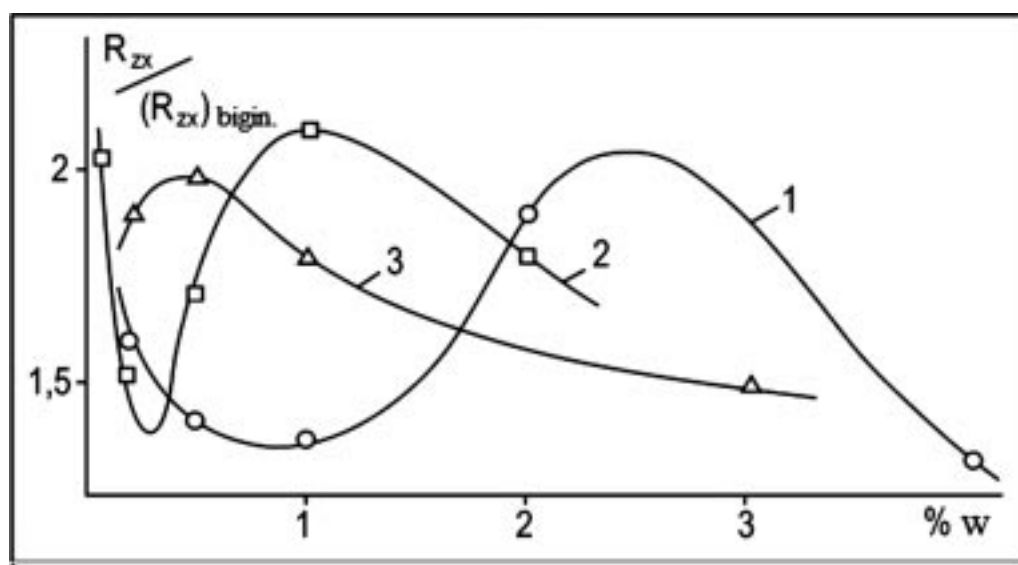


Рис. 4. Влияние концентрации нитрита натрия в АК на относительные изменения прочности при межслойном сдвиге эпоксидного углепластика на основе обработанных волокон ЛУ - 3: концентрация кислоты: 40% (1); 50% (2); 58% (3); (продолжительность обработки 6 ч при температуре 371К)

An influence of the concentration of sodium nitrite in nitric acid on the relative shift of interlayer shear strength of epoxy polymer reinforced with LU-3 fibers. The concentration of the acid: 40% (1); 50% (2); 58% (3); (duration of treatment is about 6 hours at 371 K)



где  $m_t$  – коэффициент, зависящий от типа металла и температуры обработки: для нитрита натрия и 371К он равен 0,31 (звездочка относится к измерениям при 371К). Поскольку между концентрацией и степенью диссоциации ( $D$ ) азотной кислоты имеется однозначная обратная корреляция [1], уравнение изотермы (2) можно записать в следующем виде:

$$\ln [\text{MeNO}_2]^* = D_0 + a^* D_{\text{AK}} \quad (3)$$

где  $D_0$  эквивалентна обратной величине  $[\text{MeNO}_2]_0$ , равной  $4,5 \times 10^{-3}$  моль/литр;  $a^*$  – коэффициент, обратно пропорциональный  $m_t$  (для нитрита натрия при 371К,  $a^*=5,08$ ). Формулы (2) и (3) позволяют рассчитывать оптимальные соотношения нитрита и кислоты.

Таким образом, в окислительно-восстановительной реакции с нитритом участвует только диссоциируемая часть АК, количество которой в системе определяет эффективность активирующей обработки.

### 3.2. Автоколебательный режим распада азотной кислоты

Анализ осцилляций содержания диоксида азота относительно положения осредненной кинетической кривой для различных изотерм распада азотной кислоты (АК) (см. рис. 2) показал, что они не являются случайными отклонениями «мгновенных» концентраций диоксида азота. Это свидетельствует о колебательном режиме протекания процесса, когда измеренное количество диоксида многократно и закономерно проходит через минимум и максимум. Такой режим иногда наблюдается для автокаталитических реакций, идущих в две стадии, когда на первой стадии катализатор, реагируя с исходным веществом, теряет свою активность, на второй происходит ее восстановление [7]. Если, по крайней мере, одна из стадий автокаталитическая, то возможно запаздывание восстановления катализатора, что и приводит к колебательному режиму изменений его концентрации. К подобным реакциям относится известная реакция Белоусова—Жаботинского, в которой при окислении малоновой или броммалоновой кислот броматом в кислой среде при катализе ионами церия наблюдаются периодические изменения их концентрации с периодом около 100 с [8, 9]. Периодическое появление и исчезновение голубой окраски раствора муравьиной кислоты в смеси серной и азотной кислот, обнаруженное Морганом в 1916 г. [10], периодические выделения кислорода при разложении перекиси водорода в присутствии  $\text{KJO}_3$  (реакция Брея-Колкинса) [11], ряд биохимических реакций [9] и др. также подчиняются закономерностям гомогенной и гетерогенной кинетики. Для ее математического описания предложены несколько моделей: «точечная» модель Лотки [12], развитая Корзухиным и Жаботинским [9], «пространственная» модель Я.Б. Зельдовича с соавторами [13] и Бонхофера [14]. Все они описываются системами обыкновенных дифференциальных уравнений с постоянными коэффициентами, традиционными для концентрационной кинетики. Весьма плодотворным оказался термодинамический подход. П. Гленсдорф, И. Пригожин и Г. Николис [15-17] показали возможность колебаний в системе вокруг стационарного состояния, но удаленного от положения термодинамического равновесия, когда знак скорости процесса остается постоянным и положительным, меняется только производная скорости приращения энтропии. Таким образом, автоколебательные многостадийные процессы могут быть достаточно строго описаны методом неравновесной термодинамики. Следует подчеркнуть, что экспериментальные и теоретические работы по автоколебательной кинетике распада азотной кислоты не найдены.

Анализ экспериментальных данных показал, что период автоколебаний  $t$  для концентраций кислоты 40 - 58% и температур 358К -  $T_{\text{кип}}$  (383—390К) составляет 82-30 мин, соответственно. В

Таблица

Значения периода автоколебаний концентрации диоксида азота в азотной кислоте в зависимости от ее концентрации, температуры и содержания УВ

Температура, К	Период автоколебаний *, мин					
	Концентрация азотной кислоты, %					
	40	50	58	50		
	Содержание волокна, вес. %					
	0		3,7	7,0	13,0	
358	-	82/82	-/71	52/-	46/-	62/-
372	42/37	42/36	-/31	43/-	41/-	44/-
T <sub>кип</sub>	32/31	33/31	-	36/-	31/-	30/-

\*) в числителе кислота с 1% катализатора, в знаменателе кислота без катализатора.

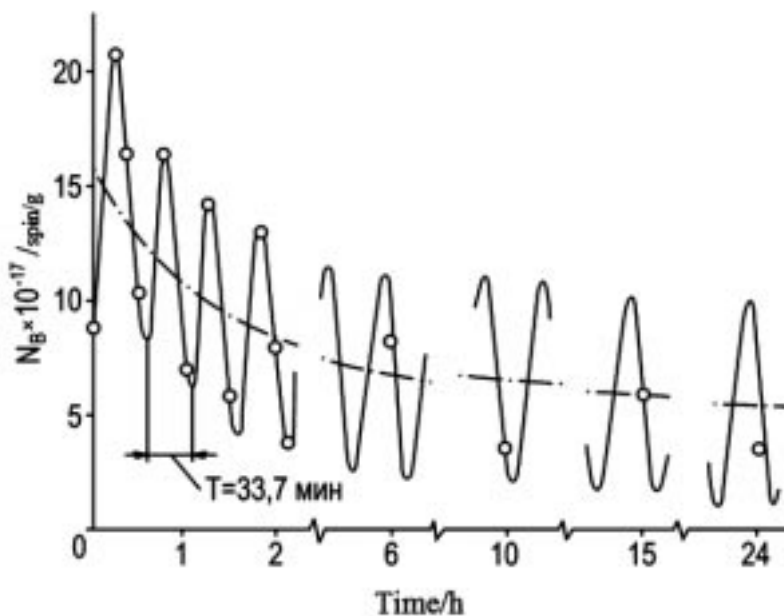


Рис.5. Влияние продолжительности обработки 58%-ной АК при 371К на содержание парамагнитных центров в волокне ВМН-4

An influence of duration of the treatment by 58% nitric acid at 371 K on content of paramagnetic centers in a carbon fiber BMN-4

таблице приведены значения величины  $t$  для кислоты без нитрита натрия (знаменатель) и содержащей его (числитель), из которых видно, что период автоколебаний заметно уменьшается при нагревании и в меньшей степени зависит от концентраций кислоты и катализатора. В присутствии УВ зависимость  $t$  ( $C_{УВ}$ ) прослеживается лишь для температуры 358К. При 372К и 390К период автоколебаний определяется только температурой раствора: чем она выше, тем меньше период.

Величины энергии активации автоколебательного процесса, рассчитанной по температурной зависимости их частот  $\omega(T)$ , для исследованной области температур составили: 21,3/15,5\* - для 40%-ной, 36,4/36,8 - для 50%-ной, - - /26,8 кДж /моль - для 58%-ной концентраций кислоты (в числителе кислота с 1% катализатора, в знаменателе кислота без катализатора). Низкие значения  $E_{АКТ}$  убеждают в том, что в основе автоколебательного режима распада АК, обусловленного термодинамической неравновесностью системы, лежит диффузионный механизм торможения реакции образования активированного комплекса (Р. 1 на рис. 1).

С учетом автоколебаний кинетика генерирования диоксида азота удовлетворительно описывается уравнением гармонических колебаний с переменной частотой  $\omega_t$  и амплитудой  $A$ . В интегральной форме уравнение кинетической кривой для системы, содержащей УВ, имеет вид:

$$[\text{NO}_2] = [\text{NO}_2]_0 + k_{УВ} \tau + (A_0 + \alpha \tau) \sin(\omega_t \tau) \quad (4)$$

где  $[\text{NO}_2]_0$  и  $A_0$  — начальные значения концентрации диоксида азота и амплитуды ее автоколебаний соответственно;  $\alpha$  — фаза колебаний (при  $\alpha = 0$   $A = A_0 + \alpha \tau = A_0$ );  $k_{УВ}$  - константа скорости реакции. Дифференцируя (4) по времени, получаем уравнение скорости процесса:

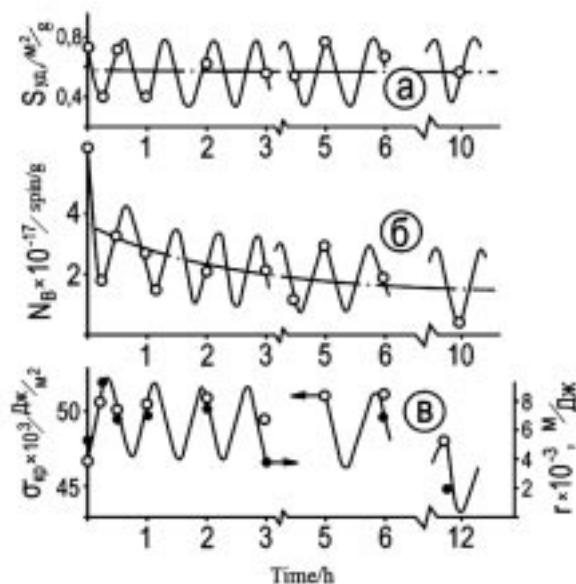


Рис. 6. Зависимость  $S_{уд}$  (а), содержания парамагнитных центров (б),  $\sigma_{кр}$  и гидрофильности  $\Gamma$  поверхности волокна ЛУ-3 (в) от продолжительности обработки при 371К 50%-ной АК с 0,86 % нитрита натрия

Dependencies of the specific surface (a), the paramagnetic centers content (b), critical surface tension and hydrophilicity  $G$  of the surface of the LU-3 fiber (c) on the duration of its treatment at 375K by the nitric acid with 0, 86% sodium nitrate

$$d [\text{NO}_2] / d\tau = k_{\text{yB}} + (A_0 + \alpha \tau) \cos \omega_1 \tau + (A_0 + \alpha + \alpha \tau) \sin \omega_1 \tau \quad (5)$$

Эти уравнения позволяют рассчитывать реакцию кислот и определять эффективность активирующей обработки УВ с учетом автоколебательного режима.

Автокаталитический механизм распада АК, протекающий в автоколебательном режиме, предопределяет соответствующую изменчивость свойств УВ и пластиков на их основе. Так, периодичность изменений содержания парамагнитных центров  $N_{\text{yB}}$  (измерения проведены при 4К) ( $t = 33,7$  мин) для углеродного волокна ВМН-4 от продолжительности обработки в 58%-ной кислоте (рис.5) и колебаний содержания диоксида азота  $[\text{NO}_2](\tau)$  ( $t = 31$  мин) очень близки. Положение осредненной зависимости  $N_{\text{yB}}(\tau)$  отвечает отрицательному значению  $\nu$ , поскольку в данном опыте  $C_{\text{yB}} = 9\%$ . Согласованно, с периодом 46 мин, осциллируют во времени  $S_{\text{yд}}$  и  $N_{\text{B}}$ ,  $\sigma_{\text{кР}}$  и гидрофильность поверхности волокна ЛУ-3, окисленного 50%-ной кислотой (рис. 6).

И в этом случае периоды колебаний свойств волокна и содержания диоксида азота в растворе кислоты близки между собой ( $t = 42$  мин). Гармонические колебания прочности при межслойном сдвиге эпоксидного углепластика, армированного углеродным волокном ЛУ-3, протекают с периодом 45 мин, причем одна серия образцов наполнителя была обработана при  $C_{\text{yB}} = 13\%$  (кривая 1), другая - при  $C_{\text{yB}} = 9\%$  (кривая 2, рис. 7). Осредненные значения скорости выделения диоксида азота в первом случае составили 2,6, во втором - 1,8 условных ед./мин, а их соотношение составило  $2,6/1,8 = 1,44$ . Этой же величине равно отношение тангенсов угла наклона осредненных прямых 1 и 2 на рис. 7:  $0,33/0,23 = 1,43$ . С периодом 43 мин изменяются удельная поверхность, коэффициент затухания ультразвука, прочность при растяжении УВ, а также модуль сдвига и тангенс угла механических потерь эпоксидных микропластиков, изготовленных на их основе (последние четыре

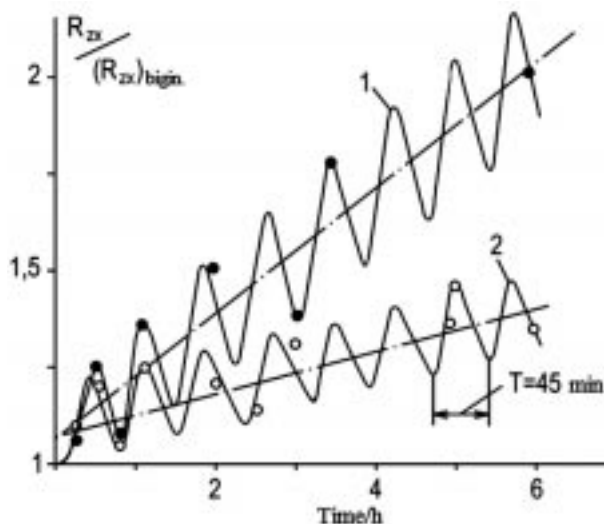


Рис. 7. Влияние продолжительности обработки волокна ЛУ-3 при 371К 50%-ной АК на относительные изменения прочности при межслойном сдвиге эпоксидного углепластика на его основе (содержание волокна в кислоте с 0,86% нитрата натрия: 13% (1); 9 вес % (2))

*An influence of the duration of the treatment of LU-3 fibers at 371K by 50% nitric acid on relative change in the interlayer shear strength of epoxy-carbon fibre composite. The content of fiber in the acid with 0,86% sodium nitrate: 13% (1); 9 weight % (2)*

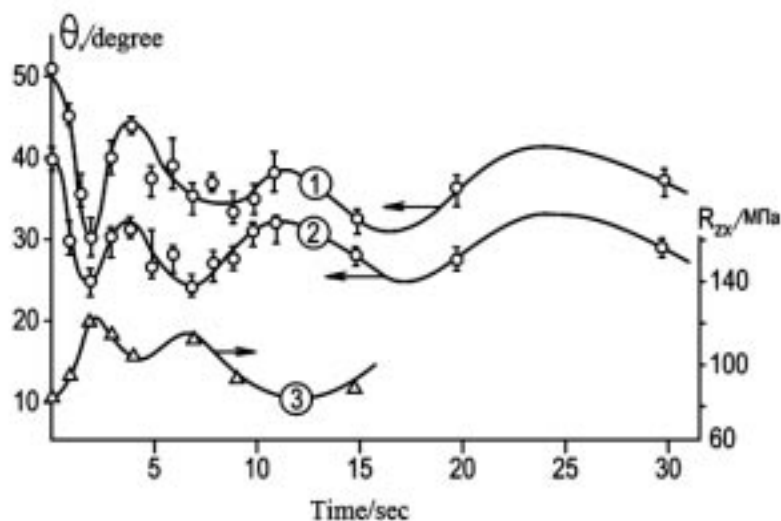


Рис. 8. Влияние продолжительности обработки при 353К промышленной (1) и опытной (2) борных нитей 50%-ной АК на их смачиваемость глицерином (1, 2) и прочность при межслойном сдвиге эпоксидного боропластика (3).

*An influence of the duration of commercial and experimental boron fibres treated by the 50% nitric acid on their wettability of glycerin (1,2) and the interlayer shear strength of boron-fibre/epoxy-matrix composites (3).*

зависимости в данной работе не приведены).

Сравнивая гармоники различных показателей, можно с большой достоверностью определять их взаимные корреляции. Так, при прямой корреляции гармоники совпадают по фазе ( $N_B$  и  $S_{УД}$ ,  $\sigma_{КР}$  и  $\Gamma$  на рис. 6), при обратной - сдвигаются относительно друг друга на полупериод ( $N_B$ ,  $S_{УД}$  и  $\sigma_{КР}$ ,  $\Gamma$  на рис. 6). Если фазовый сдвиг заметно отличается от  $t/2$ , это означает, что один из показателей, например, прочность при межслойном сдвиге является функцией нескольких переменных, различным образом изменяющихся при активировании волокна. Без учета автоколебательного режима активирования волокон в растворах АК изотермы изменений свойств УВ и армированных ими пластиков могут иметь самую разнообразную форму [18].

Строго говоря, величина  $t$  не является постоянной при прочих равных условиях. Так, при изучении кинетики изменений статического угла смачивания борной нити, травленной 50%-ной азотной кислотой, было обнаружено, что с момента погружения нити в кислоту, гармоника  $\theta(\tau)$  характеризуется периодом, нарастающим от 2-х секунд по закону корня квадратного из времени (рис. 8). Достоверность кривых  $\theta(\tau)$ , полученных при травлении образцов комплексной борной нити КБСН-7/4, подтверждается синхронными изменениями прочности при межслойном сдвиге эпоксидных боропластиков (см. кривую 3, рис. 8). Следовательно, при обработке борной нити на ее поверхности успевает зафиксироваться след «высокочастотной» части колебательного спектра окислительной активности раствора, а при обработке УВ – лишь ее «низкочастотной» части, стабилизированной по частоте и амплитуде.

Таким образом, экспериментально установлено, что величина приращений прочности при межслойном сдвиге углепластика следует за кинетикой генерирования диоксида азота в системе. Поэтому функцию  $R_{zx}(\tau)$  можно записать в виде:

$$R_{zx} = (R_{zx})_{нач} + k_g \tau + A_R \sin(\tau/T \pm \tau_0) \quad (6)$$

где  $k_g = d[\text{NO}_2] / dt = \text{tg} \varphi$  (см. рис. 7);  $A_R$ —амплитуда изменений  $R_{ZX}$ ;  $\tau_0$ —сдвиг гармоник относительно начала координат ( $\tau_0 < 0,5 t$ ). Для получения наибольших значений прочности при сдвиге пластика, соизмеримых с когезионной прочностью полимерной матрицы,  $\tau = n t$ , где  $n$ —целое положительное число. Тогда:

$$R_{ZX} = (R_{ZX})_{\text{нач}} + k_g nT + A_R (1 + \sin \tau_0) \quad (7)$$

Подставляя вместо  $R_{ZX}$  любой другой показатель, по формуле (7) можно оценить оптимальное время активирования поверхности армирующего наполнителя, при этом  $A_R$ ,  $\tau_0$  и  $k_g$  определяются экспериментально.

Анализ осциллирующих изменений прочности при межслойном сдвиге углепластика от продолжительности активирования углеродных волокон АК показывает, что такой процесс можно организовать по непрерывной схеме. Для этого в ванне с кислотой, содержащей некоторое начальное количество нитрита, обеспечивающего, например, двукратное приращение  $R_{ZX}$  углепластика, необходимо поддерживать постоянной концентрацию диоксида азота. При этом для соответствия кривой эффективности процесса весовая доля волокна  $C_{\text{УВ}}$  должна составлять доли процента, что легко выполнимо технологически.

#### 4. Выводы

1. Предложена циклическая схема автокаталитического распада АК в присутствии УВ. В области малых концентраций волокна ведущими реакциями являются диссоциация кислоты с последующим синтезом оксида азота, тормозящего образование активированного комплекса  $[\text{HNO}_3 \cdot \text{NO}_2]^\#$ , в области больших превалирует группа реакций, ведущих к синтезу диоксида азота. УВ с меньшей окислительной стойкостью и большей удельной поверхностью, как и перемешивание раствора, ускоряет первую группу реакций, ингибируя вторую.

2. Показано, что введение диоксида азота в виде нитритов щелочных металлов многократно увеличивает окислительную способность АК. В результате введения, например, нитрита натрия энергия активации ее распада уменьшается с 147 до 16,8 кДж/моль, становясь сопоставимой с энергией активации диффузионных процессов.

3. Обнаружен автоколебательный режим образования диоксида азота в растворах АК. Период автоколебаний  $t$  заметно уменьшается при нагревании, слабо зависит от концентрации кислоты и содержания нитрита. В присутствии УВ зависимость  $t(C_{\text{УВ}})$  прослеживается лишь до температуры 358К, при этом величина периода уменьшается в 1,2 - 1,6 раза.

4. При обработке азотной кислотой борной нити период автоколебаний нарастает с момента погружения нити в раствор от двух секунд по закону корня квадратного из времени («высокочастотная» начальная часть колебательного спектра окислительной активности раствора с переменной частотой). При обработке углеволокон обнаруживается ее «низкочастотная» часть, стабилизированная по частоте и амплитуде.

5. Автоколебательный режим распада АК предопределяет соответствующую изменчивость свойств волокон, нитей и пластиков на их основе. Периодичность изменений содержания диоксида азота сопровождается прямой или обратной корреляциями гармонических колебаний величины удельной поверхности, содержания парамагнитных центров, критического поверхностного натяжения, гидрофильности волокон и прочности при межслойном сдвиге пластиков. Зная кине-

тические параметры такого режима, можно разработать непрерывный процесс эффективного активирования УВ.

*Автор выражает глубокую признательность Т.С. Стребковой и Л.Н. Тимошиной за участие в экспериментальной работе, М.В. Трофимовой и И.Д. Золотаренко - за помощь при ее оформлении.*

### **Библиографический список**

1. Некрасов Б.В., *Основы общей химии*, М. Химия. 688 С.
2. US Patent, № 3809673, 1972.
3. Кобец Л.П., Пригородов В.Н., Гуняев Г.М., *Сб.: Волокнистые и дисперсно-упрочненные композиционные материалы*, М. Наука, 1976, С. 159-165.
4. Bahl O.P., Mathur R.B. and Dhami T.L., *Pol. Engin. and Sci.*, 1984, **24**, № 7, p. 455-459.
5. Цисман В.В., *Сб.: Химия и технология полимеров*, 1964, № 11, С. 107-141.
6. Кобец Л.П., Пригородов В.Н., Догадин А.М и др., *Сб. Проблемы полимерных композиционных материалов*, Киев, Наукова думка, 1979, С. 68-72.
7. Денисов Е.Т., *Кинетика гомогенных химических реакций*, М. Высшая школа, 1978, 367 С.
8. Белоусов Б.П., *Сборник рефератов по радиационной медицине*, 1958, М. Медгиз, 159 С.
9. Жаботинский А.М., *Сб. Колебательные процессы в биологических и химических системах*, М. Наука, 1967, С. 149-171.
10. Morgan J.S., *J. Chem. Soc.*, 1916, **109**, p. 274.
11. Bray W.C., *J. Amer. Soc.*, 1921, **43**, p. 1262.
12. Lotka A.J., *J. Phys. Chem.*, 1910, **14**, p. 271; 1920, **27**, p. 1595.
13. Зельдович Я.Б., Баренблатт Г.И., Салганик Р.И., *Докл. АН СССР*, 1961, **140**, № 6. С. 1281 - 1284.
14. Vonhoeffler K.F. et al., *Z. Elektrochem*, 1948, **52**, pp. 24, 29, 149.
15. Пригожин И., *Введение в термодинамику необратимых процессов*, М. Иностран. лит., 1960, 127 С.
16. Гленсдорф П., Пригожин И., *Термодинамика неравновесных систем*, М. Мир, 1970. 331 С.
17. Николис Г., Пригожин И., *Самоорганизация неравновесных систем*, М. Мир, 1970. 331 С.
18. Кобец Л.П., Гуняев Г.М., *Механика полимеров*, 1977, № 3, С. 445-451.

### **Сведения об авторе**

**Кобец Л.П.:** д.т.н., Начальник отдела разработки ПКМ «ММЭЗКТ», 123290, Россия, Москва, 1-й Магистральный пр-д, д.9, leonid.kobetz@mempct.ru , +7 (495) 673-75-37

*От редакции: статья публикуется в порядке обсуждения.*



## НОВОСТИ РОСНАНО

### Запущена первая очередь производства коллоидных квантовых точек

ООО «НТИЦ «Нанотех-Дубна» - проектная компания, созданная при финансовом участии РОСНАНО, запустила первую очередь нового высокотехнологичного производства коллоидных **квантовых точек**. Общий бюджет проекта составляет 71,5 млн. рублей, из которых РОСНАНО профинансировала 35 млн. рублей. Вместе с РОСНАНО, финансовым соинвестором проектной компании выступил ФГУП «НИИПА», подведомственный Федеральной службы по техническому и экспортному контролю России. Благодаря вводу новых мощностей, объем производства предприятия увеличен до 10 кг квантовых точек в год, а ожидаемая выручка компании уже в будущем году составит 32 млн рублей. В будущем году планируется увеличение объемов производства до 100 кг квантовых точек в год.

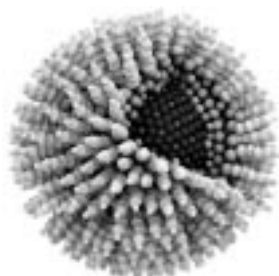
Основная сфера применения квантовых точек - люминофоры нового поколения для светодиодов белого света. Также возможно использование квантовых точек как маркирующих люминесцентных добавок, в частности, предназначенных для защиты ценных бумаг и документов от подделки.

«Люминофоры на базе квантовых точек обладают более высокой эффективностью излучения и устойчивостью к воздействию агрессивных факторов окружающей среды. Кроме того, наша продукция существенно дешевле аналогов, производимых в США и Европе», - сообщил генеральный директор ООО «НТИЦ «Нанотех-Дубна» **Максим Вахштейн**.

«Этот проект нетипичен для РОСНАНО - обычно масштаб наших инвестиций существенно больше. Но поскольку рыночная ниша квантовых точек только зарождается и в мире всего насчитывается около десяти производителей, мы решили инвестировать в уникального российского производителя, чтобы дать ему шанс занять лидирующее положение в этом сегменте», - отмечает управляющий директор РОСНАНО **Дмитрий Пимкин**.

#### Технологическая справка

**Квантовые точки** - полупроводниковые кристаллы с характерным размером от единиц до десятков нанометров.

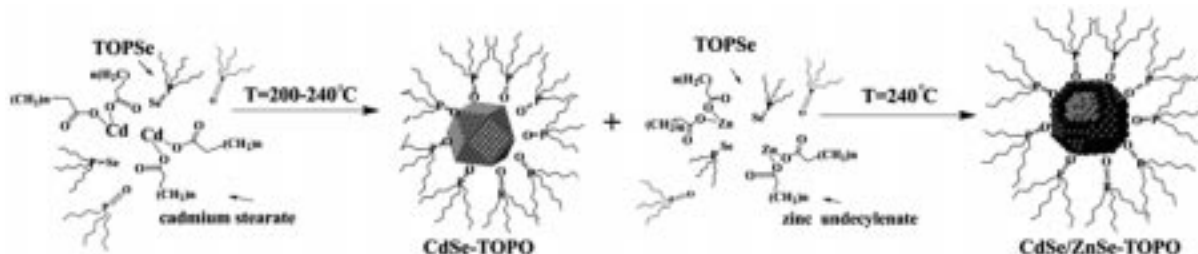


Наночастицы в научно-технологическом испытательном центре «Нанотех-Дубна» производятся методом коллоидного высокотемпературного синтеза из полупроводниковых материалов, позволяющих создавать люминесцирующие составы как в видимой, так и ближней ИК области спектра. В основном из элементов 2-й и 6-й групп периодической системы - халькогенидов кадмия (CdS, CdSe, CdTe), цинка (ZnSe, ZnS, ZnTe), а также 3-й и 5-й групп периодической системы - фосфидов и арсенидов индия.

Схематически процесс создания квантовой точки показан на рисунке ниже.

По оценкам экспертов РОСНАНО, объем мирового рынка квантовых точек в 2008 г. составил 22 млн. долларов, и прогнозируется его рост в 2015 г. до 250 млн. долларов.

ООО «НТИЦ «Нанотех-Дубна» является резидентом Особой экономической зоны «Дубна», где осуществляет технико-внедренческую деятельность, связанную с производством наночастиц и наноматериалов. Предприятие является единственным в России производителем в промышленных масштабах полупроводниковых наночастиц с уникальными оптическими свойствами. Для достижения требу-



емых оптических свойств необходим контроль размера частиц с точностью до 0,5 нм, обеспечивая при этом однородность частиц по размеру, получаемых за один технологический цикл, до 95%. Эффективность флуоресценции производимых нанолюминофоров составляет до 90% при сроке службы до 20 лет.