

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
«Вираж-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 «Вираж-Центр»
Россия, 105264, Москва, ул. Верхняя Первомайская, д. 49, корп. 1 офис 401.
Почтовый адресс: Россия, 105043, Москва, а/я 29
Тел.: 7 495 780-94-73
<http://www.machizdat.ru>
e-mail: 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 коммуникаций.
Свидетельство о регистрации средства массовой ин-
формации № ФС77-33449 от 08.10.2008.

Авторы опубликованных материалов несут полную ответственность за достоверность приведённых сведений, а также за наличие в них данных, не подлежащих открытой публикации. Материалы рецензируются.

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

На первой стр. обложки: Рис. 6. Образцы композита Al_2O_3 -
 $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ /Mo, покрытые слоем хрома – до испытания (слева) и
после пребывания в струе продуктов сгорания керосина с тем-
пературой газа 1300 °C в течение 20 часов (справа).
ОБ ОДНОЙ ВОЗМОЖНОСТИ ПОСТРОЕНИЯ ЖАРОПРОЧ-
НЫХ ЖАРОСТОЙКИХ КОМПОЗИТОВ С ТУГОПЛАВКОЙ
МЕТАЛЛИЧЕСКОЙ МАТРИЦЕЙ

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 Patel University, India

Professor **V.M. Orera**

Instituto de Ciencia de Materiales, Spain

Professor **B.E. Pobedyra**

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 «TECHNOLOGIYA» State Research Centre of the Russian Federation, Russia

Dr **Leon Vishnyakov**

Frantsevich Institute for Problems of Materials Science, Ukraine

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, Verchnaya 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, Gilyarovskiy Street, Moscow Russia, 129110;

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

Fax +7(495) 681-3798

E-mail: info@periodicals.ru

<http://www.periodicals.ru>

(Inquire Komposity i nanostructury)

Photo on the cover: Fig. 6. $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}/\text{Mo}$ composite specimens, coated with a chromium layer. (a) – before testing; (b) – after being for 20 h in a jet of kerosene combustion products at a temperature of 1300 °C.
ON A POSSIBILITY TO MAKE HEAT RESISTANT COMPOSITES OF HIGH GAS CORROSION RESISTANCE BASED ON REFRAC
TORY METAL MATRIX

СОДЕРЖАНИЕ

С.Т.Милейко, Н.И.Новохатская	
ОБ ОДНОЙ ВОЗМОЖНОСТИ ПОСТРОЕНИЯ ЖАРОПРОЧНЫХ ЖАРОСТОЙКИХ КОМПОЗИТОВ С ТУГОПЛАВКОЙ МЕТАЛЛИЧЕСКОЙ МАТРИЦЕЙ	5
Введение в молибденовую матрицу иттрий-содержащих оксидных волокон резко тормозит окисление молибденовой матрицы при повышенных и высоких температурах. Если эти волокна монокристаллические или имеют структуру эвтектики, то они при этом определяют высокую криостойкость композитов вплоть до температур около 1300 °C.	
В статье рассмотрен частный пример указанного типа композитов, из анализа экспериментальных данных по длительной прочности и окислению матрицы которого следует общая идея построения жаропрочных, жаростойких и трещиностойких композитов с тугоплавкой металлической матрицей: армирование матрицы высококриостойкими волокнами, содержащими элементы, обеспечивающие жаростойкость композита. (с. 5-14; ил. 9).	
Н.Н.Головин, В.С.Зарубин, Г.Н.Кувыркин	
ОЦЕНКИ ЭФФЕКТИВНОГО КОЭФФИЦИЕНТА ТЕПЛОПРОВОДНОСТИ КОМПОЗИТА, МОДИФИЦИРОВАННОГО ФУЛЛЕРЕНАМИ	15
Построена математическая модель переноса тепловой энергии в композите, модифицированном фуллеренами. Получены оценки эффективного коэффициента теплопроводности такого композита, в том числе с использованием двойственной вариационной формы математической модели процесса стационарной теплопроводности в неоднородном твердом теле. Указано ограничение на интервал изменения объемной концентрации фуллеренов, в пределах которого представленные оценки сохраняют смысл (с. 15-22; ил. 2).	
В.Д.Борман, В.Я.Варшавский, А.Л.Кванин, Ю.Ю.Лебединский, М.А.Пушкин,	
В.Н.Тронин, И.В.Тронин, В.И.Троян	
ИДЕНТИФИКАЦИЯ ОПАСНЫХ ДЕФЕКТОВ В УГЛЕРОДНЫХ ВОЛОКНАХ	
С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ СТАТИСТИКИ РЕДКИХ СОБЫТИЙ	23
Углеродные волокна (УВ) обладают высокой прочностью, высоким модулем упругости и используются в качестве армирующего наполнителя в современных композиционных материалах. Прочность УВ определяется их структурой и лимитируется дефектностью структуры. В настоящей работе разработана, основанная на анализе устойчивых распределений методика, позволяющая оценить влияние различных дефектов структуры на прочность волокон, а так же позволяющая устанавливать влияние механических свойств волокон на одних стадиях передела на механические свойства волокон на последующих стадиях (с. 23-32; ил. 3).	
О.Н.Абрамов, П.А.Стороженко, Д.В.Сидоров, Т.Л.Мовчан, А.В.Орешина	
СИНТЕЗ ВОЛОКНООБРАЗУЮЩЕГО НЕФТЯНОГО ПЕКА НА ОСНОВЕ	
ТЯЖЕЛОЙ СМОЛЫ ПИРОЛИЗА ДЛЯ ПОЛУЧЕНИЯ УГЛЕРОДНОГО ВОЛОКНА	33
Впервые синтезированы волокнообразующие нефтяные пеки на основе тяжелой смолы пиролиза, отхода нефтеперерабатывающей промышленности, пригодные для получения углеродного волокна, сформулированы требования к волокнообразующему нефтяному пеку. Полученные нефтяные пеки изучены современными методами (ИК-спектроскопия, элементный анализ, термогравиметрический анализ, анализ молекулярно-массового распределения, анализ характеристических температур размягчения, начала нитеобразования и каплепадения) (с. 33-40; ил. 5).	
М.Х.Блохина, Г.И.Щербакова, П.А.Стороженко, Д.В.Жигалов,	
Д.В.Сидоров, И.А.Тимофеев, П.А.Тимофеев	
МОДИФИКАТОРЫ УГЛЕРОД-УГЛЕРОДНЫХ КОМПОЗИТОВ	41
В ГНИИХТЭОС разработаны пропиточные композиции на основе карбосилиловых олигомеров и металлоорганических соединений циркония, гафния и tantalа, которые можно использовать для получения высокотемпературных стойких к окислению матриц и защитных покрытий.	
Особенностью модификации углерод-углеродных материалов с помощью пропиточных композиций на основе карбосилилов и металлоорганических соединений тугоплавких металлов является возможность вводить прекурсоры карбида кремния или тугоплавких металлов (Zr, Hf, Ta) в углеродный каркас. Это позволяет создавать непрерывные особо прочные керамические структуры во всем объеме материала (с. 41-52; ил. 9).	
В.Г.Севастьянов, Е.П.Симоненко, В.В.Горский, А.Н.Гордеев, Н.П.Симоненко,	
Н.Б.Генералова, Н.Т.Кузнецов	
НЕРАЗРУШАЮЩИЙ УЛЬТРАЗВУКОВОЙ КОНТРОЛЬ ТОЛЩИНЫ	
КАРБИДОКРЕМНИЕВОГО ПОКРЫТИЯ НА УГЛЕРОД-УГЛЕРОДНЫХ КОМПОЗИТАХ	53
Разработана методика неразрушающего контроля толщины карбидокремниевого покрытия на поверхности C/C-SiC-композитов с учетом шероховатости поверхности образцов. Выполнена верификация полученных методом ультразвуковой толщинометрии данных с применением оптической и сканирующей электронной микроскопии с энергодисперсионным анализом; установлено, что в пределах погрешности величин толщины покрытия, определенные тремя различными методами, совпадают. Показано, что уменьшение шероховатости поверхности образцов уменьшает погрешность определения толщины покрытия (с. 53-64; ил. 4).	

CONTENS

S.T.Mileiko, N.I.Novokhatskaya	
ON A POSSIBILITY TO MAKE HEAT RESISTANT COMPOSITES OF HIGH GAS CORROSION RESISTANCE BASED ON REFRACRY METAL MATRIX	5
Reinforcing a molybdenum matrix with yttrium containing oxide fibres slows down oxidation of molybdenum at elevated and high temperatures. If the fibres are either single crystalline or having eutectic microstructure they determine high creep resistance of the composites at temperatures up to about 1300 °C.	
In the paper, a particular example of such composites is considered. An analysis of experimental data on creep rupture and matrix oxidation yields a general idea of tailoring creep resistant refractory-metal-matrix composites of high fracture toughness and sufficiently high gas corrosion resistance. To obtain such composites, we need to reinforce a refractory metal with fibres of high creep resistance, which contain an element providing gas corrosion resistance of the composite. (p. 5-14; fig. 9).	
N.N.Golovin, V.S.Zarubin, G.N.Kuvyrkin	
ESTIMATION OF EFFECTIVE HEAT CONDUCTIVITY COEFFICIENT OFFULLERENE-MODIFIED COMPOSITE MATERIAL	15
A Mathematical model of the heat transfer in a fullerene-modified composite material is built up. An effective heat conductivity coefficient of such material is estimated. Dual variational form of stationary heat conductivity process mathematical model for heterogeneous solid is used. An interval for fullerene concentration, in with the estimation obtained are valid is pointed out (p. 15-22; fig. 2)	
V.D.Borman, V.Ya.Varshavskiy, A.L.Kvanin, Yu.Yu.Lebedinskii, M.A.Pushkin, V.N.Tronin, I.V.Tronin, V.I.Troyan	
CARBON FIBER DANGEROUS DEFECTS IDENTIFICATION USING STATISTICS OF RARE EVENTS	23
Carbon fibers have high strength and high elastic modulus and are being used as reinforcement in modern composite materials. Strength of carbon fibers is determined by their microstructure and is limited by defectiveness. An analysis of stable distributions yields a method of the evaluation of an effect of various structural defects on the strength of the fibers. This method allows also assessing the effect of mechanical properties at various stages of conversion on the mechanical properties at later stages (p. 23-32; fig. 3).	
O.N.Abramov, P.A.Storozhenko, D.V.Sidorov, T.L.Movchan, A.V.Oreshina	
SYNTHESIS OF FIBER-FORMING PETROLEUM PITCH BASED ON HEAVY PYROLYSIS RESIN FOR CARBON FIBER	33
Fiber – forming petroleum pitch based on heavy pyrolysis resin, which is an oil refining industry waste, suitable for carbon fiber production was synthesized for the first time. The requirements for the fiber-forming petroleum pitch have been defined. The synthesized petroleum pitch was studied by modern methods (IR-spectroscopy, elemental analysis, thermal gravimetric analysis, molecular-mass distribution, characteristic softening temperature, filamentation and drop points analysis) (p. 33-40; fig. 5).	
M.Ch.Blokhina, G.I.Shcherbakova, P.A.Storozhenko, D.V.Zhigalov, D.V.Sidorov, I.A.Timofeev, P.A.Timofeev	
CARBON-CARBON COMPOSITE MODIFIERS	41
Researchers in GNIIChTEOS have developed impregnating compositions based on carbosilane oligomers and organometallic compounds of zirconium, hafnium and tantalum that can be used for the production of high-temperature oxidation resistant matrices and protective coatings.	
Peculiarity of carbon-carbon material modifying by impregnating compositions mentioned is a possibility to introduce silicon carbide and refractory metal precursors (Zr, Hf, Ta) in the carboniferous frame. This allows creating continuous very strong ceramic structures in the bulk of a material (p. 41-52; fig. 9).	
V.G.Sevastyanov, E.P.Simonenko, V.V.Gorsky, A.N.Gordeev, N.P.Simonenko, N.B.Generalova, N.T.Kuznetsov	
NONDESTRUCTIVE ULTRASONIC CONTROL OF THE THICKNESS OF SiC-COATING ON C/C-COMPOSITES	53
A technique of nondestructive control of the thickness of SiC-coating on the C/C-SiC-composite surface taking into account the surface roughness of samples was developed. The data obtained by ultrasonic thickness gauging, optical and scanning electron microscopy with EDX-analysis were compared; it was found, that thickness values obtained by the three different methods are equal within limits of the error. It was shown that, decreasing surface roughness leads to a decrease in the error of measurement (p. 53-64; fig. 4).	

ОБ ОДНОЙ ВОЗМОЖНОСТИ ПОСТРОЕНИЯ ЖАРОПРОЧНЫХ ЖАРОСТОЙКИХ КОМПОЗИТОВ С ТУГОПЛАВКОЙ МЕТАЛЛИЧЕСКОЙ МАТРИЦЕЙ

(Поступила в редакцию 05.12.2012, принята к печати 10.12.2012)

С.Т.Милейко, Н.И.Новохатская

Институт физики твердого тела РАН, Черноголовка Московской обл., Россия

Введение в молибденовую матрицу иттрий-содержащих оксидных волокон резко тормозит окисление молибденовой матрицы при повышенных и высоких температурах. Если эти волокна монокристаллические или имеют структуру эвтектики, то они при этом определяют высокую крипостойкость композитов вплоть до температур около 1300 °C.

В статье рассмотрен частный пример указанного типа композитов, из анализа экспериментальных данных по длительной прочности и окислению матрицы которого следует общая идея построения жаропрочных, жаростойких и трещиностойких композитов с тугоплавкой металлической матрицей: армирование матрицы высококрипостойкими волокнами, содержащими элементы, обеспечивающие жаростойкость композита.

Ключевые слова: Композиты, оксидные волокна, тугоплавкие металлы, молибден, жаропрочность, молибдаты, ползучесть, жаростойкость, трещиностойкость.

ON A POSSIBILITY TO MAKE HEAT RESISTANT COMPOSITES OF HIGH GAS CORROSION RESISTANCE BASED ON REFRACATORY METAL MATRIX

S.T.Mileiko, N.I.Novokhatskaya

Institute of Solid State Physics of RAS, Chernogolovka Moscow distr., Russia

Reinforcing a molybdenum matrix with yttrium containing oxide fibres slows down oxidation of molybdenum at elevated and high temperatures. If the fibres are either single crystalline or having eutectic microstructure they determine high creep resistance of the composites at temperatures up to about 1300 °C.

In the paper, a particular example of such composites is considered. An analysis of experimental data on creep rupture and matrix oxidation yields a general idea of tailoring creep resistant refractory-metal-matrix composites of high fracture toughness and sufficiently high gas corrosion resistance. To obtain such composites, we need to reinforce a refractory metal with fibres of high creep resistance, which contain an element providing gas corrosion resistance of the composite.

Key words: composites, oxide fibres, refractory metals, molybdenum, creep resistance, molibdates, creep rupture, gas corrosion, fracture toughness.

1. Введение

Разработка композитов с металлической матрицей представляется важным направлением современного композитоведения прежде всего потому, что они обеспечивают повышение рабочих температур высоконагруженных элементов конструкций, таких как рабочая лопатка газовой турбины, что определяет эффективность, как газотурбинных двигателей, так и стационарных газовых турбин. Металлическая матрица придает композиту «металлические» механические характеристики – обеспечивая высокую трещиностойкость, в некоторых случаях даже более высокую, нежели трещиностойкость исходной матрицы. Эффект повышения трещиностойкости определяется «размазыванием» пластически деформированной зоны перед кончиком трещины в результате множественных разрушений хрупкого волокна с прочностью, неоднородной по длине [1].

Выбор никелевых сплавов в качестве матрицы для жаропрочных композитов, например, - с оксидными волокнами, представляется естественным, поскольку эти сплавы, называемые, следуя англоязычным традициям, суперсплавами, являются основным материалом горячего тракта современной газовой турбины. На этом пути определенные успехи достигнуты. В частности, показано, что армирование никелевого сплава оксидными эвтектическими волокнами даёт композит с сопротивлением ползучести (по критерию 1% деформации ползучести за 100 ч) около 150 МПа при температуре 1150 °C [2]. Следует заметить при этом, что композит имеет плотность около 6.5 г/см³, в то время как суперсплавы, содержащие вольфрам, рений, рутений, и др. элементы, имеет плотность, приближающуюся к 9 г/см³. Кроме того, важно, что показатель степени *n* в степенной зависимости скорости ползучести от нагружения при достаточно большом объёмном содержании волокон, весьма велик: *n* = 10 - 12 [3]. Это означает, что характеристики ползучести композита на больших временных базах также достаточно высоки.

В то же время не следует не замечать недостатки оксид-никелевых композитов. Один из них является непреодолимым: температура солидус сплавов, пригодных для использования в качестве матрицы, сравнительно низка (1320-1350 °C), и это ограничивает применение композитов температурой около 1200 °C. Второй недостаток – сложность организации достаточно прочной связи на границе оксидного волокна и никелевой матрицы – может быть, по-видимому, преодолен. Тем не менее, в перспективе – использование тугоплавких металлов в качестве матрицы, прежде всего – ниobia и молибдена.

В последние два десятилетия ускорились исследования указанных тугоплавких металлов в качестве основы жаропрочных материалов, предназначенных для использования в горячем тракте газотурбинного двигателя. Основные усилия в этом направлении были сфокусированы на удовлетворении взаимно-противоречивых требований по жаростойкости (сопротивлению газовой коррозии), сопротивлению ползучести и трещиностойкости материалов [4].

Существенные успехи достигнуты усилиями европейских, американских и японских исследовательских групп. Компромисс в удовлетворении указанных требований достигнут путем введения в сплав силицидов тугоплавких металлов, при этом важным оказывается комбинирование различных силицидов [5]. Введение достаточно большого объёма силицидов ведёт к росту крипостойкости (сопротивления ползучести и длительной прочности), но снижает трещиностойкость. Нужный баланс характеристик достигается тонкой подстройкой структуры, которая требует сложного легирования ниобия. Эти исследования позволили, в частности, разработать сплав, на основе ниobia, легированного кремнием, и содержащий Ti, Re, Cr, Al, Hf, Ru, а также, по крайней мере, один металл из группы W, Ta, Mo, в котором содержится металлическая фаза – ниобиевый сплав – и, по крайней мере, один силицид металла состава M₃Si или M₅Si₃, где M – по крайней мере один из элементов группы Nb, Hf, Ti, Mo, Ta, W и их комбинации [6].

В отличие от ранее исследованных более простых сплавов системы Nb-16Si-5Mo-15W-5Hf-5C [7], имеющих весьма высокую длительную прочность (180 МПа при температуре 1500°C), но не обладающих при этом трещиностойкостью при комнатной температуре ($K^* = 8 \text{ МП} \cdot \text{м}^{1/2}$), соизмеримой с керамическими материалами, ниобиевые сплавы последних лет характеризуются и высоким сопротивлением ползучести до температур 1200 – 1250 °C, достаточной трещиностойкостью и достаточной жаростойкостью.

По-видимому, более высоких температур использования материала можно достичь на пути разработки молибденовых сплавов. К достижению нужного баланса сопротивления ползучести, жаростойкости и низкотемпературной трещиностойкости, авторы многочисленных публикаций и ряда патентов, всё ещё, по-видимому, приближаются, исследуя сплавы системы Mo-Si-B [8]. Несмотря на определенные успехи в направлении защиты от газовой коррозии [9], достижения на этом пути не выглядят в настоящее время столь значительными, как в случае ниобиевых сплавов. Это даёт основание авторам доклада [10], исследовавшим структуру и механические свойства сплавов этого рода, полученных методами порошковой металлургии и направленной кристаллизацией с помощью зонной плавки, сделать вывод, что полученные первым способом ультрамелкодисперсионные структуры, содержащие непрерывную молибденовую матрицу, обладают пластичностью, достаточной для обеспечения нужной трещиностойкости. Однако сверхпластичность таких структур при высоких температурах ограничивает их применение температурой около 1200 °C. Авторы при этом утверждают, что с этими сплавами можно достичь желаемой температуры, 1300 °C. Трещиностойкость сплавов в системе Mo-Si-B невысока [11].

В настоящей заметке предложен иной путь повышения рабочей температуры жаропрочных конструкционных материалов. Он основан на армировании тугоплавкой матрицы подходящими волокнами и отличается от указанных выше разработок сплавов на основе тугоплавких металлов большей универсальностью, которую авторы планируют продемонстрировать в дальнейших публикациях.

Изначально оксид-молибденовые композиты, получаемые методом внутренней кристаллизации [12], рассматривались лишь как модельные структуры, а также как источник оксидных волокон [13] для использования последних в жаростойких матрицах, например, - на основе никеля [2]. В то же время было замечено, что в случае, если волокна содержат иттрий, например, - это волокна иттрий-алюминиевого граната, то нагрев образцов такого типа композитов приводит на воздухе к образованию защитной плёнки, по-видимому, - молибдата иттрия. Этот эффект можно использовать как одну из возможностей построения жаростойких и жаропрочных композитов, описанию которой и посвящена настоящая заметка.

2. Композиты с иттрий-содержащими оксидными волокнами и молибденовой матрицей

Образцы с эвтектическим волокном $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ и монокристаллическим гранатовым волокном получаются методом внутренней кристаллизации, описанным в указанных статьях, а также в [14]. Существенно при этом заметить, что используемый в качестве матрицы материал – технически чистый молибден МЧ-1.

Как отмечалось во Введении, композиты с металлической матрицей и хрупким волокном могут быть сконструированы таким образом, что характер их разрушения оказывается достаточно вязким, нехрупким. Здесь приведём лишь уместный в данном контексте пример разрушения при комнатной температуре сапфир-молибденового композита, иллюстрируемый продольным шлифом испытанного на растяжение образца (рис. 1). Образец получен методом внутренней кристаллизации. Множественные дробления волокна – свидетельство нехрупкого характера разрушения.

Кривые длительной прочности композитов с эвтектическими волокнами даны на рис. 2. Характеристики газовой коррозии такого типа композитов – на рис. 3. Очевидна разница в окислении на воздухе чистого молибдена и молибденовой матрицы, содержащей эвтектические волокна $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$, обеспечивающие высокую длительную прочность композита.

Для того чтобы проверить гипотезу о формировании защитного слоя молибдата иттрия $\text{Y}_2\text{Mo}_3\text{O}_{12}$ на поверхности композитного образца, подвергнутого нагреву на воздухе, был проведен специальный эксперимент. Образец в виде бруса с поперечным сечением $5\times5\text{мм}^2$, содержащий монокристаллические волокна иттрий-алюминиевого граната, ориентированные вдоль оси бруса, был получен методом внутренней кристаллизации [12], который обычно даёт волокна неканонической формы с двумя плоскими и двумя выпуклыми поверхностями, ясно видными на торце исследуемого образца-брюса (рис. 4). Некоторые волокна могут иметь иные формы поперечного сечения, например, - треугольную форму подобно одному из волокон на

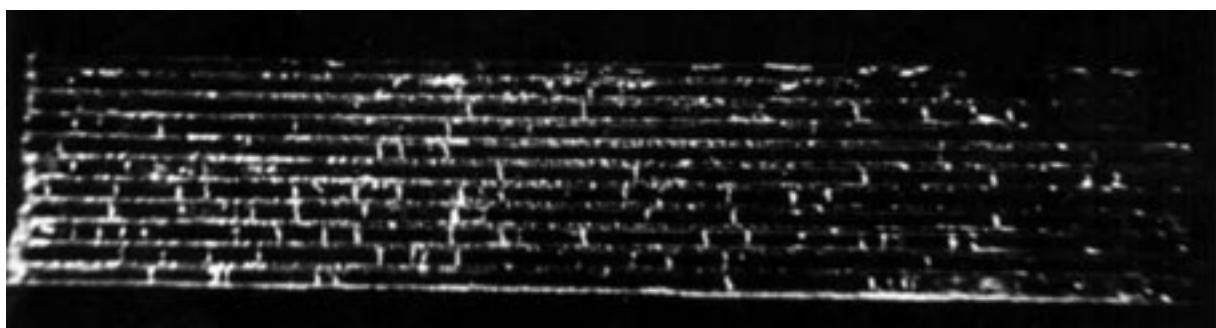


Рис. 1. Продольный шлиф испытанного на растяжение при комнатной температуре образца сапфир-молибденового композита

Fig. 1. A longitudinal section of the specimen of the sapphire/molybdenum composite tested under tension at room temperature

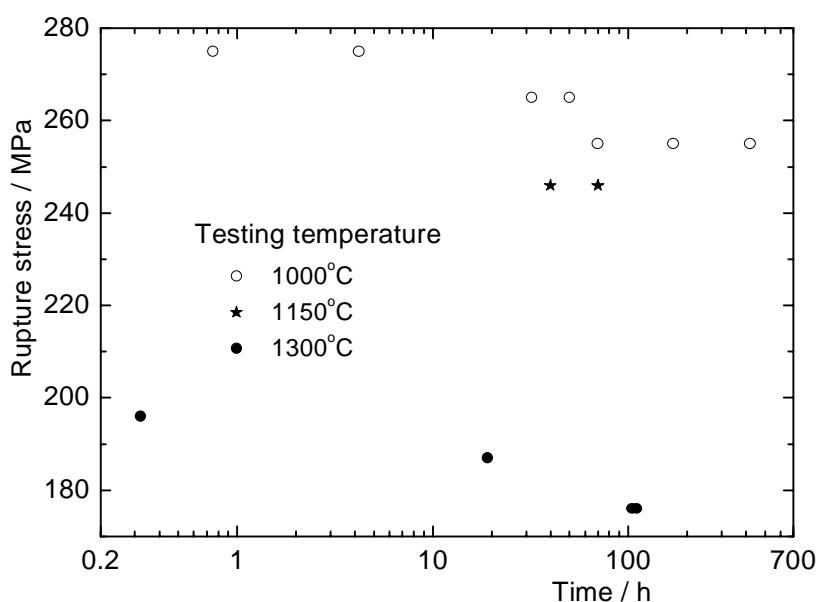


Рис. 2. Кривые длительной прочности композита с эвтектическими волокнами $Al_2O_3-Y_3Al_5O_{12}$ и молибденовой матрицей. Скорость кристаллизации волокна 30 мм/мин, объёмное содержание волокон – 42% [15]

Fig. 2. Creep strength of a composite with $Al_2O_3-Y_3Al_5O_{12}$ eutectic fibres and molybdenum matrix. Fibre crystallization rate is 30 mm/min, fibre volume fraction is 0.42 [15]

рис. 4. Образец подвергнут нагреву на воздухе при температуре 1000 °C в течение 1 ч. В результате окисления как на торцах образца, так и на его боковых поверхностях, возникает шероховатость, обусловленная продуктами окисления, которые исследовались рентгеновским микроанализом в сканирующем электронном микроскопе. Неплоскость поверхностей образца, с одной стороны, - вносит погрешность в результаты микроанализа образовавшихся соединений, с другой стороны, - позволяет исследовать действительную поверхность образца. Рентгеновский микроанализ в трёх характерных точках каждой из двух поверхностей образца, результаты которого даны в таблицах, сопряженных с микрофотографиями (рис. 4 и рис. 5), показывает, что, во-первых, на поверхности образца, действительно, формируется слой молибдата иттрия $Y_2Mo_3O_{12}$: полученное отношение атомных содержаний $Mo:Y \approx 1.5$. Во-вторых, слой волокна, примыкающий к матрице, обедняется иттрием, его состав соответствует оксиду алюминия.

Композиты такого рода не могут работать в окислительной среде точно так же, как никелевые сплавы без защитного покрытия окисляются при достаточно высоких температурах. Но рассматриваемые композиты принципиально отличаются от молибденовых сплавов: они, будучи защищенными от газовой среды саморегулирующим покрытием, могут формировать соединения, залечивающие дефекты покрытия. Разработка защитных покрытий для оксид-молибденовых композитов представляет собой самостоятельную задачу, которая здесь не рассматривается.

Тем не менее, один - скорее, модельный - эксперимент был проведен: плоские образцы, содержащие эвтектические волокна $Al_2O_3-Y_3Al_5O_{12}$ в молибденовой матрице, были покрыты слоем хрома (рис. 5). Внешний вид слегка изменен после испытаний, как это и должно было быть при окислении хрома.

Элементный состав в характерных точках поперечного сечения образцов до и после испытаний представлен на рис. 7 и рис. 8. Точкой 4 на рис. 8 отмечен участок 18×18 мкм. Эти измерения показывают, что в исходном состоянии в покрытии имеется сетка микротрещин, нормальных к поверхности образца. После выдержки образца в потоке продуктов сгорания керосина:

- Структура композита изменяется в слое толщиной менее 50 мкм в результате диффузии хрома в молибден;

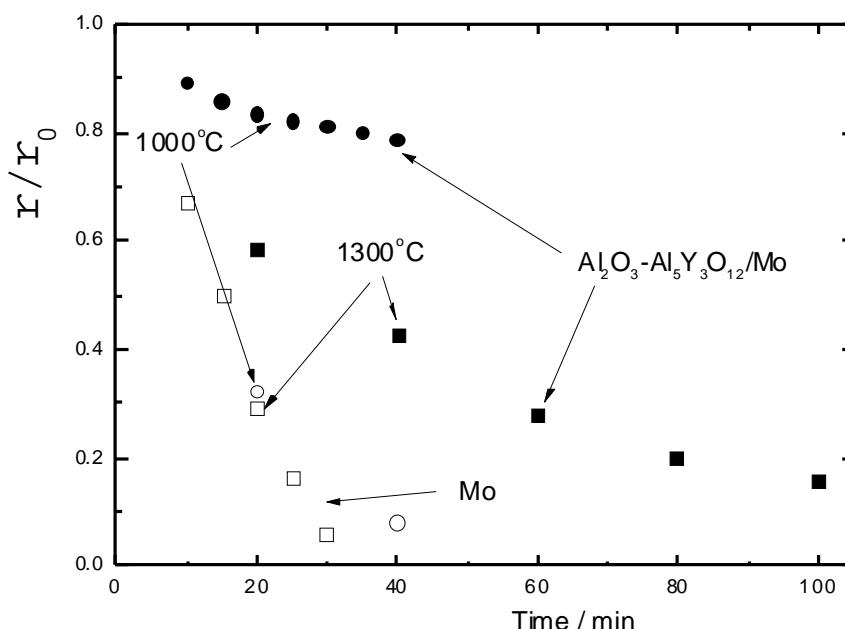


Рис. 3. Относительное уменьшение массы молибденовых и оксид-молибденовых образцов с площадью поверхности 20 см² в зависимости от времени выдержки при температурах 1000 и 1300 °С на воздухе. Светлые и тёмные точки – молибденовые и композитные образцы, соответственно

Fig. 3. A relative decrease in the mass of molybdenum and oxide/molybdenum specimens with a surface of 20 cm² versus time of the exposure on air at 1000 и 1300 °C. Open points stand for molybdenum, solid ones are for composites

- Структура волокна вне указанного слоя не изменяется;
- Микротрещины в покрытии заполняются оксидом хрома.
- Признаки образования оксида молибдена и его испарения отсутствуют.

Несомненно, кинетика процесса формирования этого слоя должна быть в дальнейшем изучена, результаты могут оказаться важными для разработки практически важных защитных покрытий.

Совокупность полученных данных по поведению композитов с матрицей технически чистого молибдена и иттрий-содержащими оксидными волокнами свидетельствуют о принципиальной возможности защиты молибденовой матрицы от окисления при весьма высоких температурах. Защитное покрытие надлежит разработать.

Приведём в заключение сравнение длительной прочности композита с эвтектическим волокнами при температуре 1300 °C, повторив частично на рис. 9 данные, представленные на рис. 2, с аналогичными характеристиками хрупкого [11], но достаточно жаростойкого [9] и наиболее крипостойкого сплава Mo-Si-B, определенные по данным [8]. Как видно, длительная прочность композита при времени разрушения 100 ч существенно выше, разница растёт с увеличением времени разрушения; можно ожидать примерно двухкратную разницу при временах порядка тысяч часов. Относительно слабая зависимость разрушающего напряжения композита от времени определяется существенным вкладом прочности волокна в сопротивление ползучести. С учётом меньшей плотности композита относительно молибденовых сплавов, его преимущество перед сплавами представляется ещё большим.

3. Выводы

- Показано, что введение в молибденовую матрицу иттрий-содержащих оксидных волокон резко тормозит окисление молибденовой матрицы при повышенных и высоких температурах. Эвтектические и монокристаллические волокна при этом определяют высокую крипостойкость и длительную прочность композитов вплоть до температур 1300 °C.

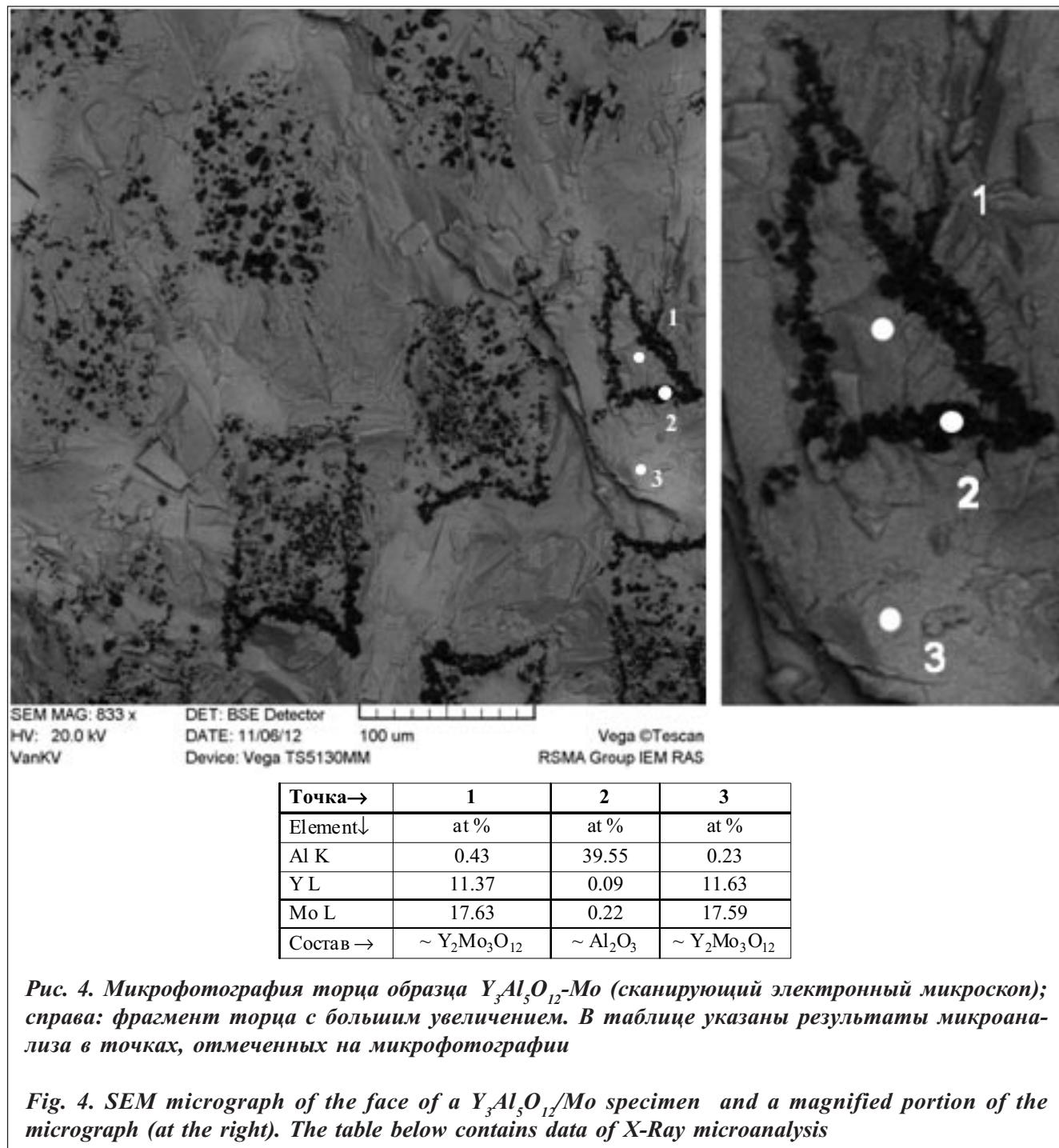


Рис. 4. Микрофотография торца образца $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ -Mo (сканирующий электронный микроскоп); справа: фрагмент торца с большим увеличением. В таблице указаны результаты микроанализа в точках, отмеченных на микрофотографии

Fig. 4. SEM micrograph of the face of a $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ /Mo specimen and a magnified portion of the micrograph (at the right). The table below contains data of X-Ray microanalysis

2. Из рассмотрения частного примера композита следует общая идея построения жаропрочных, жаростойких и трещиностойких композитов с тугоплавкой металлической матрицей: необходимо армировать матрицу высококрепостойкими волокнами, содержащими элементы, обеспечивающие жаростойкость композита.

Работа выполнена при поддержке РФФИ, проект 11-03-01239. Авторы признательны ВМ Кийко и АЯ Мицкевичу за подготовку образца YAG-Mo и КВ Вану за помощь в наблюдении структур; они благодарны также профессору АВ Серебрякову за обсуждения и полезные советы. Готовя статью,

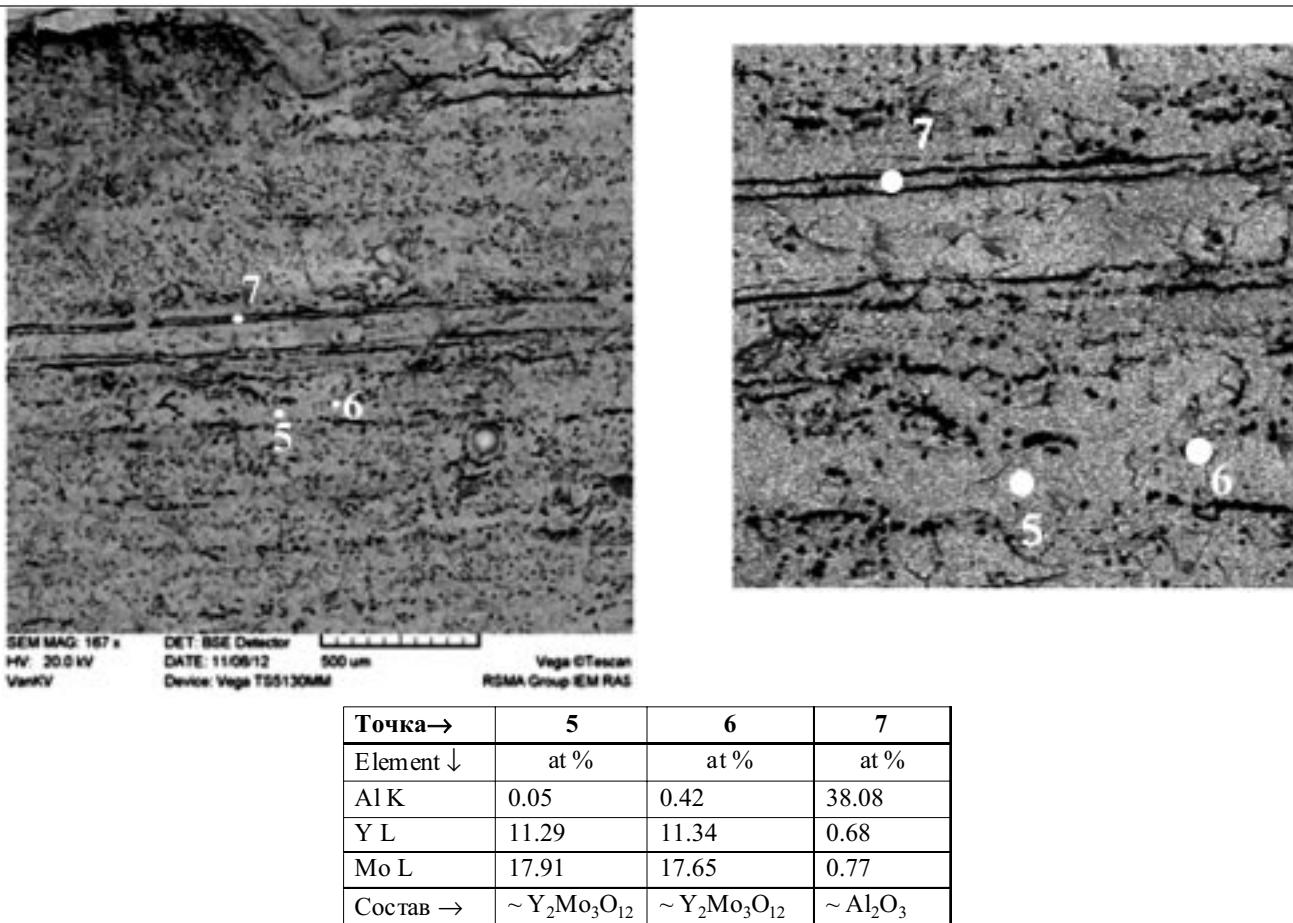


Рис. 5. Микрофотография боковой части образца $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ -Мо (сканирующий электронный микроскоп); справа: фрагмент торца с большим увеличением. В таблице указаны результаты микроанализа в точках, отмеченных на микрофотографии

Fig. 5. SEM micrograph of the sidepiece of an $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ /Mo specimen and a magnified portion of the micrograph (at the right). The table below contains data of X-Ray microanalysis



Рис. 6. Образцы композита Al_2O_3 - $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ /Мо, покрытые слоем хрома – до испытания (слева) и после пребывания в струе продуктов сгорания керосина с температурой газа 1300 °С в течение 20 часов (справа)

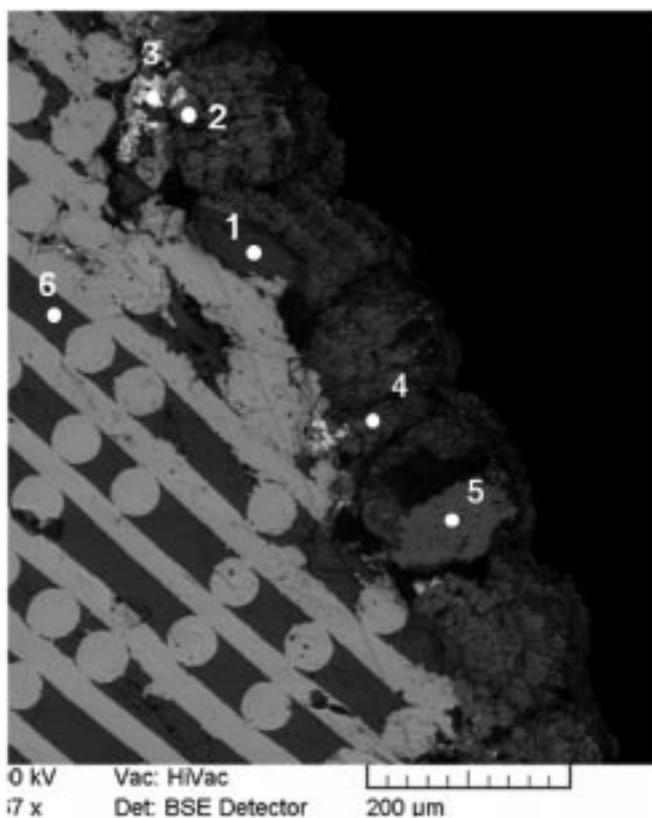
Fig. 6. Al_2O_3 - $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ /Mo composite specimens, coated with a chromium layer. (a) – before testing; (b) – after being for 20 h in a jet of kerosene combustion products at a temperature of 1300 °C

один из авторов (СТМ) с теплотой вспоминал своего покойного ученика В.И.Казьмина, с которым провёл предварительные эксперименты.

Сведения об авторах

С.Т.Милейко: д-р техн. наук, гл. научный сотрудник Института физики твёрдого тела РАН, Черноголовка Московской области, Россия; mileiko@issp.ac.ru , тел/факс +7(49652) 2 24 93.

Н.И.Новохатская: канд. техн. наук, ст. научный сотрудник Института физики твёрдого тела РАН, Черноголовка Московской области, Россия; novokh@issp.ac.ru , тел/факс +7(49652) 2 83 97.



Точка→	1	2	4	5	6
Element ↓	at %	at %	at %	at %	at %
Al K	31.66	0.72	0.57	0.89	35.73
Y L	7.86	0.00	0.00	0.00	10.00
Mo L	0.05	0.13	0.00	0.00	0.00
Cr K	0.06	98.95	85.81	86.68	0.00
Состав →	~ Al ₂ O ₃ -Al ₅ Y ₃ O ₁₂	Cr	Cr	Cr	~ Al ₂ O ₃ -Al ₅ Y ₃ O ₁₂

Рис. 7. Полученная в сканирующем электронном микроскопе микрофотография поперечного сечения показанного на рис. 6 образца до испытаний с результатами микроанализа (таблица) в точках, расположенных под соответствующими метками

Fig. 7. SEM-micrograph of a cross-section of the specimen shown in fig. 6 (before testing). In the Table, results of the microanalysis at the points under number-marks are presented

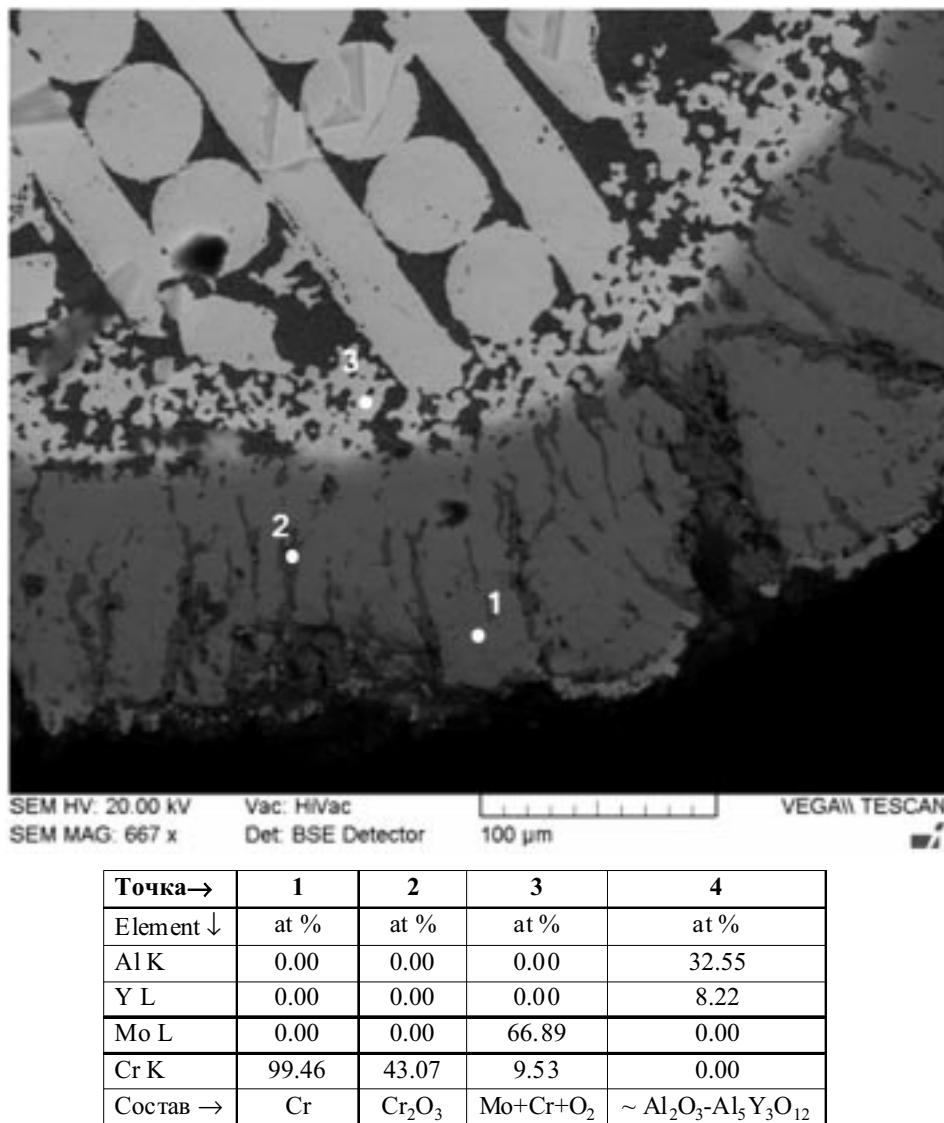


Рис. 8. Полученная в сканирующем электронном микроскопе микрофотография поперечного сечения показанного на рис. 6 образца после испытаний с результатами микроанализа (таблица) в точках, расположенных под соответствующими метками

Fig. 8. SEM-micrograph of a cross-section of the specimen shown in fig. 6 (after testing). In the Table, results of the microanalysis at the points under number-marks are presented

Библиографический список

1. S.T.Mileiko, *Metal and Ceramic Based Composites*, Elsevier, Amsterdam, 1997.
2. Н.И. Новохатская, А.Н. Толстун, В.М. Кийко, А.А. Колчин, С.Т. Милейко, Влияние неоднородности упаковки волокон на механические свойства оксид-никелевых композитов, *Композиты и Наноструктуры*, 2011, № 1, 5-17.
3. S.T.Mileiko, Speeding up creep tests of novel high temperature composites, 15th International Conference on Experimental Mechanics (ICEM-15), Porto, 22-27 July 2012 (Keynote paper), *Proc of ICEM-15*, eds J.F.Silva Gomes and Mario A.P. Vaz, INEGI, 2012, 13-14.
4. M.Fujikura, A. Kasama, R. Tanaka and Sh. Hanada, Effect of alloy chemistry on the high temperature strengths

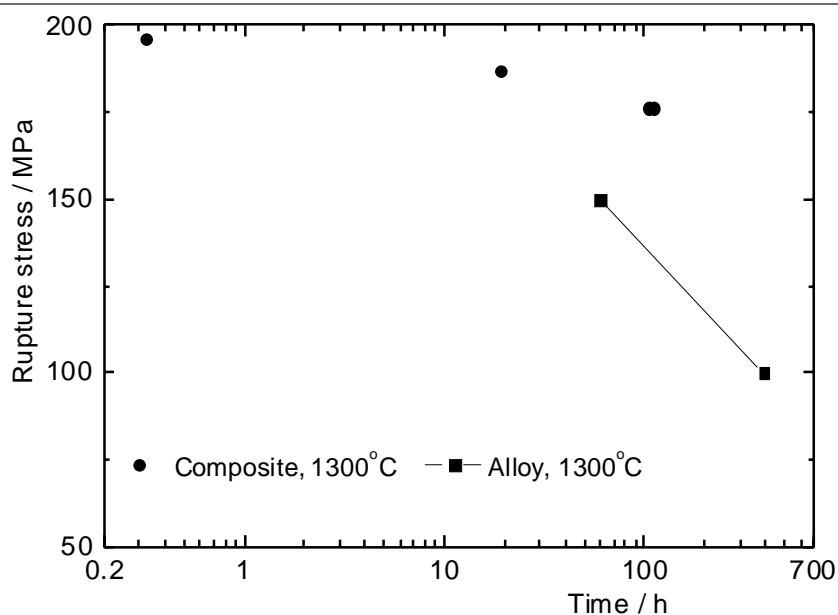


Рис. 9. Кривые длительной прочности при растяжении композита Al_2O_3 - $Y_3Al_5O_{12}$ -Mo и наиболее крипостойкого трёх-фазного сплава Mo-Si-B (по данным [8])

Fig. 9. Creep strength of Al_2O_3 - $Y_3Al_5O_{12}$ /Mo composite and that of most creep resistant three-phase Mo-Si-B alloy (after Ref [8])

and room temperature fracture toughness of advanced Nb-based alloys, *Materials Transactions*, **45**, № 2 (2004) 493 – 501.

5. I.Grammenos, P.Tsakirooulos, Study of the role of Hf, Mo and W additions in the microstructure of Nb-20Si silicide based alloys, *Intermetallics* **19** (2011) 1612-1621.

6. US Patent 7,704,335 published April 27, 2010.

7. R.Tanaka, A. Kasama, M. Fujikura, I. Iwanaga, H. Tanaka and Y. Matsumura, Research and development of niobium-based superalloys for hot components of gas turbines, *Proc. of the Intern. Gas Turbine Congress* 2003 Tokyo, 1-5.

8. P.Jain, K.S. Kumar, Tensile creep of Mo-Si-B alloys, *Acta Materialia* **58** (2010) 2124–2142.

9. M.Heilmaier, M. Krüger, H. Saage, J. Rösler, D. Mukherji, U. Glatzel, R. Völkl, R. Hüttner, G. Eggeler, Ch. Somsen, T. Depka, Metallic materials for structural applications beyond nickel-based superalloys, *J. Metals*, **61** № 7 (2009), 61-67.

10. M.Krüger, H. Saage, M. Heilmaier, P. Jéhanno, M. Böning, H. Kestler, V. Shyrska, A. Dudka and P. Loboda, Influence of processing on the microstructure and mechanical properties of Mo-Si-B alloys, *17th Plansee Seminar* 2009, Vol. 4, 80/1-80/9.

11. J.A.Lemberg, M.R. Middlemas, T. Weingärtner, B. Gludovatz, J.K. Cochran, R.O. Ritchie, On the fracture toughness of fine-grained Mo-3Si-1B (wt.%) alloys at ambient to elevated (1300°C) temperatures, *Intermetallics* **20** (2012) 141-154.

12. С.Т.Милейко и В.И.Казьмин Получение композитов методом внутренней кристаллизации, *Механика композитных материалов*, 1991, № 5, 898-908.

13. S.T.Mileiko, Single crystalline oxide fibres, *Compos. Sci. and Technol.*, 65 (2005) 2500–2513.

14. С.Т.Милейко, В.М. Кийко, Н.И. Новохатская, А.Н. Толстун и А.А. Колчин Монокристаллические волокна иттрий-алюминиевого граната: микроструктура и прочность при комнатной температуре, *Деформация и разрушение материалов*, 2008, № 5, 2-7.

15. S.T.Mileiko, and V.I.Kazmin, Structure and mechanical properties of oxide fibre reinforced metal matrix composites produced by the internal crystallization method, *Comp. Sci. & Tech.* **45** (1992) 209-220.

УДК 536.2

ОЦЕНКИ ЭФФЕКТИВНОГО КОЭФФИЦИЕНТА ТЕПЛОПРОВОДНОСТИ КОМПОЗИТА, МОДИФИЦИРОВАННОГО ФУЛЛЕРЕНАМИ

(поступила в редакцию 07.06.2012, принята к печати – 07.12.2012)

Н.Н.Головин¹, В.С.Зарубин², Г.Н.Кувыркин²

¹OAO «Корпорация МИТ», Москва

²МГТУ им. Н.Э. Баумана, Москва

Построена математическая модель переноса тепловой энергии в композите, модифицированном фуллеренами. Получены оценки эффективного коэффициента теплопроводности такого композита, в том числе с использованием двойственной вариационной формы математической модели процесса стационарной теплопроводности в неоднородном твердом теле. Указано ограничение на интервал изменения объемной концентрации фуллеренов, в пределах которого представленные оценки сохраняют смысл.

Ключевые слова: фуллерен, эффективный коэффициент теплопроводности, композит, математическое моделирование

ESTIMATION OF EFFECTIVE HEAT CONDUCTIVITY COEFFICIENT OF FULLERENE-MODIFIED COMPOSITE MATERIAL

N.N. Golovin¹, V.S. Zarubin², G.N. Kuvyrkin²

¹ OAO «Corporation «Moscow Institute of Thermal Technology», Moscow

² Bauman Moscow State Technical University, Moscow

A Mathematical model of the heat transfer in a fullerene-modified composite material is built up. An effective heat conductivity coefficient of such material is estimated. Dual variational form of stationary heat conductivity process mathematical model for heterogeneous solid is used. An interval for fullerene concentration, in with the estimation obtained are valid is pointed out.

Keywords: fullerene, effective heat conductivity coefficient, composite material, mathematical modeling.

1. Введение

Перспектива модификации композитов наноструктурными элементами (в том числе фуллеренами), имеющими высокие механические характеристики, связана с повышением макроскопических характеристик композитов в целом как конструкционных материалов. Для конструкций, испытывающих одновременно механические и тепловые воздействия, помимо информации о механических характеристиках композита необходимо располагать сведениями и о его теплофизических свойствах (в частности, о коэффициенте теплопроводности).

Для фуллеренов помимо высоких механических характеристик [1-3] можно предполагать и повышенную способность к переносу тепловой энергии в поверхностном слое атомов углерода, расположенных

женных, например, у фуллерена C_{60} в двадцати шестиугольных (гексагонах) и двенадцати пятиугольных (пентагонах) ячейках. Такое предположение основано (по аналогии) на сопоставлении структуры поверхностного слоя фуллерена и расположения атомов в параллельных гексагональных сетках слоев кристаллической решетки, характерной для кристаллизации пирографита при определенных технологических режимах его осаждения на подложку. Известно, что такой пирографит обладает сильно выраженной анизотропией свойства теплопроводности. В направлениях, параллельных плоскости гексагональной сетки, коэффициент теплопроводности может достигать значения $400 \text{ Вт}/(\text{м}\cdot\text{К})$ и на два порядка превосходить коэффициент теплопроводности в перпендикулярном направлении [4].

Каждый атом углерода в гексагональной сетке пирографита имеет трех ближайших соседей на расстоянии $0,142 \text{ нм}$ и связан с ними прочными ковалентными связями. У фуллерена C_{60} длина стороны гексагона, общая с пентагоном, равна $0,144 \text{ нм}$, а общая с соседним гексагоном – $0,139 \text{ нм}$ [2], что практически совпадает со стороной ячейки гексагональной сетки. Поскольку взаимодействие между соседними атомами в структуре фуллерена также определяется ковалентной связью, есть основание предполагать, что у фуллеренов способность к переносу тепловой энергии сопоставима даже с таким металлом, как медь, и может существенно повлиять на значение коэффициента теплопроводности композита в целом при его модификации фуллеренами. Это значение принято называть эффективным коэффициентом теплопроводности композита.

2. Основные соотношения

Представительный элемент композита, модифицированного фуллеренами, примем в виде составной шаровой частицы радиусом R , в центре которой помещена сферическая оболочка с внешним радиусом R_0 и толщиной h . Такую оболочку примем в качестве приемлемого приближения к геометрической форме фуллерена [1,2]. Шаровой слой толщиной $R - R_0$ составной частицы заполнен изотропным материалом матрицы с коэффициентом теплопроводности λ_m .

Для сферической оболочки в составной шаровой частице положим $R_0 = 0,3899 \text{ нм}$ и $h^\circ = 0,075 \text{ нм}$, что соответствует условным параметрам фуллерена C_{60} [5]. Таким образом, $h / R_0 \approx 0,1924$. На основании аналогии со свойствами анизотропного пирографита примем коэффициент теплопроводности сферической оболочки в радиальном направлении пренебрежимо малым по сравнению с коэффициентом теплопроводности λ_0 в тангенциальных направлениях.

Составная шаровая частица по своей внешней поверхности радиусом R контактирует с изотропной однородной средой, занимающей неограниченную область и соответствующей рассматриваемому композиту с искомым значением λ эффективного коэффициента теплопроводности. Таким образом, композит представлен трехфазной моделью, включающей двухфазную составную частицу и окружающую ее изотропную однородную среду.

Установившееся распределение температуры T в описанной модели удовлетворяет уравнению Лапласа, которое в сферической системе координат с началом в центре фуллерена имеет вид:

$$\frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} \left(r^2 \frac{\partial T}{\partial r} \right) + \frac{1}{r^2 \sin \theta} \frac{\partial}{\partial \theta} \left(\sin \theta \frac{\partial T}{\partial \theta} \right) + \frac{1}{r^2 \sin^2 \theta} \frac{\partial^2 T}{\partial \phi^2} = 0. \quad (1)$$

Примем, что на большом расстоянии r от начала координат задан вектор градиента температурного поля в однородной среде, направленный по оси сферической системы координат, от которой происходит отсчет угловой координаты θ , т.е. при $r \rightarrow \infty$ распределение температуры в этой

среде описывает функция $T_\infty(r, \theta) = Gr\cos\theta$, где G – модуль вектора градиента. Несложно проверить, что эта функция удовлетворяет уравнению (1), причем благодаря коллинеарности заданного вектора градиента температурного поля оси отсчета угловой координаты θ распределение температуры симметрично относительно этой оси и не зависит от угловой координаты φ , т.е. $\partial^2T / \partial\varphi^2 \equiv 0$.

Наличие составной частицы вызывает при конечных значениях r возмущение температурного поля в однородной среде, описываемое слагаемым $(B / r^2)\cos\theta$ [6], также удовлетворяющим уравнению (1). Таким образом, установившееся распределение температуры в этой среде можно задать соотношением:

$$T(r, \theta) = Gr\cos\theta + \left(\frac{B}{r^2}\right)\cos\theta, \quad r \geq R, \quad 0 \leq \theta \leq \pi, \quad (2)$$

в котором постоянный коэффициент B подлежит определению из условия теплового взаимодействия однородной среды с составной частицей.

Распределение температуры в шаровом слое матрицы, окружающем фуллерен, описывает функция, аналогичная соотношению (2) и содержащая два неизвестных коэффициента A_m и B_m :

$$T_m(r, \theta) = A_m r \cos\theta + \left(\frac{B_m}{r^2}\right)\cos\theta, \quad R_0 \leq r \leq R, \quad 0 \leq \theta \leq \pi. \quad (3)$$

В предположении идеального теплового контакта однородной среды и составной частицы из условий равенства температур и плотности тепловых потоков на сферической поверхности при $r = R$ получим с учетом соотношений (2) и (3) два равенства:

$$G + \frac{B}{R^3} = A_m + \frac{B_m}{R^3} \quad \text{и} \quad \lambda \left(G - \frac{2B}{R^3} \right) = \lambda_m \left(A_m - \frac{2B_m}{R^3} \right). \quad (4)$$

На поверхности радиусом R_0 шаровой слой матрицы контактирует со сферической оболочкой, соответствующей фуллерену. Если считать и на этой поверхности тепловой контакт идеальным, то распределение температуры $T_0(\theta)$ в оболочке будет описывать соотношение (3) при $r = R$, а из условия теплового баланса в оболочке следует уравнение:

$$\lambda_0 d \left(2\pi R_0 (\sin\theta) h \frac{dT_0(\theta)}{R_0 d\theta} \right) + \lambda \left. \frac{\partial T_m(r, \theta)}{\partial r} \right|_{r=R_0} 2\pi R_0 (\sin\theta) R_0 d\theta = 0.$$

Подставляя в это уравнение соотношение (3), получаем:

$$-\frac{2\lambda_0 h}{\lambda_m R_0} (A_m + B_m / R_0^3) + A_m - 2(B_m / R_0^3) = 0,$$

или $B_m / (R_0^3) = A_m(1 - 2\beta) / (2 + 2\beta)$, где $\beta = \lambda_0 / \lambda_m h / R_0$. Используя равенства (4), находим:

$$A_m = \frac{3G\tilde{\lambda}(1+\beta)}{(1+\beta)(2\tilde{\lambda}+1)+(1-2\beta)(\tilde{\lambda}-1)(R_0/R)^3},$$

$$\frac{B}{GR^3} = \frac{2(1+\beta)(\tilde{\lambda}-1)+(1-2\beta)(\tilde{\lambda}+2)(R_0/R)^3}{(1+\beta)(2\tilde{\lambda}+1)+(1-2\beta)(\tilde{\lambda}-1)(R_0/R)^3},$$

где $\tilde{\lambda} = \lambda / \lambda_m$.

Замена составной шаровой частицы равновеликим шаром радиусом R с искомым коэффициентом теплопроводности λ приведет к исчезновению возмущения температурного поля в окружающем ее однородном материале. Тогда в правой части соотношения (2) второе слагаемое станет равным нулю, т.е. $B = 0$. Из этого условия получим:

$$\tilde{\lambda} = \frac{2+2\beta-2(1-2\beta)(R_0/R)^3}{2+2\beta+(1-2\beta)(R_0/R)^3}. \quad (5)$$

Отношение $(R_0/R)^3$ можно трактовать как объемную концентрацию C_V фуллеренов в композите и формулу (5) представить в виде:

$$\tilde{\lambda} = \frac{2+2\beta-2(1-2\beta)C_V}{2+2\beta+(1-2\beta)C_V}. \quad (6)$$

Возможен иной подход к получению зависимости величины $\tilde{\lambda}$ от C_V и параметра β при условии $C_V < < 1$, используя более простую двухфазную модель композита. В этом случае достаточно рассмотреть тепловое взаимодействие сферической оболочки радиусом R_0 и толщиной h , моделирующей свойства фуллерена, с изотропной однородной средой, заполняющей неограниченную область и соответствующей материалу матрицы с коэффициентом теплопроводности λ_m . Пусть по-прежнему на значительном расстоянии r от центра оболочки, в котором помещено начало сферической системы координат, распределение температуры в этой среде описывает ту же функция $T_\infty(r, \theta) = Gr \cos \theta$. Тогда с учетом возмущения температурного поля в матрице, вызванного наличием включения в виде сферической оболочки, вместо соотношения (3) получим:

$$T_m(r, \theta) = Gr \cos \theta + \left(\frac{B_m^\circ}{r^2} \right) \cos \theta, \quad r \geq R_0, \quad 0 \leq \theta \leq \pi. \quad (7)$$

В предположении идеального теплового контакта сферической оболочки и окружающей ее матрицы из условия теплового баланса, аналогичного использованному выше, получим $B_m^\circ / R_0^3 = G(1-2\beta) / (2+2\beta)$.

Пусть n одинаковых сферических оболочек радиусом R_0 находятся в объеме, ограниченном сферической поверхностью радиусом $R_1 \gg R_0$. Объемную концентрацию этих оболочек в таком объеме можно определить равенством $C_V = n(R_0/R_1)^3$. Каждая из оболочек на значительном расстоянии $r \gg R_1$ от своего центра вызывает, согласно формуле (7), возмущение температурного поля в матрице, равное:

$$\frac{B_m^\circ}{r^2} \cos \theta = \frac{GR_0^3 \cos \theta}{r^2} \frac{1-2\beta}{2+2\beta},$$

а суммарное возмущение, вызванное n оболочками, можно оценить величиной:

$$\Delta T_m = \frac{nGR_0^3 \cos\theta}{r^2} \frac{1-2\beta}{2+2\beta}. \quad (8)$$

Если считать шаровой объем с n включениями в виде рассматриваемых оболочек представительным элементом композита, то этот элемент с искомым значением λ эффективного коэффициента теплопроводности создаст на том же значительном расстоянии $r \gg R_1$ возмущение температурного поля в матрице, равное $\Delta T_m^* = (B_m^* / r^2) \cos\theta$. Для нахождения коэффициента B^* рассмотрим теплое взаимодействие матрицы с однородным шаровым включением радиусом R_1 , в которой распределение температуры, удовлетворяющее уравнению (1), примет вид, аналогичный формуле (6):

$$T_m^*(r, \theta) = Gr \cos\theta + \left(\frac{B_m^*}{r^2} \right) \cos\theta, \quad r \geq R_1, \quad 0 \leq \theta \leq \pi. \quad (9)$$

При этом температурное поле в шаровом включении, также удовлетворяющее уравнению (1), будет:

$$T_1(r, \theta) = A_1 r \cos\theta. \quad (10)$$

Используя соотношения (9) и (10), из условия идеального теплового контакта матрицы и шарового включения на сферической поверхности радиусом R_1 получаем:

$$GR_1 + \frac{B_m^*}{R_1^2} = A_1 R_1 \quad \theta \quad \lambda_m \left(G - \frac{2B_m^*}{R_1^3} \right) = \lambda A_1.$$

Отсюда, исключая сначала коэффициент A_1 , затем можно найти $B_m^* = G R_1^3 (1 - \tilde{\lambda}) / (2 + \tilde{\lambda})$. Таким образом, возмущение температурного поля в матрице, вызванное однородным шаровым включением, будет:

$$\Delta T_m^* = \frac{GR_1^3 \cos\theta}{r^2} \frac{1 - \tilde{\lambda}}{2 + \tilde{\lambda}}. \quad (11)$$

Из условия равенства возмущений температурного поля, вызванных n включениями сферических оболочек и отдельно взятым однородным шаровым включением в виде представительного элемента композита, т.е. из равенства правых частей соотношений (8) и (11) следует $n(R_0 / R_1)^3 (1 - 2\beta) / (1 + 2\beta) = (1 - \tilde{\lambda}) / (2 + \tilde{\lambda})$. Отсюда для отношения $\tilde{\lambda} = \lambda / \lambda_m$ получим формулу, совпадающую с равенством (6). Совпадение результатов, полученных на основе различных подходов, использующих представление композита в виде трехфазной и двухфазной моделей, служит косвенным подтверждением достоверности этих результатов.

Отметим, что формула (6) при $C_V = 0$, что соответствует отсутствию включений в виде сферических оболочек, приводит к тривиальному результату $\tilde{\lambda} = 1$ т.е. к совпадению коэффициентов теплопроводности композита и матрицы. При $\beta = 0$ получаем формулу $\tilde{\lambda} = 1 - 3C_V / (2 + C_V)$, применимую к материалу с коэффициентом теплопроводности λ_m , содержащему поры с концентрацией C_V . В случае сферических оболочек из абсолютно теплопроводного материала ($\lambda_0 \rightarrow \infty, \beta \rightarrow \infty$) из формулы (6) имеем $\tilde{\lambda} = (1 + 2C_V) / (1 - C_V)$. Особенность формулы (6) состоит в том, что при $\beta = 1/2$ рассматриваемая сферическая оболочка эквивалентна включению в виде

сплошного шара из материала матрицы, поскольку при этом значении параметра β величина $\tilde{\lambda} \equiv 1$ и не зависит от объемной концентрации C_v включений. К такому же результату при $\tilde{\lambda} = \lambda_0 / \lambda_m = 1$ приводит формула:

$$\tilde{\lambda} = \frac{2 + \bar{\lambda} - 2(1 - \bar{\lambda})C_v}{2 + \bar{\lambda} + (1 - \bar{\lambda})C_v}, \quad (12)$$

полученная для эффективного коэффициента теплопроводности композита с включениями в виде сплошных шаров [6]. Формулы (6) и (12) идентичны при условии $2\beta = \bar{\lambda}$, что позволяет для величины $\tilde{\lambda}$ получить двусторонние оценки, построенные на основе двойственной вариационной формулировки стационарной задачи теплопроводности в неоднородном твердом теле [7]. При этом верхней оценке соответствует допустимое для одного из функционалов, входящих в эту формулировку, линейное распределение температуры при $G = \text{const}$, а для альтернативного ему функционала – однородное векторное поле плотности теплового потока.

3. Результаты расчетов

На рис. 1 при различных значениях параметра β приведены графики зависимостей от C_v верхней $\tilde{\lambda}_+ = 1 - C_v + 2\beta C_v$ (штрихпунктирные линии) и нижней $\tilde{\lambda}_- = 1 / (1 - C_v + C_v / (2\beta))$ (штриховые линии) оценок отношения $\tilde{\lambda} = \lambda / \lambda_m$. Сплошными линиями представлены графики зависимостей $\tilde{\lambda}$ от C_v , построенные по формуле (6). При малом отличии значения β от 1/2 разность $\tilde{\lambda}_+ - \tilde{\lambda}_-$ сравнительно мала и формула (6) достаточно хорошо описывает зависимость $\tilde{\lambda}$ от C_v во всем промежутке изменения объемной концентрации включений. Однако по мере отклонения значения β от 1/2 несмотря на совпадение оценок при $C_v = 0$ и $C_v = 1$ разность $\tilde{\lambda}_+ - \tilde{\lambda}_-$ для промежуточных значений C_v становится значительной (рис. 2). Причина этого состоит в использовании достаточно простых допустимых распределений температуры и плотности теплового потока при вычислении функционалов, входящих в двойственную вариационную формулировку задачи теплопроводности [7].

Следует отметить, что применительно к композиту, модифицированному фуллеренами, которые представлены в использованных выше моделях композита сферической оболочкой с фиксированным значением R_0 радиуса внешней поверхности, реально достижимое значение $C_v < 1$. Даже в случае предельно плотной упаковки таких оболочек, допускающей непосредственный контакт между ними, $C_v^* = \pi / (3\sqrt{2}) \approx 0,7405$ [8]. При такой упаковке оболочки одинакового радиуса возникают пустоты двух видов: тетраэдрические, каждая из которых окружена четырьмя оболочками с центрами в вершинах правильного тетраэдра с длиной ребра $2R_0$, и октаэдрические, каждая из которых окружена шестью оболочками с центрами в вершинах октаэдра с той же длиной ребра. В этих пустотах уже не удается поместить оболочку радиусом R_0 и применительно к композиту они могут быть заполнены лишь материалом матрицы. Таким образом, в случае модификации композита фуллеренами одного типа с фиксированным условным радиусом R_0 внешней поверхности рассмотренные выше модели сохраняют смысл лишь при условии $C_v \leq C_v^*$.

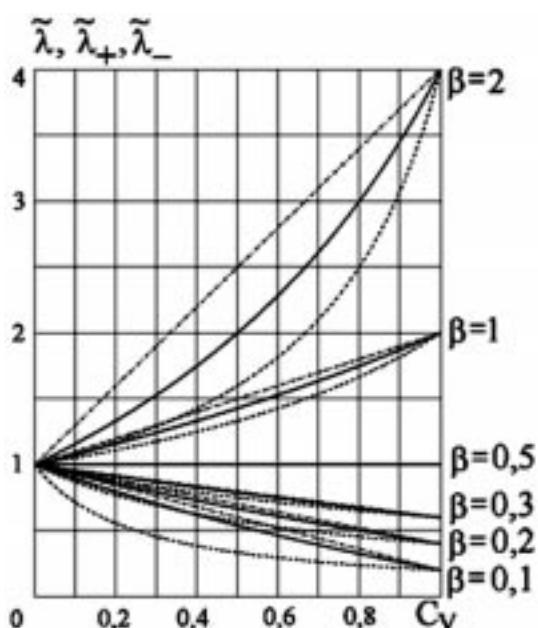


Рис. 1. Зависимости от верхней $\tilde{\lambda}_+$ (штрихпунктирные линии) и нижней $\tilde{\lambda}_-$ (штриховые линии) оценок отношения $\tilde{\lambda}$ при различных значениях параметра $\beta \leq 2$ от объёмной концентрации фуллерена

Fig. 1. Dependences of the upper, $\tilde{\lambda}_+$ (dash-dot line), and lower, $\tilde{\lambda}_-$ (dashed line), estimates of values $\tilde{\lambda}$ for different values of parameter $\beta \leq 2$ on the volume concentration of fullerene

4. Заключение

Представлены полученные путем математического моделирования результаты количественного анализа построенных математических моделей, позволяющих получить оценки эффективного коэффициента теплопроводности композита, модифицированного фуллеренами.

Работа выполнена по гранту НШ-255.2012.8 программы Президента РФ поддержки ведущих научных школ.

Библиографический список

1. Кац Е.А. *Фуллерены, углеродные нанотрубки и нанокластеры. Родословная форм и идей.* М.: Изд-во ЛКИ, 2008, 296 с.
2. Поздняков В.А. *Физическое материаловедение наноструктурных материалов.* М.: МГИУ, 2007. 424 с.
3. Головин Н.Н., Зарубин В.С., Кувыркин Г.Н., Оценка эффективных характеристик материалов, модифицированных фуллереном, *Композиты и наноструктуры*, 2011, № 4, С. 21-31.
4. А.С. Фиалков, А.И. Бавер, Н.М. Сидоров и др., Пирографит: получение, структура, свойства, *Успехи химии*, 1965, Т. 34, № 1, С. 132-153.

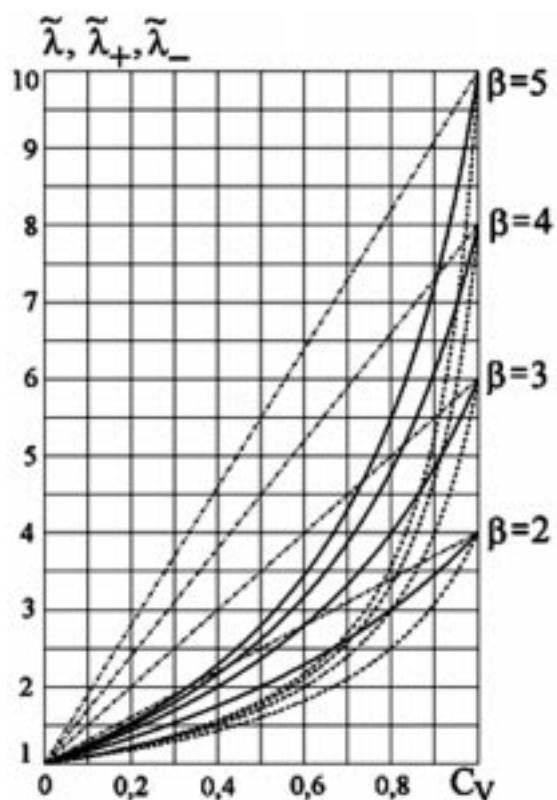


Рис. 2. Зависимости от верхней $\tilde{\lambda}_+$ (штрихпунктирные линии) и нижней $\tilde{\lambda}_-$ (штриховые линии) оценок отношения $\tilde{\lambda}$ при различных значениях параметра $\beta \geq 2$ от объёмной концентрации фуллерена

Fig. 2. Dependences of the upper, $\tilde{\lambda}_+$ (dash-dot line), and lower, $\tilde{\lambda}_-$ (dashed line), estimates of values for different values of parameter $\beta \geq 2$ on the volume concentration of fullerene.

5. Елецкий А.В., Смирнов Б.М., Фуллерены, УФН, 1993, Т. **163**, № 2, с. 33-60.
6. Карслу Г., Егер Д., Теплопроводность твердых тел, пер. с англ., М.: Наука, 1964. 488 с.
7. Зарубин В.С., Кувыркин Г.Н., Математические модели механики и электродинамики сплошной среды, М.: Изд-во МГТУ им. Н.Э. Баумана, 2008. 512 с.
8. Шаскольская М.П. Кристаллография, М.: Высшая школа, 1976, 392 с.

Сведения об авторах

Головин Николай Николаевич, канд. техн. наук, ст. научн. сотр., начальник отдела ОАО «Корпорация МИТ», nika65@mail.ru.

Зарубин Владимир Степанович, д-р техн. наук, профессор кафедры «Прикладная математика» МГТУ им. Н.Э. Баумана, fn2@bmstu.ru.

Кувыркин Георгий Николаевич, д-р техн. наук, проф., заведующий кафедрой «Прикладная математика» МГТУ им. Н.Э. Баумана, fn2@bmstu.ru.

ИДЕНТИФИКАЦИЯ ОПАСНЫХ ДЕФЕКТОВ В УГЛЕРОДНЫХ ВОЛОКНАХ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ СТАТИСТИКИ РЕДКИХ СОБЫТИЙ¹

(поступила в редакцию – 17.09.2012, принята к печати – 30.11.2012)

**В.Д.Борман¹, В.Я.Варшавский², А.Л.Кванин¹, Ю.Ю.Лебединский¹, М.А.Пушкин¹,
В.Н.Тронин¹, И.В.Тронин¹, В.И.Троян¹**

¹*Национальный исследовательский ядерный университет «МИФИ», Москва,*

²*НПК «Химпроминжиниринг», Москва*

Углеродные волокна (УВ) обладают высокой прочностью, высоким модулем упругости и используются в качестве армирующего наполнителя в современных композиционных материалах. Прочность УВ определяется их структурой и лимитируется дефектностью структуры. В настоящей работе разработана, основанная на анализе устойчивых распределений методика, позволяющая оценить влияние различных дефектов структуры на прочность волокон, а так же позволяющая устанавливать влияние механических свойств волокон на одних стадиях передела на механические свойства волокон на последующих стадиях.

Ключевые слова: углеродное волокно, полиакрилонитрил, корреляционный анализ, прочность волокон, дефектность волокон, устойчивые распределения.

CARBON FIBER DANGEROUS DEFECTS IDENTIFICATION USING STATISTICS OF RARE EVENTS²

**V.D.Borman¹, V.Ya.Varshavskiy², A.L.Kvanin¹, Yu.Yu.Lebedinskii¹, M.A.Pushkin¹, V.N.Tronin¹,
I.V.Tronin¹, V.I.Troyan¹**

¹*National research nuclear university «MEPhI»,*

²*NPK «Khimpromengineering»*

Carbon fibers have high strength and high elastic modulus and are being used as reinforcement in modern composite materials. Strength of carbon fibers is determined by their microstructure and is limited by defectiveness. An analysis of stable distributions yields a method of the evaluation of an effect of various structural defects on the strength of the fibers. This method allows also assessing the effect of mechanical properties at various stages of conversion on the mechanical properties at later stages.

Key words: carbon fiber, polyacrylonitrile, correlation analysis, fiber strength, fiber defects, stable distributions

1. Введение

Благодаря уникальным физико-механическим свойствам углеродные волокна находят широкое применение в современной технике в качестве армирующего наполнителя в композиционных материалах. Характерными особенностями УВ являются высокая прочность и высокий модуль упругости. В то время как модуль упругости углеродных волокон определяется степенью прибли-

¹*Работа доложена на Российско-Французском симпозиуме по композиционным материалам, Санкт-Петербург, 10-13 июля 2012 г.*

²*The paper was presented at Russian-French Symposium on Composite Materials Saint-Petersburg, July 10-13 2012*

жения их структуры к структуре монокристаллического графита, их прочность определяются структурой волокон и ее дефектностью. Наличие дефектов в волокне приводит не только к снижению его прочности, но и к возникновению значительного разброса прочностных характеристик [1].

Наличие зависимости прочности элементарных волокон и разброса прочности от базы испытаний указывает на то, что в волокне присутствуют так называемые дефекты, опасные в прочностном отношении. Линейная концентрация опасных дефектов может быть относительно невелика, но они оказывают определяющее влияние на прочностные характеристики волокна.

Возможность идентификации опасных дефектов и оценки их влияния на прочностные свойства волокон представляет большой практический интерес, однако решение этой задачи требует применения новых подходов. Дело в том, что при испытании одного элементарного волокна имеет место лишь одно событие разрушения. Причиной разрушения является один наиболее опасный дефект на всей длине испытываемого волокна. Поэтому статистически влияние редких опасных дефектов на показатели волокна не может быть учтено при стандартной обработке статистических данных, построенной на гауссовой статистике, требующей большого числа событий.

Для описания влияния дефектов на прочность волокон может быть использована гипотеза «слабого звена», в которой предполагается, что разрушение тела происходит тогда, когда разрушается самый слабый его элемент. В случае с волокном это означает, что разрушение волокна произойдет тогда, когда разрушится участок, содержащий самый опасный в прочностном отношении дефект. На основании этой гипотезы было получено так называемое распределение Вейбулла [2]. Это эмпирическое распределение позволяет при определенных условиях оценить зависимость прочности образца от базы испытаний. В практическом плане оно представляет определенный интерес, особенно для массивных тел, но в случае с волокнами распределение Вейбулла справедливо лишь для отдельных частных случаев [3-5]. Возникает вопрос, каким образом можно оценивать влияния дефектности на прочность волокон в общем случае?

Целью настоящей работы является разработка метода идентификации опасных в прочностном отношении дефектов. Пусть имеются статистические данные о распределении волокон по прочности в пучке, и имеются статистические данные о распределении тех или иных видов неоднородностей по длине волокна. Предложенный в настоящей работе метод позволяет произвести оценку влияния данного вида неоднородностей на прочность волокон. По причинам, изложенными выше, в качестве инструмента для анализа влияния неоднородностей на прочность волокон предложено проводить корреляционный анализ с использованием статистики редких событий, основанный на анализе устойчивых распределений или, как их ещё называют в русскоязычной литературе – распределений Леви.

Разработанный подход позволяет проводить корреляционный анализ не только между прочностью и дефектностью волокон, но и исследовать межстадийные корреляции механических характеристик, например, как прочность на одних технологических стадиях передела влияет на прочность на последующих стадиях. Подобный анализ позволяет выделить такие стадии передела, на которых вариации параметров волокон оказывают наиболее сильное влияние на характеристики готового волокна. Отработка предлагаемой методики проводилась именно на межстадийных корреляциях.

2. Материалы и методы исследования.

Был проведен корреляционный анализ прочности волокон ПАН-прекурсора производства ООО «СНВ» и углеродных волокон марки УКН на их основе производства ООО «Аргон». Данные по

прочности волокон получены в лаборатории ООО «Аргон» путем испытания на растяжение элементарных волокон на базах 5, 10 и 20 мм.

Исследование дефектности волокон проводилось при помощи растрового электронного микроскопа DSM-960 Optron. Производилась последовательная съемка поверхности пяти фрагментов единичных волокон длиной по 5 мм с шагом 100 мкм. В результате обработки 250 микрофотографий были получены данные по дефектности на базе 25 мм вдоль одного элементарного волокна. Таким образом, исследование дефектности проводилось на базе, перекрывающей базу, на которой проводились механические испытания.

В работе представлены результаты корреляционного анализа прочности готового ПАН-прекурсора и готового углеродного волокна, а также результаты исследования корреляции дефектности и прочности для волокон ПАН-прекурсора на одной из первых стадий формования до прохождения ориентационной вытяжки. Эта стадия была выбрана в связи с тем, что полученные на ней корреляционные зависимости прочности и дефектности представляются наиболее наглядными.

Обработка данных и дальнейшие вычисления выполнялись в программной среде Maple, версия 11.0. Методика обработки реализована в виде набора подпрограмм, собранных в пользовательскую библиотеку.

3. Результаты

Все наблюдаемые на поверхности волокон неоднородности были разделены на 5 классов. Описание наблюдаемых поверхностных неоднородностей дано в табл. 1, их внешний вид представлен на рис. 1.

Таблица 1
Обозначения и описания наблюдаемых на поверхности УВ неоднородностей

Обозн.	Расшифровка	Описание неоднородности
Н	Нарост	Объемный объект на поверхности, обладающий размером по трем координатам более 1 мкм. Может иметь вытянутую форму.
Ш	Шероховатая поверхность	Участок поверхности волокна, отличающийся характером шероховатости от остальной поверхности.
Т	Точка	Микродефект на поверхности волокна размером менее 0,5 мкм. Как правило представляет собой объемную частичку загрязнения.
НТ	Нить	Сильно вытянутая поверхностная неоднородность в длину более 1 мкм.
Б	Бляшка	Плоский контрастный объект размером более 1 мкм в плоскости, предположительно пятно загрязнения.

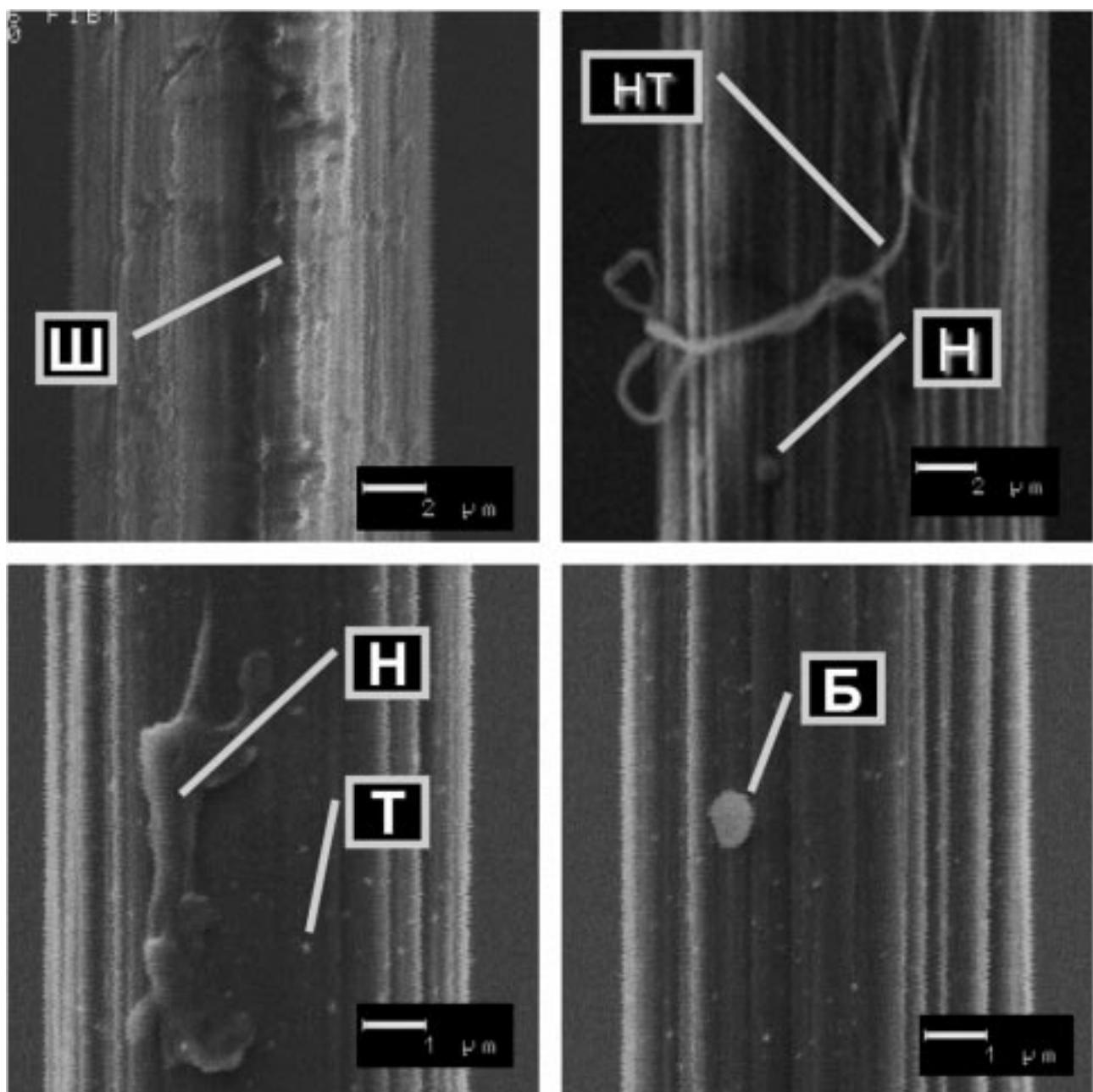


Рис. 1. Внешний вид наблюдаемых на поверхности УВ неоднородностей с обозначениями согласно табл. 1

Carbon fiber surface inhomogeneities observed in SEM with indication according to table. 1

Для анализа дефектности и анализа корреляций между дефектностью и прочностью углеродных волокон предлагается использовать математическую обработку статистических данных с использованием статистики редких событий и устойчивых распределений.

В качестве входных параметров, как было сказано выше, использованы полученные данные по прочности на выборке из ста элементарных волокон на базах 5, 10 и 20 мм и данные по концентрации различных неоднородностей на базе 25 мм. Для анализа корреляции двух наборов данных

необходимо вычислить парную корреляционную функцию, определяемую соотношением

$$g_2(x_1, x_2) = f_2(x_1, x_2) - f_1(x_1)f_1(x_2), \quad (1)$$

где f_2 – парная функция распределения наборов x_1, x_2 , f_1 – функция распределения каждого из наборов в отдельности. В случае, если наборы данных x_1, x_2 подчиняются статистике Леви, функции распределения f_1 есть распределение Леви, а парная функция распределения f_2 представляет собой двумерное распределение Леви.

Подробное описание математической части приведено в Приложении, здесь же рассмотрим полученный результат.

На рис. 2 представлены корреляционные функции, демонстрирующие влияние прочности ПАН волокна на прочность углеродного волокна на его основе.

Наиболее наглядным образом выглядит корреляционная функция для базы испытания 10 мм; рассмотрим его более подробно. Как видно из рисунка, увеличение числа ПАН волокон с низкой прочностью увеличивает вероятность появления готового УВ с низкой прочностью (коррелятор положительный в левом нижнем углу графика), в то же время уменьшается вероятность появления УВ с высокой прочностью (коррелятор отрицательный в левом верхнем углу графика). Аналогично, увеличение числа ПАН волокон с высокой прочностью увеличивает вероятность появления углеродных волокон с

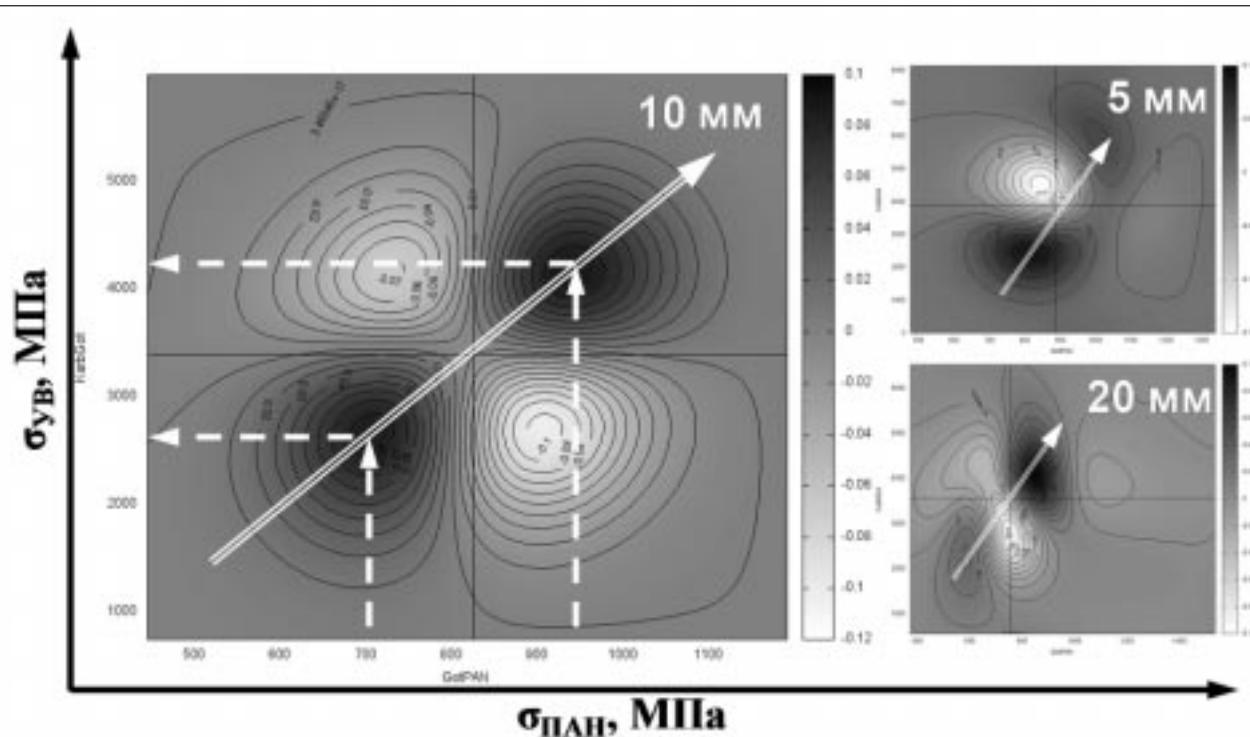


Рис. 2. Корреляционные функции, показывающие влияние прочности волокон ПАН прекурсора на прочность готовых углеродных волокон, для различных базовых длин измерения прочности

Correlation functions showing an influence of PAN precursor fibers strength on the final carbon fibers strength measured on different gauge length

высокой прочностью (положительный коррелятор в правом верхнем углу графика) и уменьшает вероятность появления углеродных волокон с низкой прочностью (отрицательный коррелятор в правом нижнем углу графика). В таком случае говорят, что имеет место прямая корреляционная зависимость. На рис. 2 видно, что линия, проведенная между двумя максимумами корреляционной функции, устанавливает прямую зависимость прочности волокон ПАН-прекурсора и прочности УВ.

Рассмотрим теперь корреляционные функции, устанавливающие влияние поверхностных неоднородностей различного вида на прочность волокна (рис. 3).

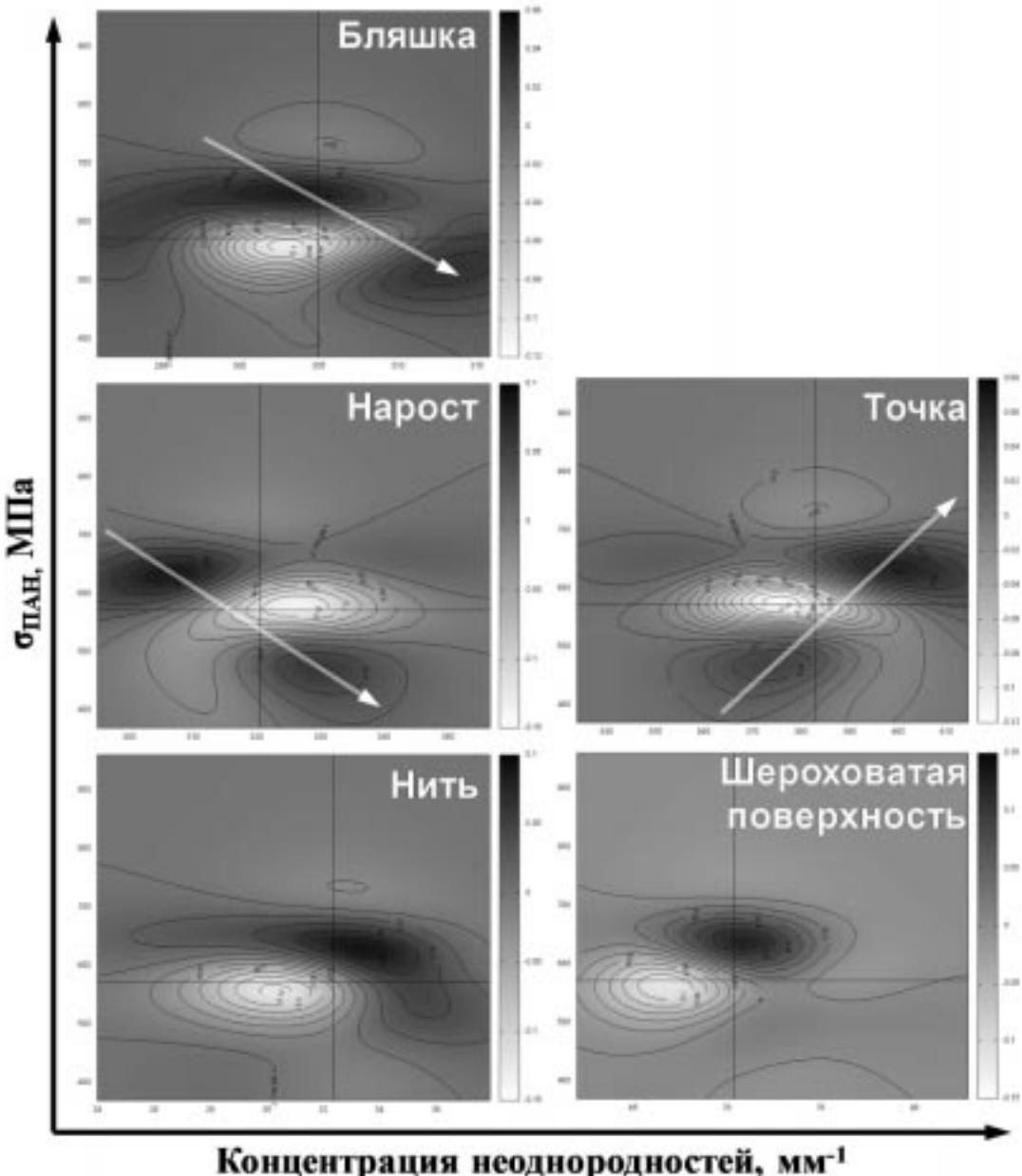


Рис. 3. Корреляционные функции, показывающие влияние различных видов неоднородностей на прочность волокон.

Correlation functions showing the influence of inhomogeneities of different types on the fibers strength.

Применяя описанный выше метод анализа, можно увидеть, что прочность волокон имеет обратную корреляционную зависимость от линейной концентрации поверхностных неоднородностей размером более 1 мкм («нарост» и «бляшка»). Это означает, что крупные поверхностные объекты, по всей видимости, являются концентраторами напряжений, увеличение их количества приводит к снижению прочности волокна. Следовательно, такие объекты можно отнести к опасным дефектам.

В то же время прочность волокон имеет прямую корреляционную зависимость от линейной концентрации мелких поверхностных неоднородностей типа «точка». Это не означает, что «точки» сами по себе делают волокно прочнее. Скорее всего, полученная зависимость означает, что неоднородности типа «точка» являются индикаторами неких внутренних процессов, происходящих в ПАН волокне на данной стадии формования и способствующих повышению прочности волокна.

С поверхностными неоднородностями типа «нить» и «шероховатая поверхность» прочность волокон не имеет ярко выраженной корреляционной зависимости. По всей видимости, данные виды неоднородностей также нельзя отнести к опасным дефектам.

4. Выводы

Предложена методика корреляционного анализа с использованием статистики редких событий, позволяющая оценивать влияние неоднородностей различного вида на прочность углеродных волокон.

В работе описан подход, позволяющий по конечному набору экспериментальных данных (например, прочности элементарных волокон) методом максимального правдоподобия вычислить параметры устойчивого распределения, а также построить парное устойчивое распределение и корреляционную функцию двух наборов экспериментально установленных параметров.

Предложенная методика анализа может применяться для выявления дефектов, критическим образом влияющих на механические свойства углеродных и иных волокон. Также методика позволяет путем межстадийного корреляционного анализа выделить этапы передела ПАН-прекурсора в углеродное волокно, оказывающие наибольшее влияние на механические свойства готового УВ. Эта информация может позволить скорректировать технологические параметры при получении УВ для улучшения его качества.

Библиографический список

1. **Варшавский, В. Я.** Углеродные волокна. Москва: Варшавский, 2007.
2. **Работнов, Ю. Н.** Механика деформируемого твердого тела. Москва: Наука, 1988.
3. **Danzer, Robert.** Some notes on the correlation between fracture and defect statistics: Are Weibull statistics valid for very small specimens? *Journal of the European Ceramic Society*, 2006, Т. **26**, pp. 3043–3049.
4. **Mileiko S.T.** Metal and Ceramic Based Composites, Elsevier, 1997, pp 37-49
5. **Peterlik, H., Loidl, D.** Bimodal strength distributions and flaw populations of ceramics and fibres, *Engineering Fracture Mechanics*, 2001 r., Т. **68**, pp. 253-261.
6. **Золотарев, В. М.** Одномерные устойчивые распределения. Москва : Наука, 1983.
7. **Abdul-Hamid, H., Nolan, J. P.** Multivariate Stable Densities as Functions of One Dimensional Projections, *Journal of Multivariate Analysis*, 1998 r., Т. **67**, pp. 80-89.
8. **Nolan, J. P. и Rajput, B.** Calculation of multidimensional stable densities. *Communications in Statistics - Simulation and Computation*. 1995 r., Т. **24**, pp. 551-566.
9. **Samorodnitsky, G., Taqqu, M.** Stable Non Gaussian Random processes. New York : Chapman&Hall, 1994.

Приложение

Имея два конечных набора экспериментальных данных, x_1 и x_2 , для построения корреляционной функции вида (1) необходимо получить вид парной функции распределения $f_2(x_1, x_2)$ и функций распределения f_1 для каждого из наборов параметров x_1 и x_2 . Вычисление функции распределения в общем случае является трудновыполнимой задачей. Однако известно [6], что функцию распределения величины ξ можно вычислить (с точностью до нормировочной постоянной) по формуле:

$$f(\xi) = \int_{-\infty}^{+\infty} \Psi(k) \exp(ik\xi) dk, \quad (2)$$

где

$$\Psi(k) = \exp\left[i\gamma k - c|k|^\mu \left(1 + i\beta|k|^{\mu-1} \operatorname{tg}\left(\frac{\pi\mu}{2}\right)\right)\right]. \quad (3)$$

Фурье-образ функции распределения, а четыре параметра $-\infty < \gamma < \infty$, $0 \leq c$, $0 < \mu \leq 2$, $\mu \neq 1$, $-1 \leq \beta \leq 1$ являются ее параметрами. Параметр μ в некоторых источниках называется показателем Леви и отвечает за общий вид функции распределения, γ отвечает за положение максимума распределения, c определяет ширину распределения, а β – степень асимметрии. Легко показать, что распределение (2) в предельном случае $\mu = 2$ переходит в распределение Гаусса. Действительно, при $\mu = 2$ третье слагаемое в (2) обращается в нуль и для Фурье-образа получим:

$$\Psi(k) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}} \exp\left(i\gamma k - c|k|^2\right), \quad (4)$$

что является Фурье-образом распределения Гаусса с полушириной $\sigma = \sqrt{c}/2$ и положением максимума $\xi = \gamma$.

Вычислить интеграл (2) аналитически в общем случае невозможно. В случае же численного интегрирования необходимо вычислить параметры распределения γ , c и β , а также показатель Леви μ . Таким образом, при обработке статистики необходимо вначале по имеющимся данным вычислить указанные выше параметры.

Однако при обработке данных не всегда необходимо знать аналитический вид распределения, а вполне достаточно иметь возможность его численного вычисления. В этом случае необходимо найти параметры распределения по имеющемуся набору обрабатываемых экспериментальных данных.

Задача определения параметров распределения является весьма нетривиальной и в общем случае не решена. Существует несколько методов оценки параметров устойчивых распределений. Наиболее надежным в настоящее время является метод максимального правдоподобия, основанный на поиске максимума логарифмической функции правдоподобия [7,8]:

$$L(x, \theta) = \sum_{i=1}^n \ln f(x_i, \theta) \quad (5)$$

в пространстве параметров θ функции распределения $f(x, \theta)$. Ввиду невозможности вычисления аналитического вида функции распределения (2), поиск максимума функции (5) проводится только численно.

Для вычисления корреляционной функции (1) необходимо найти вид парной функции распределения Леви f_2 . Характеристическая функция двумерного распределения Леви имеет вид:

$$\Phi_x(\vec{k}) = \exp(-I_x(\vec{k}) + i\langle \vec{\gamma}_0, \vec{k} \rangle), \quad (6)$$

где скобками $\langle \rangle$ обозначено скалярное произведение векторов, \vec{k} – вектор в двумерном Фурье-пространстве, $\vec{\gamma}_0$ – вектор, определяющий положение максимума функции распределения в пространстве переменных x_1, x_2 , а функция $I_x(\vec{k})$ определяется соотношением:

$$I_x(\vec{k}) = \int_{S_2} \psi_\alpha(\langle \vec{k}, \vec{s} \rangle) \Gamma(d\vec{s}). \quad (7)$$

Здесь векторы \vec{s} представляют собой векторы на окружности S_2 , Γ называется спектральной мерой (определенной на окружности S_2), а функция ψ_α имеет вид:

$$\psi_\alpha(u) = |u|^\alpha \left(1 - i \cdot \text{sign}(u) \tan \frac{\pi \alpha}{2} \right), \quad \alpha \neq 1. \quad (8)$$

Показатель α называется показателем Леви двумерного распределения.

Из формул (6) – (8) видно, что, в отличие от одномерного распределения Леви, имеющего четыре параметра, двумерное распределение Леви имеет в общем случае бесконечное число параметров, определяемых спектральной мерой Γ . Тогда для вычисления двумерного распределения Леви необходимо знать вид непрерывной, определенной на окружности, функции Γ . В работах [7,8] был предложен подход, позволяющий перейти от непрерывного представления спектральной меры к ее дискретному аналогу на окружности S_2 :

$$\Gamma = \sum_{j=1}^n \gamma_j \delta(\vec{s}_j), \quad (9)$$

где \vec{s}_j – дискретный набор векторов на окружности S_2 , γ_j – вес каждого вектора \vec{s}_j , δ – дельта-функция Дирака.

Подставляя (9) в (7), получим:

$$I_x(\vec{k}) = \sum_{j=1}^n \gamma_j \psi_\alpha(\langle \vec{k}, \vec{s}_j \rangle). \quad (10)$$

Такой подход позволяет перейти от непрерывного представления спектральной меры к дискретному, что, в свою очередь, дает возможность восстановления спектральной меры по конечно-му набору измеренных значений.

Для восстановления спектральной меры был использован подход эмпирических характеристических функций (ЭХФ), описанный в работах [8,9]. Этот подход позволяет получить достоверную оценку спектральной меры и показателя Леви по конечно-му набору реальных измерений и не требует для своей реализации большого машинного времени. При проведении оценки спектральной меры необходимо задать дискретный набор векторов \vec{s}_j на сфере S_2 , причем использованный метод ЭХФ накладывает ограничение на этот набор: векторы \vec{s}_j должны быть распределены по сфере однородно. При проведении анализа существенное влияние может оказывать объем набора векторов \vec{s}_j , на котором производится оценка спектральной меры. Расчеты показали, что набора из 40 векторов оказывается достаточно для проведения оценки спектральной меры и дальнейшее увеличение числа векторов \vec{s}_j приводит к росту машинного времени, требуемого для оценки, но не приводит к изменению конечного результата.

Итак, предложенная методика вычисления парной корреляционной функции (1) заключается в следующем. Для двух наборов данных x_1, x_2 вычисляются функции распределения f_i , оценка параметров которых проводится по методу максимального правдоподобия. Далее с помощью метода ЭХФ проводилась оценка спектральной меры и показателя Леви двумерного распределения, вычислялось двумерное распределение и с помощью соотношения (1) строилась корреляционная функция.

Сведения об авторах

В.Д.Борман: дф-мн, проф., зав. кафедрой Молекулярной физики Национального исследовательского ядерного университета «МИФИ», Москва, Россия, 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@composit.su, тел +7(495) 787 88 28;

А.Л.Кванин: ассистент кафедры Молекулярной физики Национального исследовательского ядерного университета «МИФИ», Москва, Россия, 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, YYLebedinskij@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;

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

И.В.Тронин: кф-мн, доцент кафедры Молекулярной физики Национального исследовательского ядерного университета «МИФИ», Москва, Россия, IVTronin@mephi.ru, тел +7(495) 788 56 99 доб. 9850;

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

662.749.38:677.014

**СИНТЕЗ ВОЛОКНООБРАЗУЮЩЕГО НЕФТИАНОГО ПЕКА
НА ОСНОВЕ ТЯЖЕЛОЙ СМОЛЫ ПИРОЛИЗА ДЛЯ ПОЛУЧЕНИЯ
УГЛЕРОДНОГО ВОЛОКНА¹**

(Получено редакцией 14.09.2012г., принято к печати - 15.12.2012г.)

**О.Н.Абрамов, П.А.Стороженко, Д.В.Сидоров,
Т.Л.Мовчан, А.В.Орешина**

*ГНЦ РФ Федеральное государственное унитарное предприятие
«Государственный научно-исследовательский институт химии
и технологии элементоорганических соединений», Москва, Россия*

Впервые синтезированы волокнообразующие нефтяные пеки на основе тяжелой смолы пиролиза, отхода нефтеперерабатывающей промышленности, пригодные для получения углеродного волокна, сформулированы требования к волокнообразующему нефтяному пеку. Полученные нефтяные пеки изучены современными методами (ИК-спектроскопия, элементный анализ, термогравиметрический анализ, анализ молекулярно-массового распределения, анализ характеристических температур размягчения, начала нитеобразования и каплепадения).

Ключевые слова: нефтяной пек, тяжелая смола пиролиза, углеродное волокно, композиционные материалы.

**SYNTHESIS OF FIBER-FORMING PETROLEUM PITCH BASED
ON HEAVY PYROLYSIS RESIN FOR CARBON FIBER²**

**O.N.Abramov, P.A.Storozhenko, D.V.Sidorov,
T.L.Movchan, A.V.Oreshina**

*SSC RF Federal State Unitary Enterprise «State Research Institute for Chemistry
and Technology of Organoelement Compounds», Moscow, Russia*

Fiber-forming petroleum pitch based on heavy pyrolysis resin, which is an oil refining industry waste, suitable for carbon fiber production was synthesized for the first time. The requirements for the fiber-forming petroleum pitch have been defined. The synthesized petroleum pitch was studied by modern methods (IR-spectroscopy, elemental analysis, thermal gravimetric analysis, molecular-mass distribution, characteristic softening temperature, filamentation and drop points analysis).

Key words: petroleum pitch, heavy pyrolysis resin, carbon fiber, composites.

¹Работа доложена на Российско-французском симпозиуме по композитным материалам, июль 2012, Санкт-Петербург.

²The paper was presented at Russia-French Symposium on Composite Materials, July, 2012, Saint Petersburg.

1. Введение

Нефтяные пеки представляют собой сложную смесь алифатических и ароматических соединений с небольшой молекулярной массой и предназначены для получения углеродного волокна. В зависимости от структуры получаемого волокнообразующего нефтяного пека при дальнейших стадиях создания волокна углеродное волокно может быть получено с необходимым набором свойств. Углеродное волокно является наиболее значимым в настоящее время армирующим средством для композитов с полимерной матрицей, отличаясь, для разных сортов волокна, высокой прочностью, модулем упругости, высокой теплопроводностью [1, 2]. Кроме того, углеродные волокна являются важным материалом, необходимым для получения высокопрочных жаростойких волокон карбида кремния, (армирующего компонента композиционных материалов будущего) [3]. Углеродное волокно также может быть самостоятельным наполнителем композиционных материалов (высокопрочные, высокомодульные углеродные волокна, углеродные волокна с высокой теплопроводностью) [2, 3].

2. Получение волокнообразующего пека

Сыре для получения волокнообразующего пека должно содержать достаточное количество углерода, как в виде веществ алифатической структуры, способных к ароматизации (алканы, циклоалканы), так и ароматических соединений, являющихся зародышем образования высоко конденсированных ароматических структур с семью и более бензольными ядрами, а также обладать стабильным составом. В качестве сырья для синтеза нефтяного волокнообразующего пека была использована тяжелая смола пиролиза нефти, которая помимо того, что удовлетворяет указанным выше требованиям, является также дешевым продуктом переработки нефти. Элементный состав тяжелой смолы пиролиза представлен в табл. 1.

Синтез нефтяного волокнообразующего пека проводился по реакции дегидрирования, обеспечивающей ароматизацию алифатических соединений, и поликонденсации в среде инертного газа при температуре 350-450 °C, как при атмосферном давлении, так и при разряжении до 0,7 КПа. Максимальный выход пека составил 20 % от загрузки. Примеры реакций, проходящих при синтезе нефтяного пека, представлены на рис. 1.

Таблица 1
Элементный состав тяжелой смолы пиролиза нефти

№	Наименование элемента	Содержание, % масс.
1	Углерод	90,0
2	Водород	8,2
3	Азот	0,13
4	Сера	0,05
5	Кислород	1,22 (по разнице)
6	Натрий	0,022
7	Никель	0,3
8	Палладий	отсутствует
9	Ионы натрия	0,0003
10	Ионы калия	0,003
11	Ионы ванадия	отсутствует
12	Алюминий	отсутствует

Полученные нефтяные пеки представляют собой твердые хрупкие вещества черного цвета, растворимые в хинолине. В пеках при определенных условиях синтеза может зарождаться жидкокристаллическая фаза (мезофаза), которая обеспечивает образование анизотропной трехмерной структуры. Поэтому различают пеки изотропные и анизотропные. Анизотропная часть пека в хинолине не растворяется, и в настоящее время растворителя к ней подобрать не удалось [4]. Для полу-

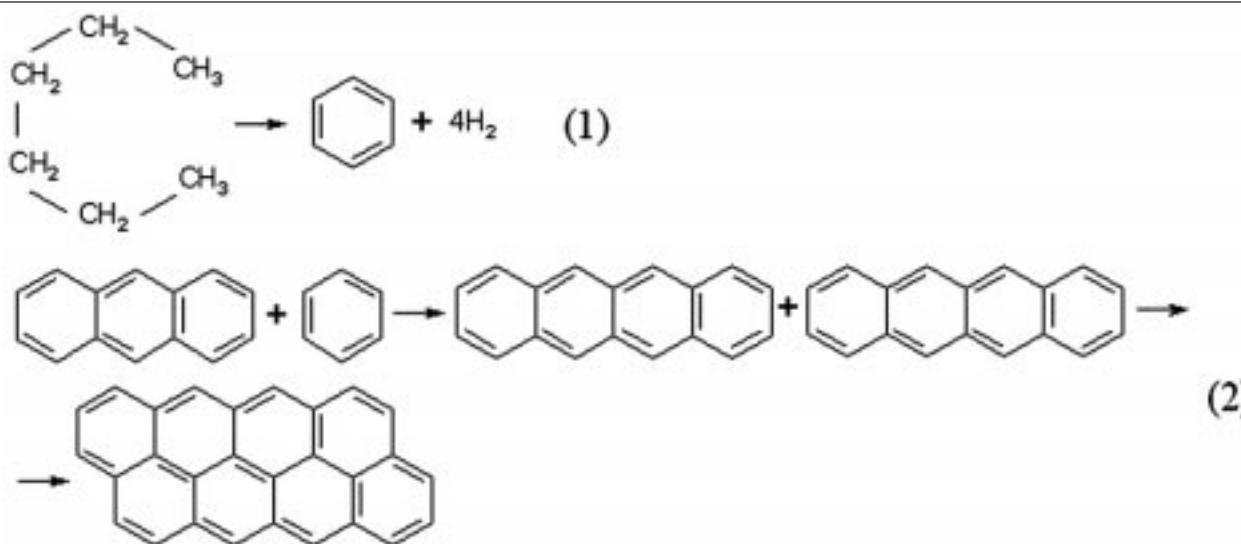


Рис. 1. Примеры реакций, протекающих при получении нефтяного пека

Examples of the reactions proceeding at petroleum pitch fabrication

чения углеродного волокна, используемого в качестве подложки для высокопрочных жаростойких волокон карбида кремния необходима изотропная структура волокна и соответственно изотропная структура волокнообразующего пека. Поэтому содержание мезофазы в таком пеке регламентируется, в полученных пеках содержание мезофазы не превышало 1,5 % масс.

Анализ полученных образцов пека и сырья проводился на указанном ниже оборудовании. ИК-спектры исходной тяжелой смолы пиролиза и образцов волокнообразующих пеков в виде таблеток с KBr регистрировались на Фурье-спектрометре *BRUKER IFS-113v* в интервале 400 – 4000 см⁻¹. Термогравиметрический анализ (ТГА) проводился на приборе *TGA/SDTA 851 Mettler Toledo* в атмосфере воздуха и инертного газа (Ar) до 300 °C со скоростью нагрева 1 °C/мин. для воздушной среды, и до 1100 °C со скоростью 10 °C/мин. для термообработки в инертном газе соответственно.

Содержание углерода и водорода определялось гравиметрическим методом, сожжением навески в токе кислорода.

Измерение молекулярно-массовых характеристик проводилось методом эксклюзионной хроматографии, в качестве растворителя использовался тетрагидрофуран.

Определение характеристических температур размягчения, начала нитеобразования и каплепадения нефтяных пеков проводилось методом, разработанным в ФГУП «ГНИИХТЭОС», нагрев проводился в круглодонной трехгорлой колбе, в одну из горловин которой подавался инертный газ, в другую был вставлен термометр. После достижения в расплаве пека температуры нитеобразования проводилась вытяжка нити стеклянной палочкой из третьей горловины, таким образом, определялась волокнообразующая способность пека.

В процессе синтеза пека с увеличением температуры, продолжительности процесса, а также уменьшением давления происходит постепенное увеличение ароматичности, в нефтяном пеке формируется конденсированная структура с тремя-восемью бензольными ядрами, часть алифатических соединений не вступает в реакцию поликонденсации и остается в структуре пека. Состав нефтяного пека (содержание алифатических и ароматических соединений, а также количество соединений с различным числом бензольных ядер) меняется в зависимости от условий протекания процесса его синтеза и является одним из основных факторов оценки пригодности пека к волокнообразованию и

получению углеродного волокна. Увеличение отношения ароматических соединений к алифатическим наблюдали на ИК-спектрах тяжелой смолы пиролиза и полученных пеков (рис. 2).

Увеличивается отношение площади пиков в области волнового числа 3020cm^{-1} (валентные колебания углерода ароматической структуры) к 2920 cm^{-1} (валентные колебания углерода алифатической структуры) и 1600 cm^{-1} (скелетные колебания углерода ароматической структуры) к 1450 cm^{-1} (скелетные колебания углерода алифатической структуры). Также в области волнового числа 1400 cm^{-1}

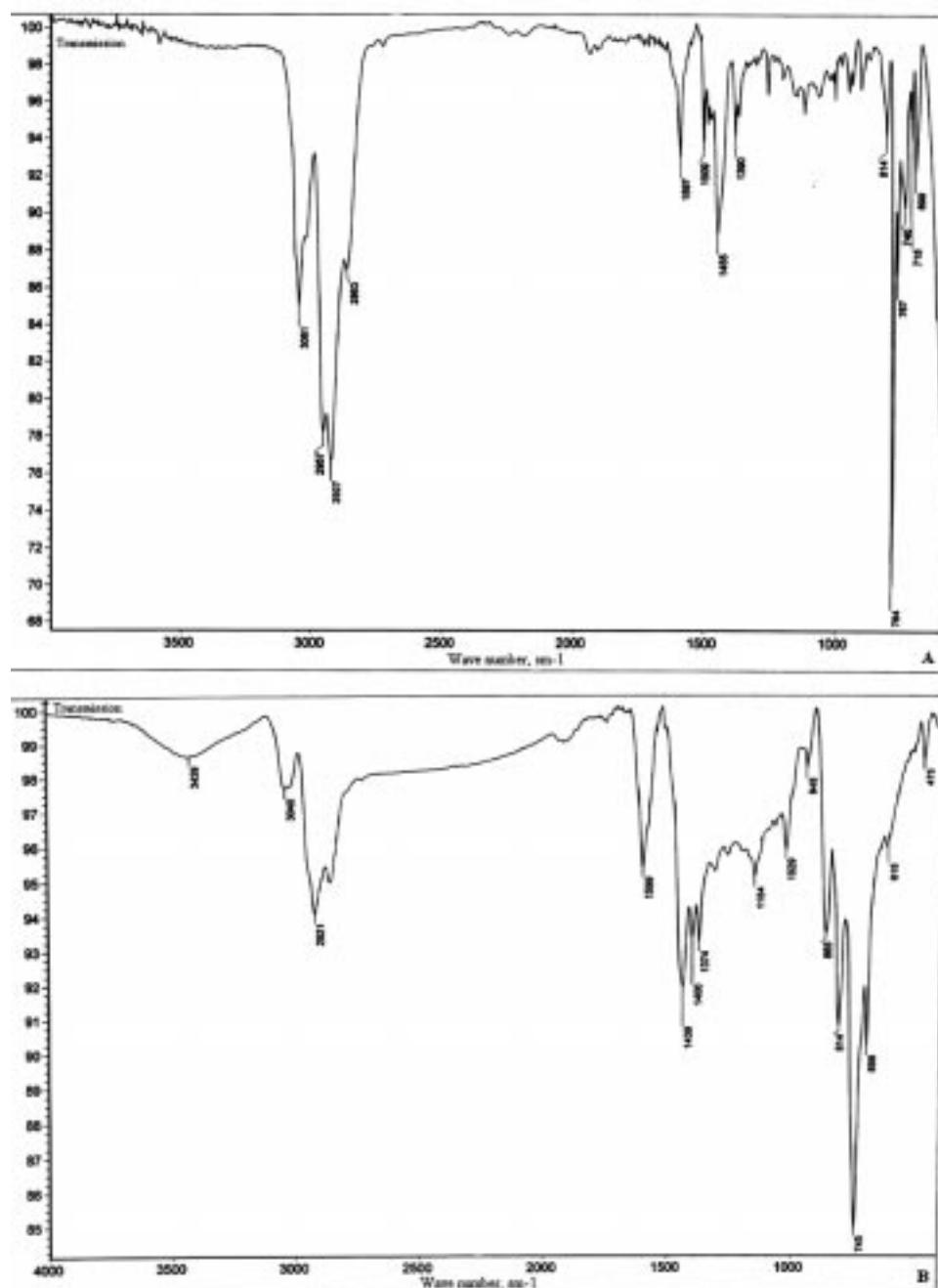


Рис. 2. ИК-спектры тяжелой смолы пиролиза (A) и нефтяного пека (B).

IR-spectra of heavy pyrolysis resin (A) and petroleum pitch (B).

см⁻¹ (рис. 2 (В)), появляется характерный пик, отвечающий за наличие в веществе структур с семью и более конденсированными бензольными ядрами, отсутствующий на рис. 2 (А), что также указывает на повышение ароматичности вещества в результате получения пека. На ИК-спектрах также анализировали наличие кислорода в структуре по наличию пика в области волнового числа 1660 см⁻¹, отвечающего за деформационные колебания карбоксильных групп, и 3450 см⁻¹, отвечающего за валентные колебания гидроксильных групп. Присутствие кислородсодержащих групп в изотропном пеке не допускается, так как кислород катализирует образование мезофазы. Наличие гидроксильных групп на рис. 2 (В) объясняется присутствием влаги в KBr, который является основой для приготовления образца пека в виде спрессованной таблетки. В случае замены KBr вазелиновым маслом, гидроксильных групп на ИК-спектре не обнаруживается (рис. 3).

Помимо увеличения ароматичности также по мере роста температуры в ходе синтеза пека повышается отношение углерода к водороду за счет уноса водорода в соединениях легколетучей фракции, а также молекулярной массы. Содержание углерода и водорода в сырье, а также в полученных нефтяных пеках представлено в табл. 2.

Средне-весовая молекулярная масса тяжелой смолы пиролиза – 400, средне-весовая молекулярная масса фракции волокнообразующих пеков, растворимой в тетрагидрофуране составила 3300 и более, что является свидетельством протекания реакции поликонденсации в ходе получения нефтяного пека.

Волокнообразующий пек формуется из расплава [5]. На этой стадии проводится термообработка в инертной среде при температуре ≤ 320 °C, поэтому пек не должен разлагаться при этой тем-

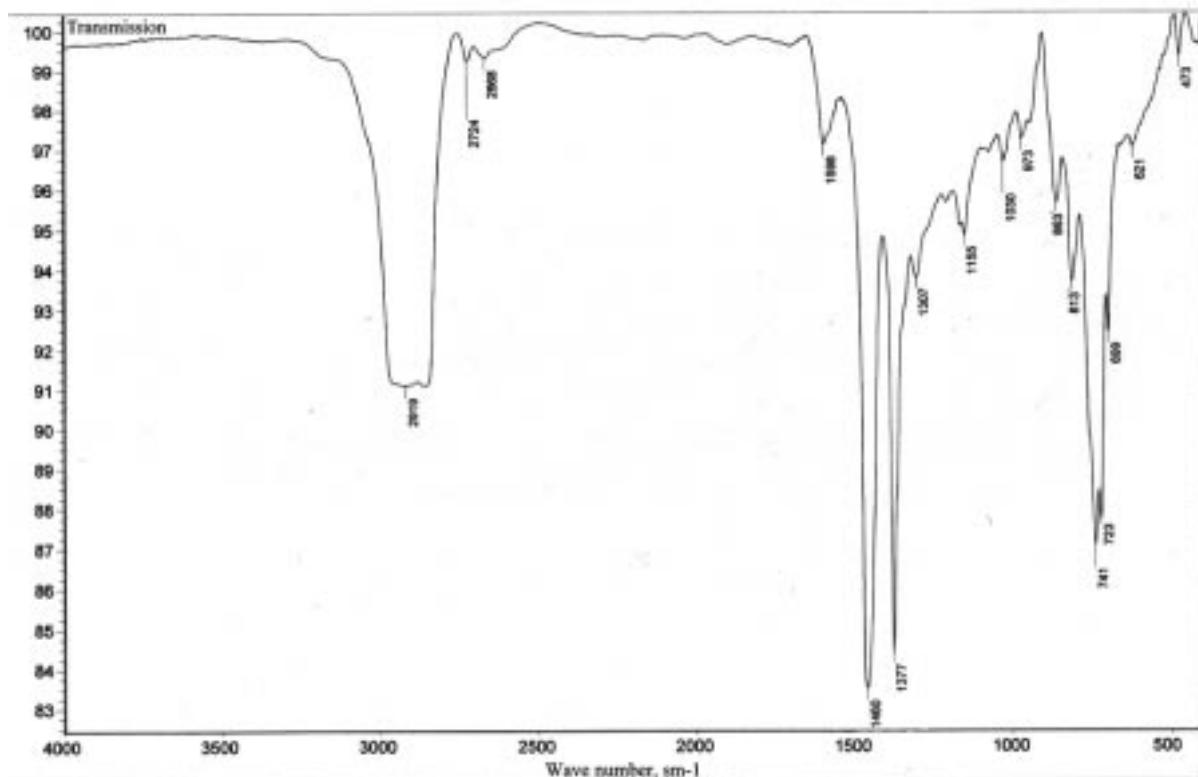


Рис. 3. ИК-спектр нефтяного пека в вазелиновом масле.

IR-spectrum of petroleum pitch in paraffinic oil.

Таблица 2

Содержание углерода и водорода в тяжелой смоле пиролиза и волокнообразующих пеках

Вещество	Содержание углерода, %	Содержание водорода, %
Тяжелая смола пиролиза	90	8,2
Пек 1 (максимальная температура синтеза – 370 °C)	93,5	6,2
Пек 2 (максимальная температура синтеза – 380 °C)	94,1	5,9
Пек 3 (максимальная температура синтеза – 390 °C)	94,8	5,1

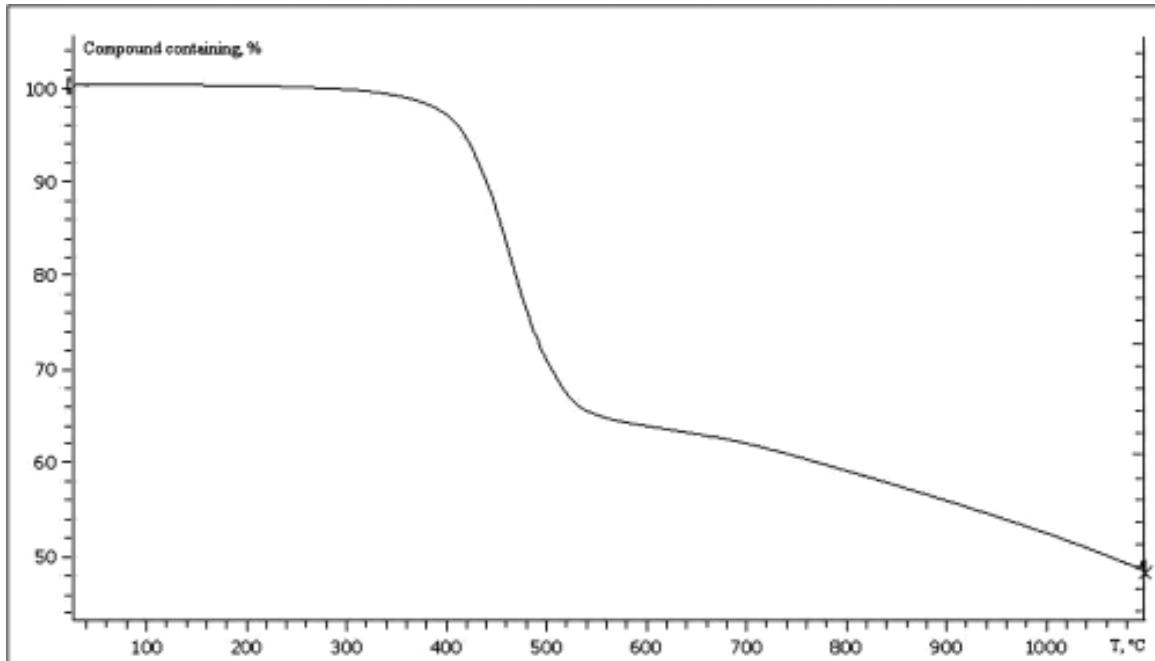
пературе. Проведенный термогравиметрический анализ полученных пеков подтвердил их устойчивость в инертной среде до температуры 350 °C (рис. 4).

Для подбора режима термического окисления пекового волокна был также проведен термогравиметрический анализ в воздушной среде, характер набора массы (в % от исходной навески) за счет окисления и увеличения содержания кислородсодержащих групп представлен на рис. 5.

Наблюдается значительное увеличение скорости набора массы, начиная с температуры 160 °C.

Все полученные нефтяные пеки показали хорошие волокнообразующие свойства. Чем выше характеристические температуры нефтяных пеков (температура размягчения, нитеобразования и каплепадения), тем более пригоден пек для формования, но при температуре нитеобразования выше 270 °C в пеке присутствует значительное количество мезофазы, что для изотропного пека неприемлемо. Характеристические температуры нефтяных пеков при различной температуре их синтеза представлены в табл. 3.

Наибольшую пригодность для получения углеродного волокна показали пеки с температурой размягчения 210-230 °C.



*Рис. 4. Термогравиметрическая кривая нефтяного пека в среде инертного газа.
TGA-graphic of petroleum pitch in an inert atmosphere.*

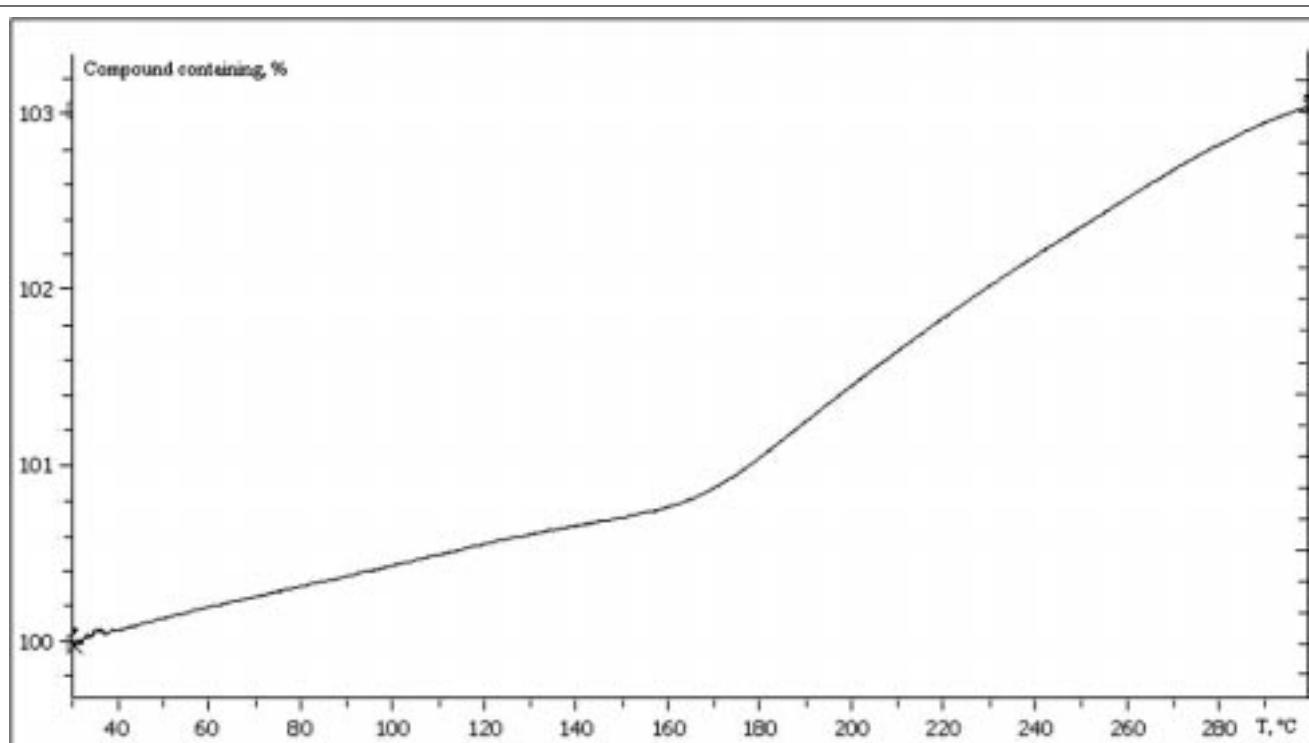


Рис. 5. Термогравиметрическая кривая нефтяного пека в воздушной среде.

TGA-graphic of petroleum pitch in the air.

Таблица 3

Характеристические температуры нефтяных пеков, полученных при различных температурах синтеза

Вещество	$T_{размягчения}$, °C	$T_{нитеобразования}$, °C	$T_{каплепадения}$, °C	$T_{синтеза пека при атмосферном давлении (max)}$, °C
Пек 1	165	190	255	325
Пек 2	170	200	260	350
Пек 3	185	210	295	380

3. Выводы

На основе тяжелой смолы пиролиза в результате проведение процесса дегидрирования и поликонденсации получены изотропные нефтяные пеки, показавшие высокую волокнообразующую способность и пригодные для получения углеродного волокна. В зависимости от условий протекания процесса синтеза нефтяного пека (температура, продолжительность процесса, давление), получался различный по структуре продукт, с различными характеристическими температурами. Эти два фактора являются главными критериями оценки возможности получения углеродного волокна из нефтяных пеков.

Библиографический список

1. Конкин А. А., Кудрявцев Г. И., Щетинин А. М., Дружинина Т. В., Мухин Б. А., *Углеродные и другие жаростойкие волокнистые материалы*, М.: Химия, 1978.

2. Варшавский В. Я., *Углеродные волокна*, Московская обл., г. Мытищи: 2007.
3. Цирлин А. М., *Непрерывные неорганические волокна для композиционных материалов*, М.: Металлургия, 1992.
4. Щурик А. Г., *Искусственные углеродные материалы*, Пермь, 2009.
5. Зазулина З. А., Конкин А. А., *Основы технологии химических волокон*, М.: Химия, 1969, с. 86-89.

Сведения об авторах

О. Н. Абрамов¹: мл. науч. сотрудник лаб. № 4 ГНЦ РФ ФГУП «ГНИИХТЭОС», г. Москва, Россия, abramov.on@gmail.com, тел. 8 (495) 673 63 22;

П. А. Стороженко: дхн, проф., член-корр. РАН, ген. директор ГНЦ РФ ФГУП «ГНИИХТЭОС», г. Москва, Россия, eos2004@inbox.ru, 8 (495) 673 49 53;

Д. В. Сидоров: ктн, нач. лаб. №4 ГНЦ РФ ФГУП «ГНИИХТЭОС», г. Москва, Россия, dennis-dv@mail.ru, тел. 8 (495) 673 72 30;

Т. Л. Мовчан: мл. науч. сотрудник лаб. № 4 ГНЦ РФ ФГУП «ГНИИХТЭОС», г. Москва, Россия, eos4lab@gmail.com, тел. 8 (495) 673 74 30;

А. В. Орешина: мл. науч. сотрудник лаб. № 4 ГНЦ РФ ФГУП «ГНИИХТЭОС», г. Москва, Россия, eos4lab@gmail.com, тел. 8 (495) 673 74 30.

1 – Контактное лицо

УДК 546.281'261:621.763+678.84

МОДИФИКАТОРЫ УГЛЕРОД-УГЛЕРОДНЫХ КОМПОЗИТОВ¹

(поступила в редакцию – 14.09.2012, принятая к печати – 30.10.2012)

**М.Х.Блохина¹, Г.И.Щербакова¹, П.А.Стороженко¹, Д.В.Жигалов¹,
Д.В.Сидоров¹, И.А.Тимофеев², П.А.Тимофеев³**

¹*ГНЦ РФ ФГУП «ГНИИХТЭОС», Москва, ²ОАО «Композит», Королев,*

³*МГТУ им. Н.Э. Баумана, Москва*

В ГНИИХТЭОС разработаны пропиточные композиции на основе карбосилановых олигомеров и металлоорганических соединений циркония, гафния и tantalа, которые можно использовать для получения высокотемпературных стойких к окислению матриц и защитных покрытий.

Особенностью модифицирования углерод-углеродных материалов с помощью пропиточных композиций на основе карбосиланов и металлоорганических соединений тугоплавких металлов является возможность вводить прекурсоры карбида кремния или тугоплавких металлов (Zr, Hf, Ta) в углеродный каркас. Это позволяет создавать непрерывные особо прочные керамические структуры во всем объеме материала.

Ключевые слова: Пропиточные композиции, металлоорганические соединения тугоплавких металлов, углерод-углеродные композиты.

CARBON-CARBON COMPOSITE MODIFIERS²

**M.Ch.Blokhina¹, G.I.Shcherbakova¹, P.A.Storozhenko¹, D.V.Zhigalov¹,
D.V.Sidorov¹, I.A.Timofeev², P.A.Timofeev³**

¹*SSC RF FSUE «ГНИИChTEOS», ²OJSC «Komposit»,*

³*N.E. Bauman MSTU*

Researchers in GNIIChTEOS have developed impregnating compositions based on carbosilane oligomers and organometallic compounds of zirconium, hafnium and tantalum that can be used for the production of high-temperature oxidation resistant matrices and protective coatings.

Peculiarity of carbon-carbon material modifying by impregnating compositions mentioned is a possibility to introduce silicon carbide and refractory metal precursors (Zr, Hf, Ta) in the carboniferous frame. This allows creating continuous very strong ceramic structures in the bulk of a material.

Key words: Impregnating composition, organometallic compounds of refractory metals, carbon/carbon composites.

1. Введение

Углерод-углеродные композиты (УУКМ) нашли применение в самых различных отраслях промышленности. Однако дальнейшее расширение областей их применения сдерживается в основ-

¹*Работа доложена на Российско-Французском симпозиуме по композиционным материалам, Санкт-Петербург, 10-13 июля 2012 г.*

²*The paper was presented at Russian-French Symposium on Composite Materials Saint-Petersburg, July 10-13 2012*

ном недостаточной прочностью, малой износостойкостью и склонностью к окислению при температурах выше 600 °C.

Основными материалами, способными обеспечить защиту композиционного материала (КМ) от окисления и повысить его эрозионную стойкость, считаются карбиды и нитриды кремния и тугоплавких металлов. Изделия из углерод-керамических композиционных материалов (УККМ) нашли применение в химической аппаратуре, металлургической оснастке, деталях газового тракта жидкостных, твердотопливных ракетных и авиационных газотурбинных двигателей и др. Традиционно, для формирования керамических компонентов УККМ наибольшее развитие в России и в мире получили газофазные технологии химического осаждения с применением галогенсодержащих реагентов. Применение таких соединений значительно усложняет аппаратурное оформление химического процесса и требует повышенного внимания к экологической безопасности. Общемировые тенденции последнего десятилетия в области высокотемпературных УККМ говорят о бурном развитии жидкофазных технологий формирования керамических компонентов с применением экологически безопасных элементоорганических реагентов.

Жидкофазные технологии формирования материалов матрицы открывают дополнительные возможности управления комплексом функциональных характеристик композиционного материала за счет более простого по сравнению с технологиями химического осаждения из газовой фазы, управления структурой и составом пропиточных композиций.

Органические соединения циркония, гафния и tantalа используются в качестве предшественников покрытий из карбидов и нитридов циркония, гафния и tantalа, которые имеют высокие температуры плавления, твердость, химическую и коррозионную стойкость, а также относительно низкую термическую и электрическую проводимости на различных подложках. Такие покрытия широко применяются в разнообразных современных технологиях, например в оптических и оптоэлектронных элементах [1], магнитных запоминающих устройствах [2], в качестве трибологических, термических и коррозионных барьерных материалов [3], мембранных [4], а также в микроэлектронике [5]. Например, из карбида гафния получают износостойчивое покрытие и барьер для кислорода в многослойных покрытиях с целью высокотемпературной защиты упрочненных углеродными волокнами углеродных композитных материалов. Такие покрытия получают химическим осаждением из паров $HfCl_4$ в избытке H_2 при 850 °C [6].

Создание современных наноструктурированных композитов с керамической матрицей и заданными свойствами возможно только через предкерамические элементоорганические полимеры, в которых все элементы распределены на молекулярном уровне.

Особенностью модификации углеродных материалов с помощью пропиточных композиций на основе предкерамических бескислородных элементоорганических полиг(олиго)меров является возможность вводить карбиды тугоплавких металлов (Zr, Hf, Ta) в углеродную массу на различных стадиях обработки. Это позволяет создавать особо прочные окислительностойкие структуры во всем объеме материала, а в композиционных материалах защищать углеродные волокна от нежелательных технологических воздействий, что значительно легче и эффективнее, по сравнению с формированием покрытий осаждением из газовой фазы, экструзией паст, пропиткой жидким кремнием с последующей карбонизацией.

2. Эксперименты и обсуждение результатов

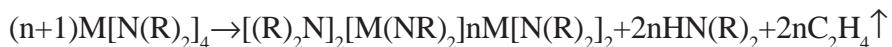
В ГНИИХТЭОС осуществлен синтез предкерамических бескислородных элементоорганических полиг(олиго)меров на основе металлоорганических соединений циркония, гафния и tantalа,

возможно образование высокотемпературной керамики, состоящей из карбидов, карбонитридов и нитридов тугоплавких металлов (Zr, Hf, Ta). Синтез исходных металлоорганических соединений проводился по известной схеме [7, 8].

Были сняты спектры ЯМР ^1H и ^{13}C растворов алкиламидных производных циркония $\{\text{Zr}[\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_2]_4\}$ (рис. 1а и рис. 1б), гафния $\{\text{Hf}[\text{N}(\text{CH}_3)_2]_4\}$ (рис. 2а и рис. 2б) и tantalа $\{\text{Ta}[\text{N}(\text{CH}_3)_2]_5\}$ (рис. 3а и рис. 3б) в дейтеробензоле.

Необходимо отметить, что наиболее активным является пентакис-(диметиламид)тантал. Так, даже в закрытой ампуле (для ЯМР), при хранении пентакис-(диметиламид)тантала в течение 4-х дней, наблюдается образование побочных продуктов (ряд сигналов при 2,279 – 2,592 м.д. (рис. 4а).

Бескислородные металлоорганические поли(олиго)меры получены поликонденсацией алкиламидных производных циркония $\{\text{Zr}[\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_2]_4\}$, гафния $\{\text{Hf}[\text{N}(\text{CH}_3)_2]_4\}$ и tantalа $\{\text{Ta}[\text{N}(\text{CH}_3)_2]_5\}$ при 100 – 350°C в течение 10 – 20 часов по схеме:



где: M = Zr, Hf, Ta; R = CH₃, C₂H₅.

Образование поли(олиго)мерной структуры подтверждается данными ЯМР ^1H . Например, сравнение спектров ЯМР ^1H раствора Zr[N(C₂H₅)₂]₄ в дейтеробензоле (рис. 5а), а также после кипяче-

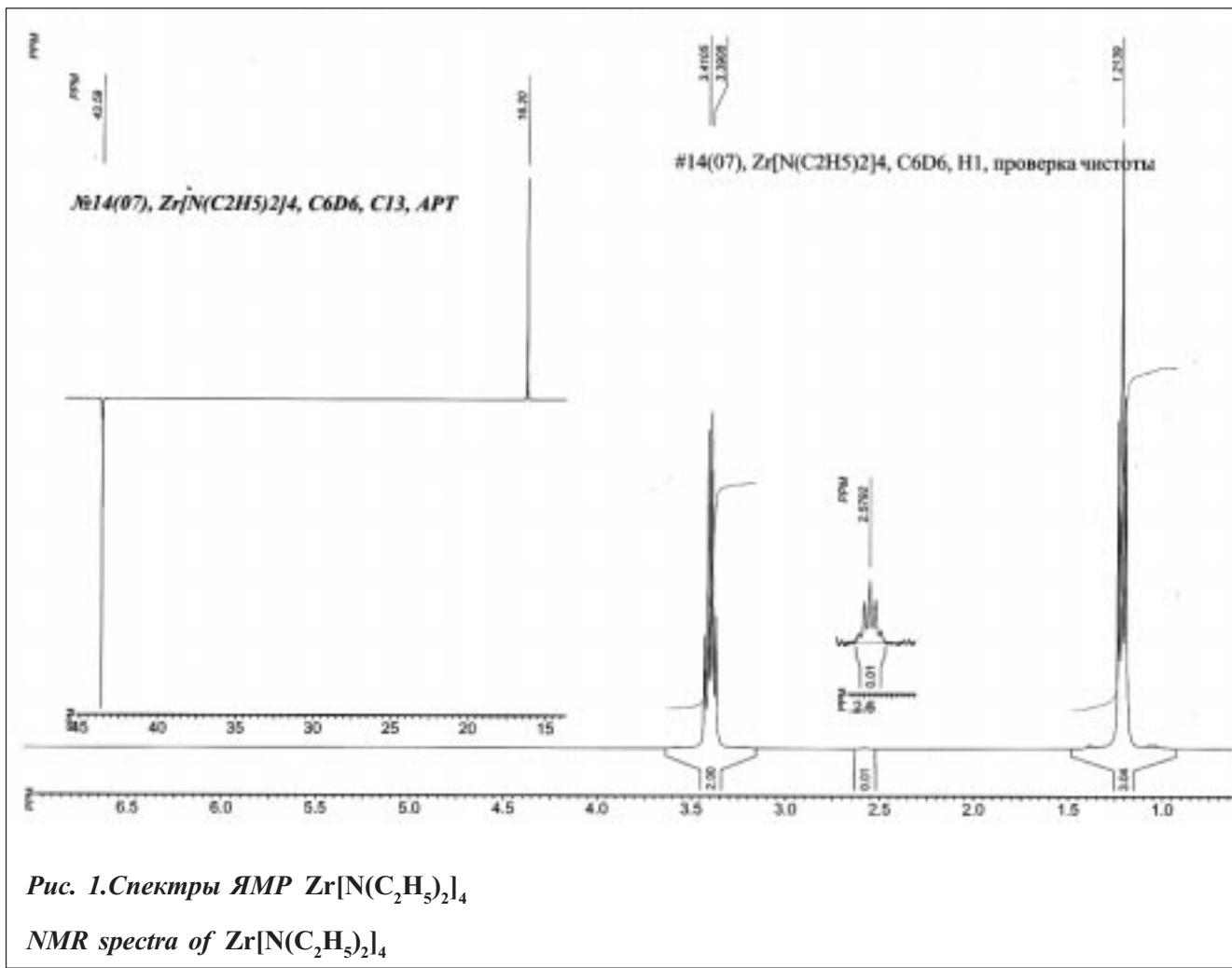
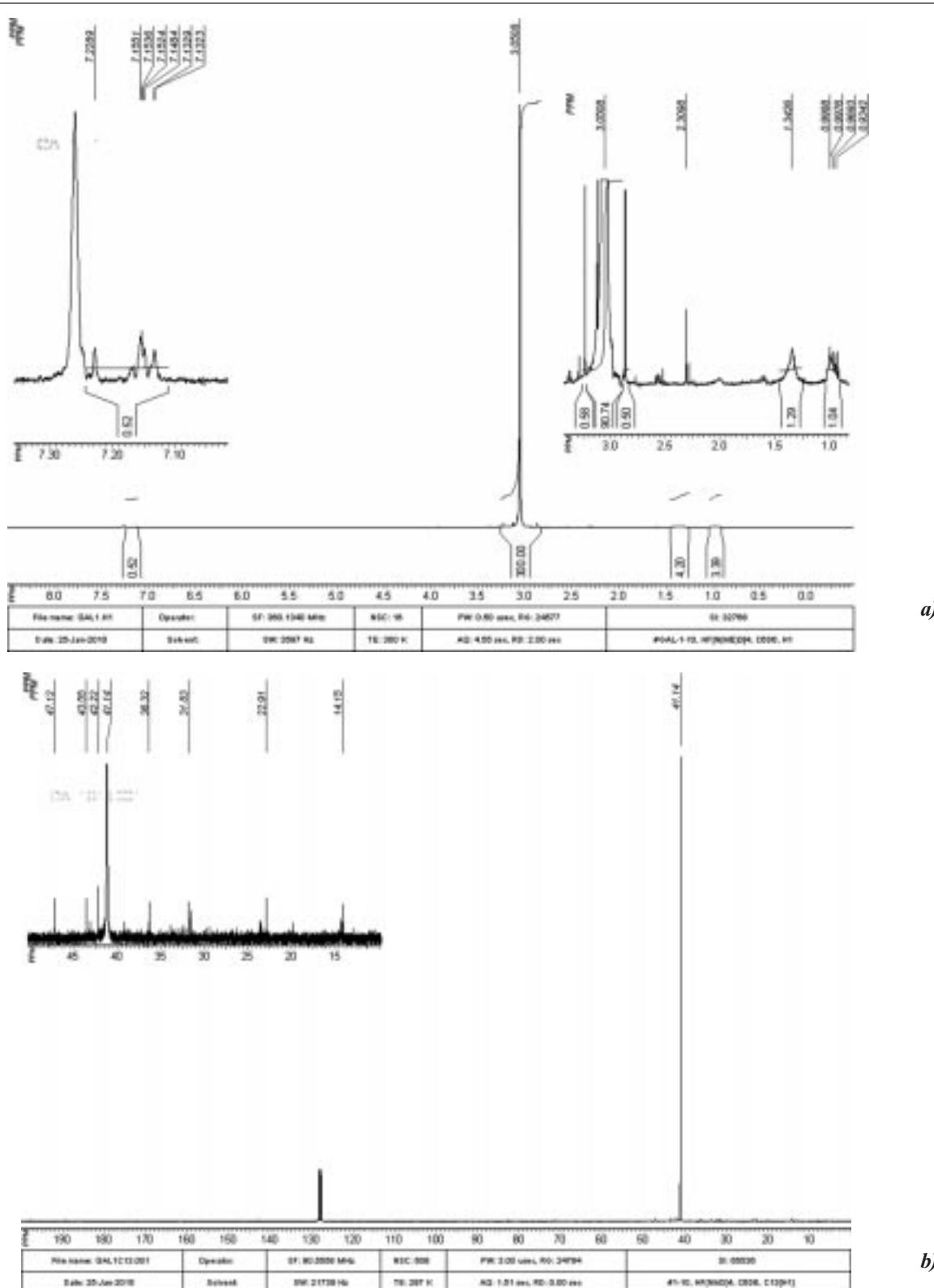


Рис. 1. Спектры ЯМР Zr[N(C₂H₅)₂]₄

NMR spectra of Zr[N(C₂H₅)₂]₄



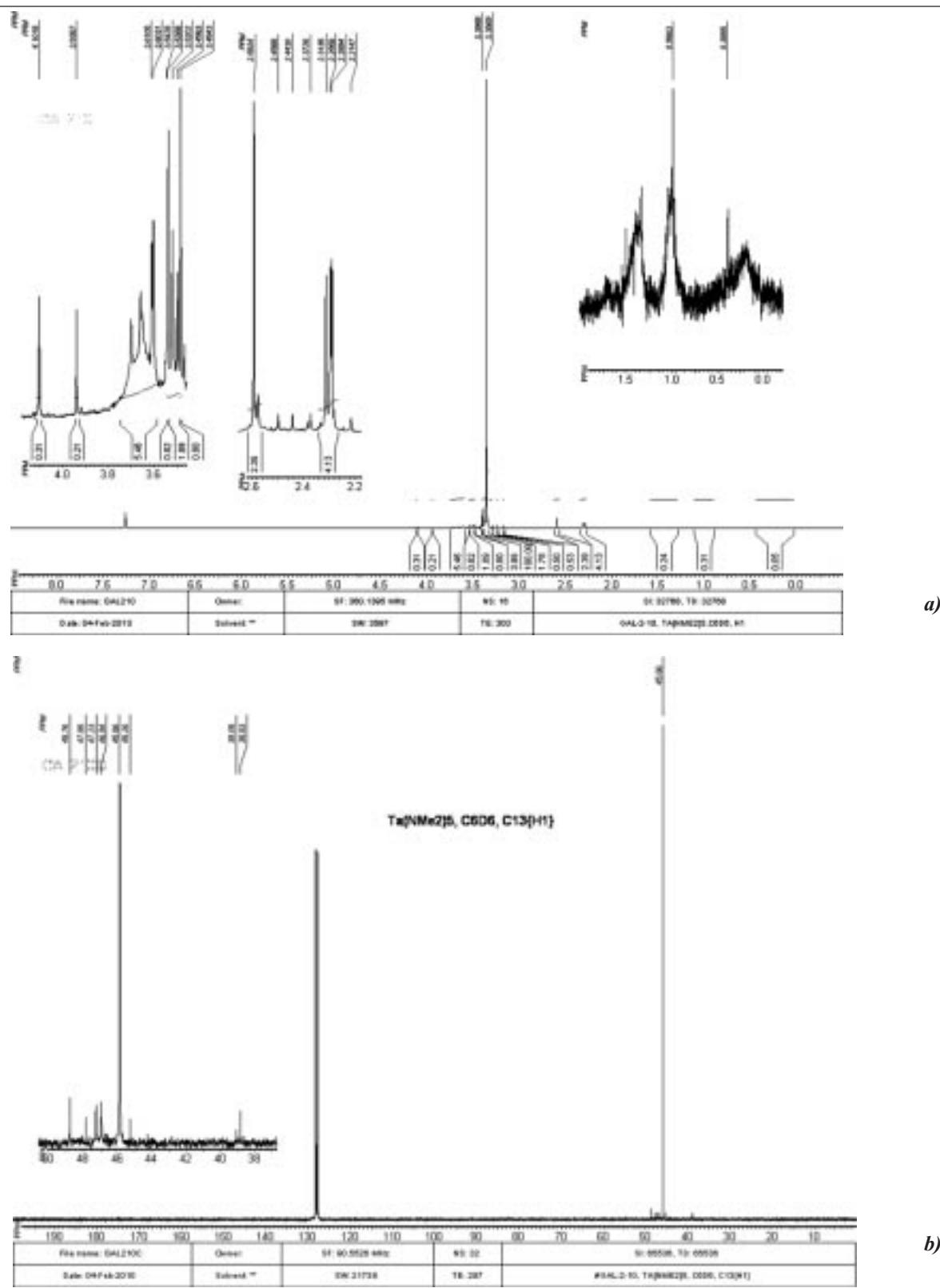


Рис. 3. Спектр ЯМР $\text{Ta}[\text{N}(\text{CH}_3)_2]_5$: а - ^1H , б - ^{13}C

NMR spectrum of $\text{Ta}[\text{N}(\text{CH}_3)_2]_5$: a - ^1H , b - ^{13}C

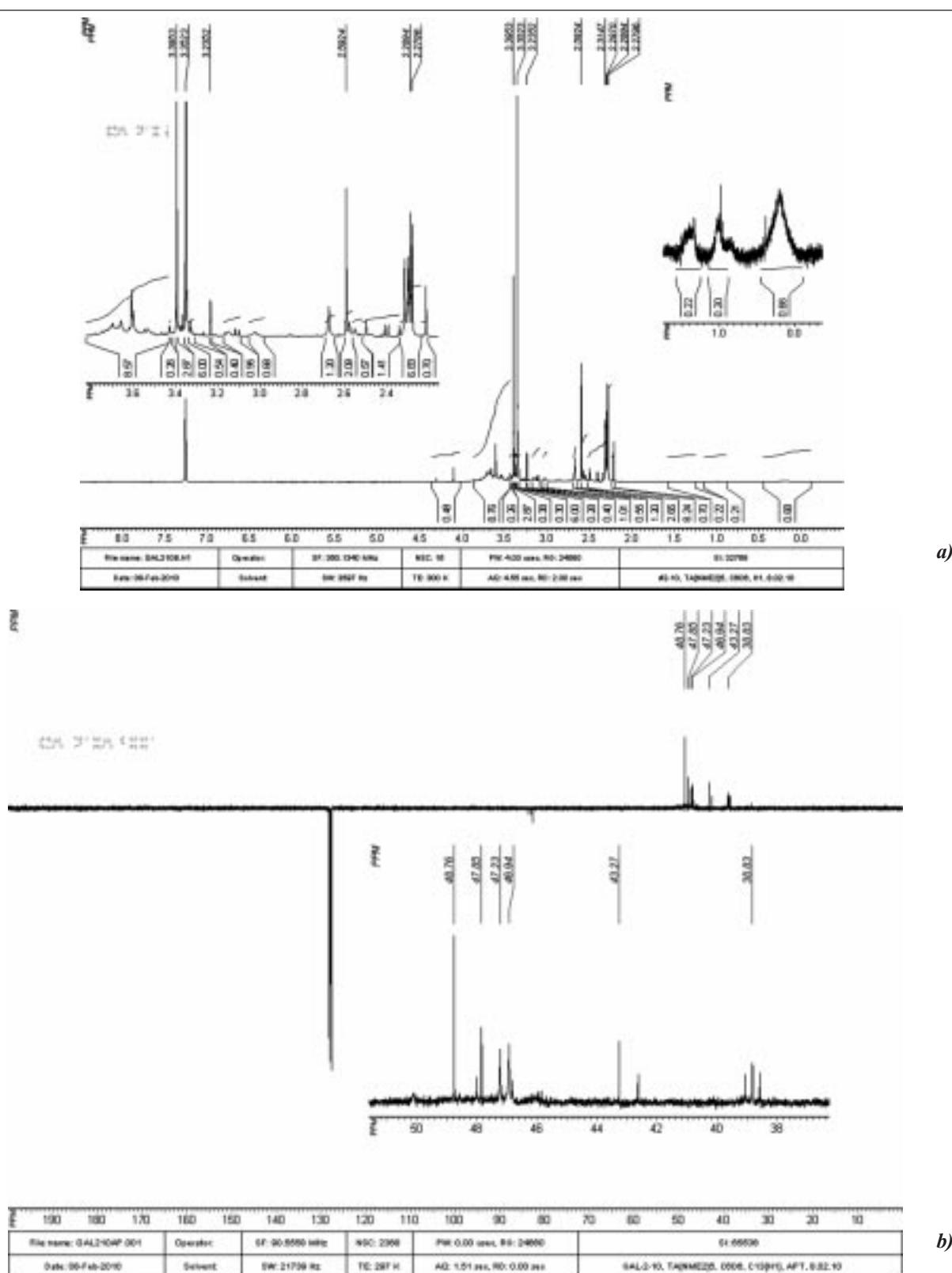


Рис. 4. Спектр ЯМР $\text{Ta}[\text{N}(\text{CH}_3)_3]_5$ через 4 дня: а - ^1H , б - ^{13}C

NMR spectrum of Ta[N(CH₃)₂]₅ after 4 days: a - ¹H, b - ¹³C

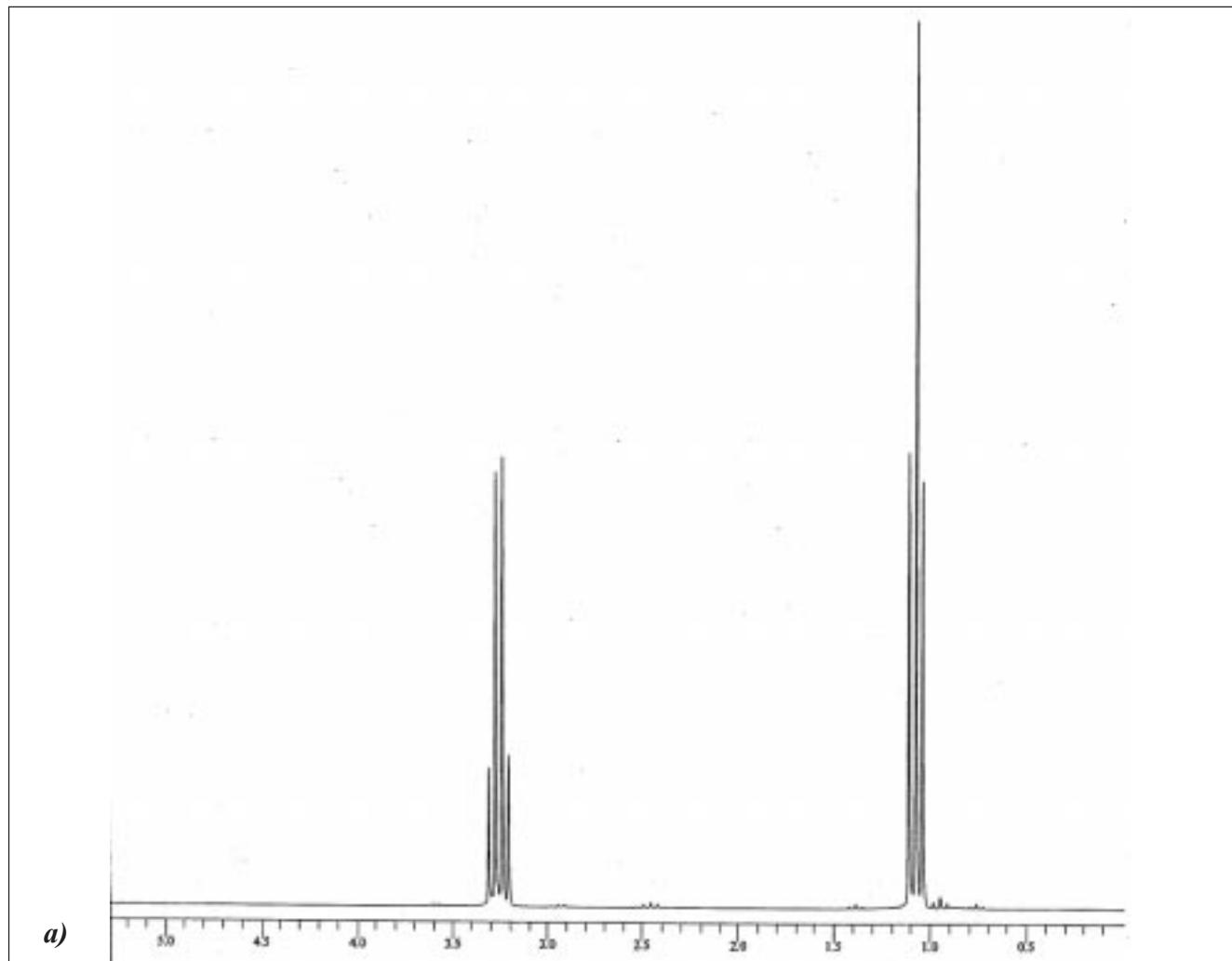
ния его в течение 5 часов (рис. 5b) и кубового остатка после нагревания $Zr[N(C_2H_5)_2]_4$ до 300 °C (рис. 5c) показывает, что по мере повышения температуры термообработки $Zr[N(C_2H_5)_2]_4$, происходит уширение основания сигналов протонов группы CH_3 , что характерно для поли(олиго)мерной структуры.

Металлополимеры (МП), в зависимости от температуры и длительности поликонденсации представляют собой вязкие или твердые вещества, растворимые в углеводородных растворителях, а при температуре поликонденсации выше 350 °C – твердые нерастворимые продукты. Твердые МП содержат 42 - 55 масс. % металла (Zr, Hf, Ta).

В типичных ИК-спектрах МП наблюдаются полосы поглощения в области: 468 см⁻¹(возможно колебание связей M–C), 830 см⁻¹(колебание связей M–N–M), 1379 - 1463 см⁻¹(δC–H), 1631 см⁻¹(δN–H и O–H), 2930 - 2965 см⁻¹(νC–H), и 3368 см⁻¹(νN–H и O–H).

МП легко гидролизуются в атмосфере воздуха, а так как образцы для определения ИК-спектров готовят на воздухе, то вполне закономерно присутствие очень интенсивных полос в области 1630 и 400 см⁻¹, характерных для δ O–H и ν O–H соответственно, которые налагаются на полосы поглощения δN–H и νN–H.

Методом просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ) на установке JEOL JEM-100B, при ускоряющем напряжении 75 кВ получены микрофотографии МП. Согласно данным ПЭМ на снимке (рис. 6) термообработка при 340 °C приводит к образованию в МП наночастиц металла с размерами, не превышающими 20 нм.



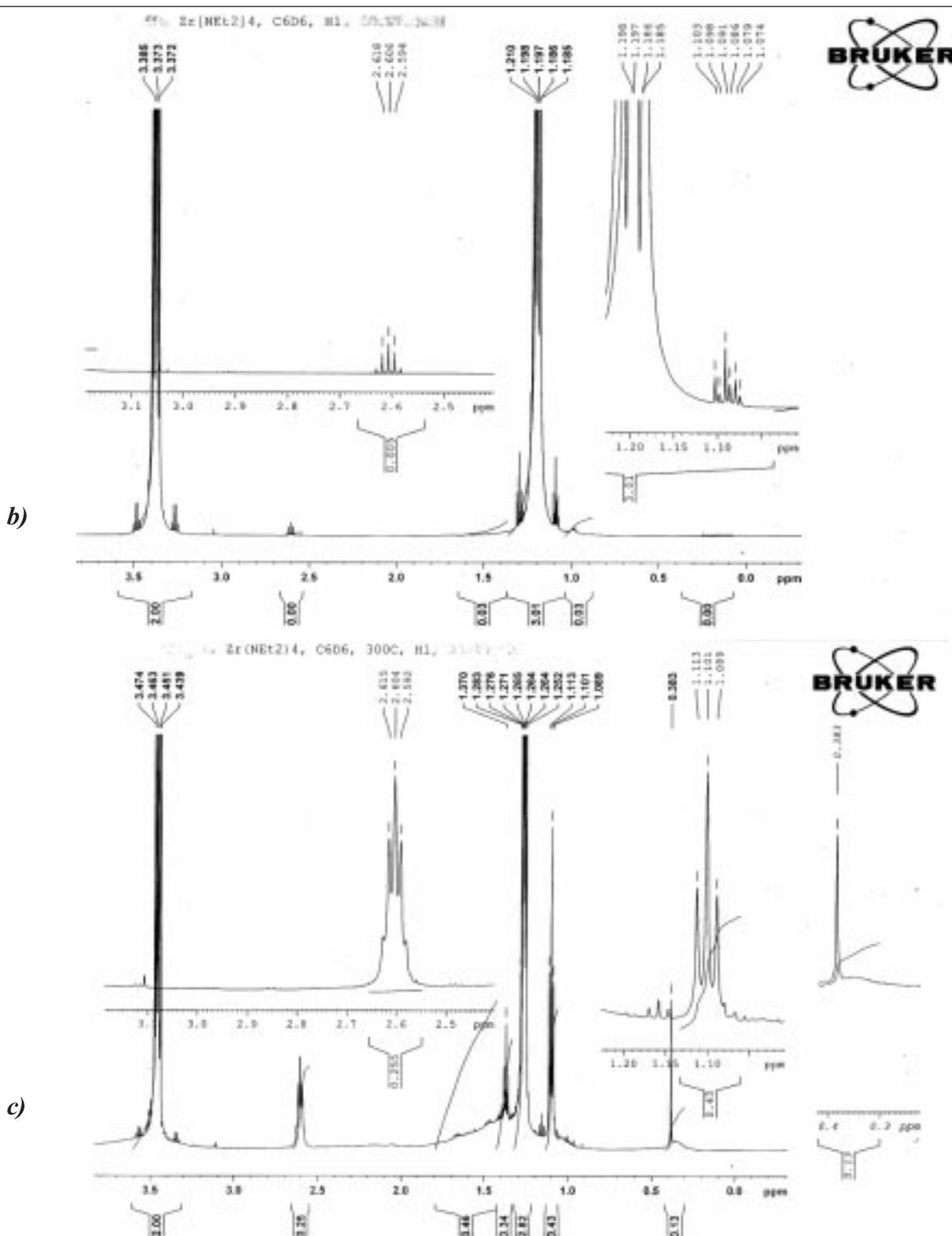


Рис. 5. Спектры ^1H : а – раствора $\text{Zr}[\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_2]_4$ в C_6D_6 ; б – после кипячения в течение 5 часов; в – кубового остатка после нагревания $\text{Zr}[\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_2]_4$ до $300\text{ }^\circ\text{C}$

Spectra ^1H : а - solution $\text{Zr}[\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_2]_4$ in C_6D_6 ; б - after boiling for 5 hours with - the distillation residue after heating $\text{Zr}[\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_2]_4$ to $300\text{ }^\circ\text{C}$

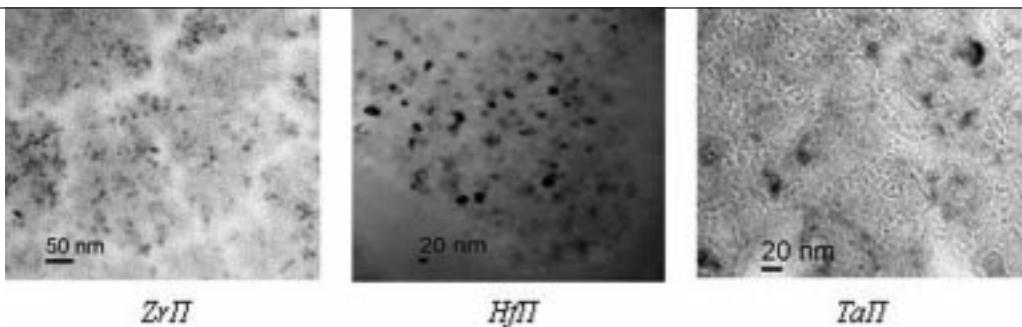


Рис. 6. Микрофотография металлополимера, полученная методом просвечивающей электронной микроскопии

TEM - micrograph of metal-polymer

Растворимые МП использовались для приготовления пропиточных композиций (концентрация 30 - 50 масс. %).

С применением пропиточных композиций ГНИИХТЭОС на технологической базе ОАО «Композит» совместно со специалистами МГТУ им. Н.Э.Баумана изготовлены пробные образцы композиционных материалов. Анализ режимов уплотнения углеродных каркасов структур 4D и 2,5D показал высокую технологичность пропиточных композиций: выход керамической фазы требуемого состава 60-90%; температура завершения пиролиза – не более 900 °C. Полученные углерод-керамические композиционные материалы (C_f/SiC_m , $C_f/(SiC+ZrC)_m$, $C_f/(C+HfC)_m$) показали удовлетворительный уровень физико-механических, теплофизических характеристик в сочетании с высокой стойкостью в газо-динамическом потоке при температурах 1600 °C и выше.

После испытаний керамический остаток ZrП (пиролиз при 700 °C) исследовался методом сканирующей электронной микроскопии (СЭМ) и энергодисперсионного анализа (EDS), определялся элементный состав образцов керамики на аналитическом сканирующем электронном микроскопе JEOL JSM 6380 LA имеющем энергодисперсионный спектрометр марки JEOL, исследования проводились при ускоряющем напряжении 15-25 кВ при силе тока 10 нА. Результаты исследования СЭМ представлены на рис. 7.

Исследования углерод-углерод керамических материалов, полученных с использованием пропиточных композиций на основе HfП и TaП после пиролиза при 1500 °C, проводился на рентгеновском дифрактометре D8 ADVANCE (фирма Bruker-AXS, Германия) в монохроматизированном Cu K α -излучении. Источником рентгеновского излучения являлась рентгеновская трубка мощностью 1,6 кВт с рабочим режимом 40 кВ и 40 мА. Фазовый анализ выполнен с помощью программы «EVA» и международного банка данных о межплоскостных расстояниях кристаллических фаз «PDF-2». Результаты представлены на рис. 8 – для УУКМ с HfП (графит, углерод, карбид гафния HfC с параметрами кристаллической решетки от 4.64Å до 4.637Å) и на рис. 9 для УУКМ с TaП (графит, углерод, карбид тантала TaC, оксид тантала TaO₂ разных модификаций).

3. Выводы

Осуществлен синтез растворимых в углеводородных растворителях предкерамических бескислородных элементоорганических поли(олиго)меров, пиролиз которых приводит к образованию высокотемпературных карбидов тугоплавких металлов (Zr, Hf, Ta).

На основе синтезированных поли(олиго)меров разработаны пропиточные композиции для

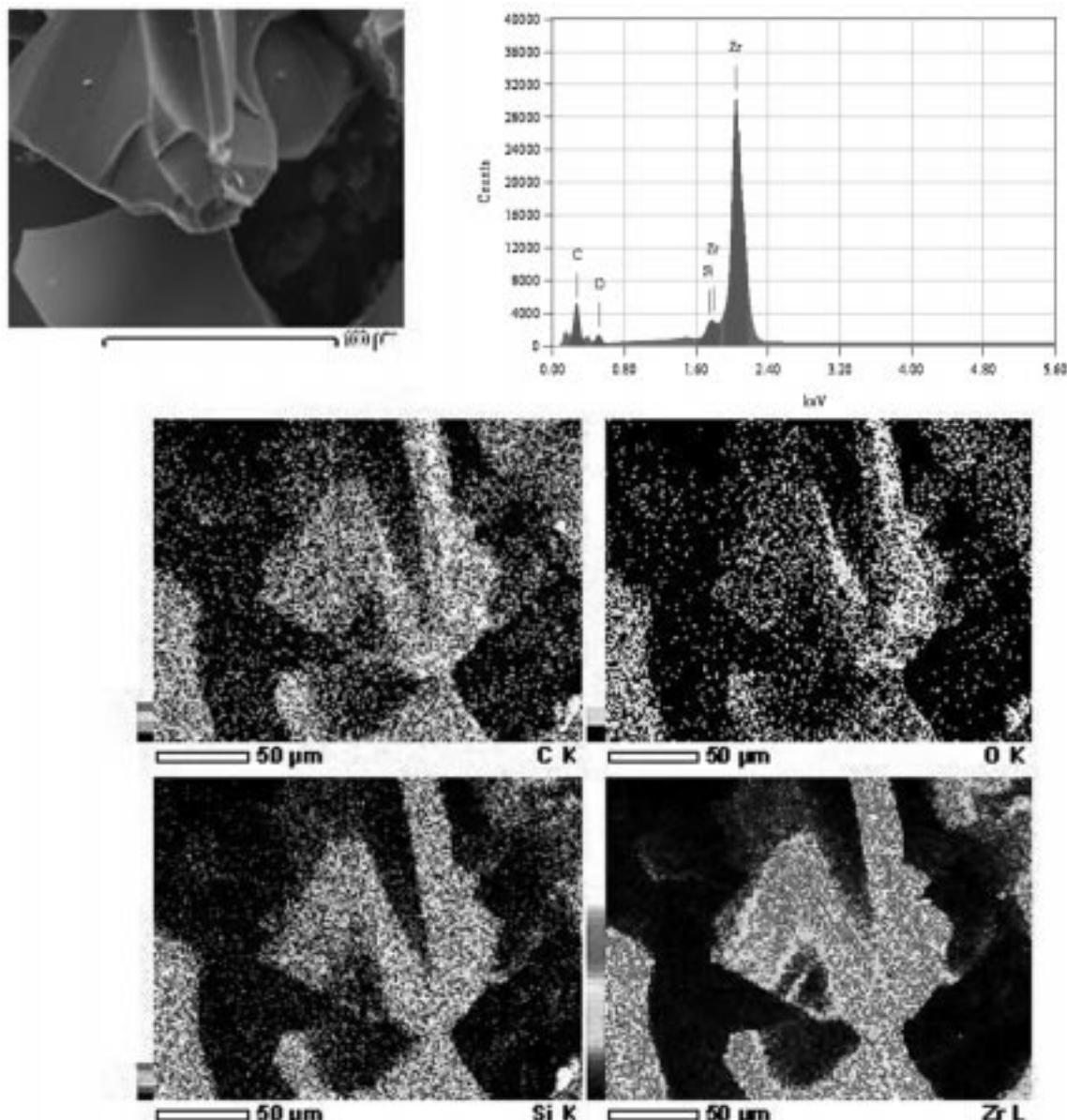


Рис. 7. СЭМ (с картированием) ZrP (пиролиз 700 °C)

SEM micrographs of ZrP (pyrolysis 700 °C) with element mapping

модификации углерод-углеродных материалов с целью создания непрерывных особо прочных керамических структур во всем объеме материала.

Разработана группа элементоорганических прекурсоров высокотемпературных керамик: SiC, SiZrC, HfC, TaC. Разработанные прекурсоры имеют высокую пропитывающую способность, высокий керамический выход и обеспечивают равномерное формирование керамических фаз в пористых, в том числе толстостенных, каркасах с различными схемами армирования.

Библиографический список

1. Niinistö L., Päiväsäari J., Niinistö J., Putkonen M., Nieminen M., Advanced electronic and optoelectronic materials by Atomic Layer Deposition: An overview with special emphasis on recent progress in processing of

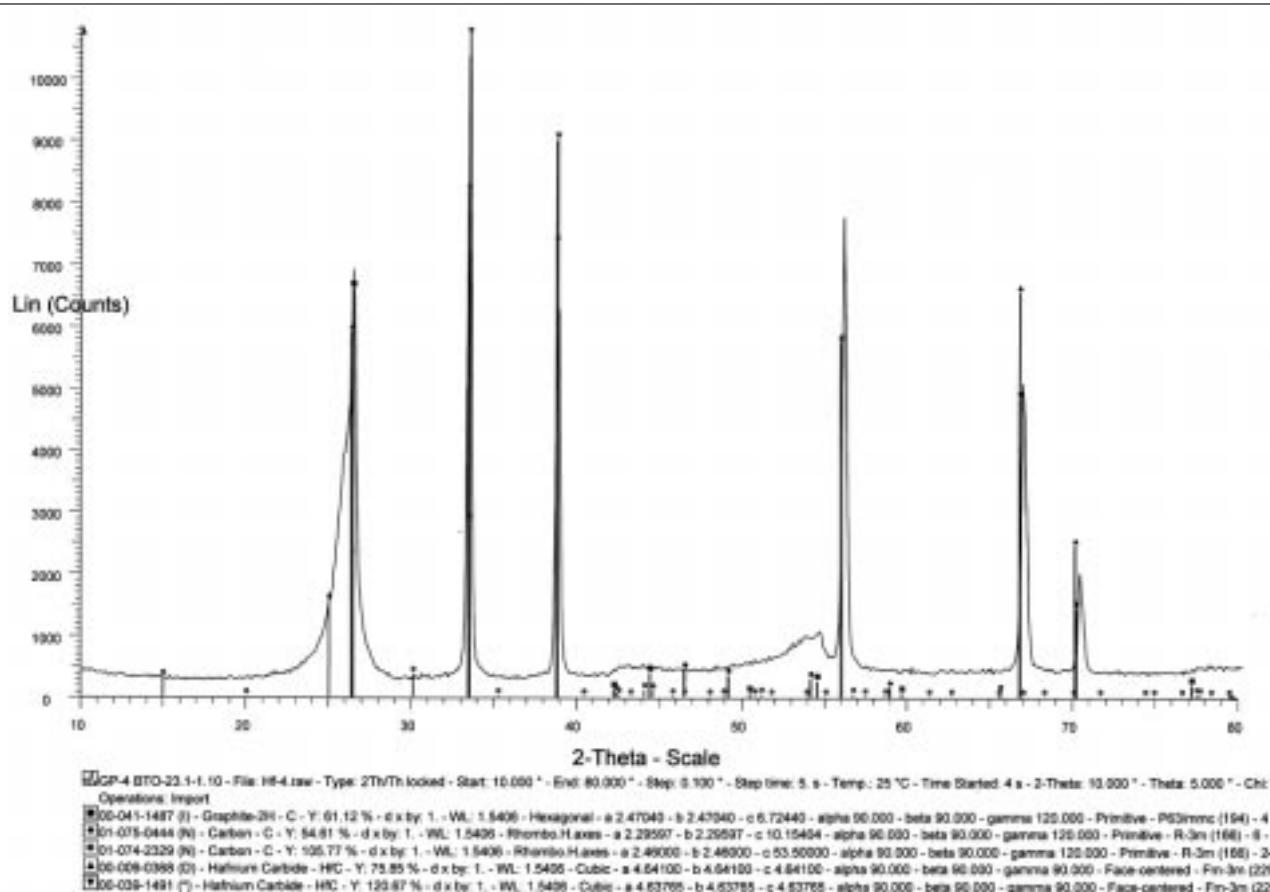


Рис. 8. Рентгенофазовый анализ углерод-углеродных композиционных материалов с покрытием из гафнийполимера

X-ray analysis of carbon-carbon composites with a coating of hafnium polymer

high- k dielectrics and other oxide materials, *Phys. Status Solidi*, 2004, A 201, p.1375.

2. Auciello O., Foster C.M., in: Nalwa H.S. (Ed.), *Handbook of Low and High Dielectric Constant Materials and Their Applications*, Academic Press, San Diego, 1999, pp. 113–136.

3. Scharf T.W., Prasad S.V., Mayer T.M., Goeke R.S., Dugger M.T., Atomic layer deposition of tungsten disulphide solid lubricant thin films, *J. Mater. Res.*, 2004, **19**, p. 3443 – 3446.

4. Tsapatsis M., Gavalas G.R., Xomeritakis G., in: Kanellopoulos N.K. (Ed.), *Recent Advances in Gas Separation by Microporous Ceramic Membranes, Membrane Science and Technology Series*, **6**, Elsevier, Amsterdam, 2000, pp. 397–416.

5. Creighton J.R., Ho P., in: Park J.-H., Sudarshan T.S. (Eds.), *Chemical Vapor Deposition, Surface Engineering Series*, **2**, ASM International, Materials Park, 2001, pp. 1–22.

6. Wunder V. K., Popovska N., Emig G., Hafnium carbide as a barrier in multilayer coatings by chemical vapor deposition (CVD): Pap. of the 12th European Conference on Chemical Vapour Deposition, Barcelona, Sept. 5-10, 1999: EUROCVD 12. Vol. 1 J. phys. Sec. 4=4. 1999, **9**, N 8, ч. 1, p. 509-516.

7. Bradley D.C., Thomas I.M., Metallo-organic compounds containing metal-nitrogen bonds, Part 1. Some dialkylamino-derivatives of titanium and zirconium, *J. of the Chemical Society*, 1960, p. 3857-3861.

8. Руководство по неорганическому синтезу / под ред. Г. Брауэр. – М.: Мир, 1985, т.4, с.1487-1488.

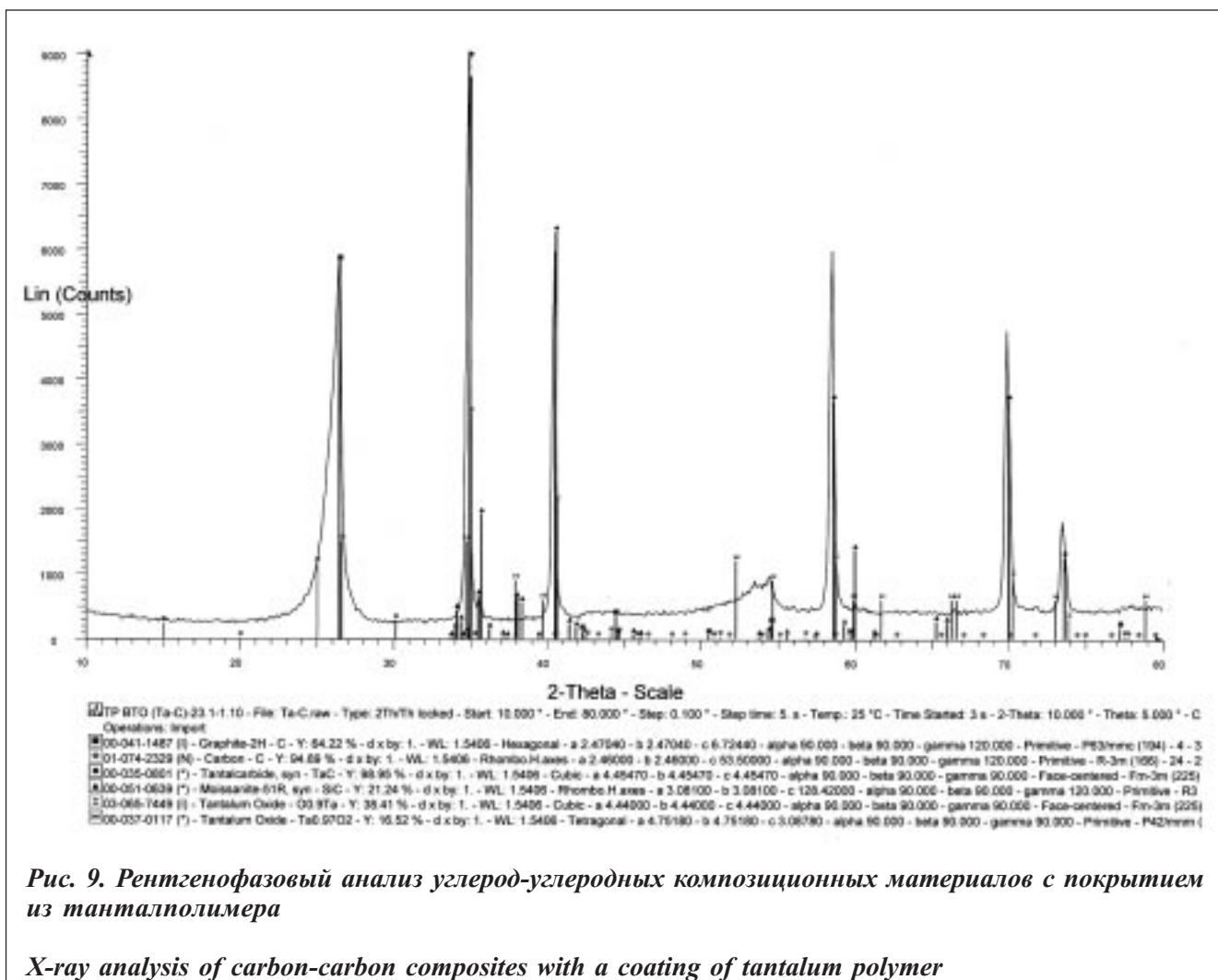


Рис. 9. Рентгенофазовый анализ углерод-углеродных композиционных материалов с покрытием из танталполимера

X-ray analysis of carbon-carbon composites with a coating of tantalum polymer

Сведения об авторах

М.Х.Блохина: мл. научный сотрудник ГНЦ РФ «ГНИИХТЭОС», Москва, Россия, mariya_blokhina@mail.ru, тел +7(495) 673 72 30;

Г.И.Щербакова³: д-р хим. наук, вед. научный сотрудник ГНЦ РФ «ГНИИХТЭОС», Москва, Россия, galina7479@mail.ru, тел +7(495) 673 72 30;

П.А.Стороженко: член-корр. РАН, д-р хим. наук, профессор, ген. директор ГНЦ РФ «ГНИИХТЭОС», Москва, Россия, eos2004@inbox.ru, тел +7(495) 673 49 53;

Д.В.Жигалов: мл. научный сотрудник ГНЦ РФ «ГНИИХТЭОС», Москва, Россия, erret@list.ru, тел +7(495) 673 63 22;

Д.В.Сидоров: канд. техн. наук, нач. лаборатории ГНЦ РФ «ГНИИХТЭОС», Москва, Россия, dennis-dv@mail.ru, тел +7(495) 673 72 30;

И.А.Тимофеев: канд. техн. наук, нач. отдела ОАО «Композит», Королев Московской области, Россия, timofeev.ivan@mail.ru, тел +7(495) 513 22 58;

П.А.Тимофеев: студент МГТУ им. Н.Э. Баумана, Москва, Россия, pa.timofeev@gmail.com, тел +7(499) 263 64 66.

³ Контактное лицо

546.261

НЕРАЗРУШАЮЩИЙ УЛЬТРАЗВУКОВОЙ КОНТРОЛЬ ТОЛЩИНЫ КАРБИДОКРЕМНИЕВОГО ПОКРЫТИЯ НА УГЛЕРОД-УГЛЕРОДНЫХ КОМПОЗИТАХ

(поступила в редакцию 29.10.2012, принята к печати – 10.11.2012)

**В.Г.Севастьянов¹, Е.П.Симоненко^{1,2}, В.В.Горский³, А.Н.Гордеев⁴, Н.П.Симоненко¹,
Н.Б.Генералова¹, Н.Т.Кузнецов¹**

¹*Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова РАН, Москва*

²*Московский государственный университет тонких химических технологий
им. М.В. Ломоносова, Москва*

³*OAO «ВПК «НПО машиностроения», Реутов, Московская область*

⁴*Институт проблем механики им. А.Ю. Ишлинского РАН, Москва*

Разработана методика неразрушающего контроля толщины карбидокремниевого покрытия на поверхности C/C-SiC-композитов с учетом шероховатости поверхности образцов. Выполнена верификация полученных методом ультразвуковой толщинометрии данных с применением оптической и сканирующей электронной микроскопии с энергодисперсионным анализом; установлено, что в пределах погрешности величин толщины покрытия, определенные тремя различными методами, совпадают. Показано, что уменьшение шероховатости поверхности образцов уменьшает погрешность определения толщины покрытия.

Ключевые слова: ультразвуковой контроль, толщинометрия, SiC, покрытие, углерод-углеродный материал, композиционный материал, неразрушающий контроль

NONDESTRUCTIVE ULTRASONIC CONTROL OF THE THICKNESS OF SiC-COATING ON C/C-COMPOSITES

**V.G.Sevastyanov¹, E.P.Simonenko^{1,2}, V.V.Gorsky³, A.N.Gordeev⁴, N.P.Simonenko¹,
N.B.Generalova¹, N.T.Kuznetsov¹**

¹*Kurnakov Institute of General and Inorganic Chemistry of the Russian Academia of Sciences,*

²*Lomonosov Moscow University of Fine Chemical Technology,*

³*Military-Industrial Corporation «NPO Mashinostroyenia»,*

⁴*Institute for Problems in Mechanics of the Russian Academy of Science*

A technique of nondestructive control of the thickness of SiC-coating on the C/C-SiC-composite surface taking into account the surface roughness of samples was developed. The data obtained by ultrasonic thickness gauging, optical and scanning electron microscopy with EDX-analysis were compared; it was found, that thickness values obtained by the three different methods are equal within limits of the error. It was shown that, decreasing surface roughness leads to a decrease in the error of measurement.

Key words: ultrasonic control, measuring of thickness, SiC, coating, carbon/carbon composite, composite material, nondestructive testing.

1. Введение

Углерод-углеродные материалы с карбидокремниевым покрытием имеют чрезвычайно важное практическое значение для изготовления деталей авиационной и ракетно-космической техники, а также для решения специальных трибологических задач [1-5]. Надежное определение толщины карбидокремниевого покрытия на поверхности углерод-углеродных материалов и выявление дефектов в приповерхностных слоях методами неразрушающего контроля важны для оценки качества изготавливаемых материалов и изделий, исследования их стойкости к факторам внешних воздействий.

Ультразвуковая толщинометрия получила сегодня широкое распространение, поскольку она позволяет решать широкий спектр задач [6-11]: этот метод активно используется при контроле толщины резины, стенок труб, металлокаркаса и лакокрасочных покрытий. Важно и то, что ультразвуковые толщинометры дают возможность в очень короткий промежуток времени (не более 2–3 секунд) контролировать и толщину подложки, и толщину покрытия; они имеют широкий диапазон измерения толщин, отличаются высокой производительностью, низкой погрешностью, компактностью и невысокой стоимостью. В результате при измерении толщины покрытий выбор многих предприятий останавливается именно на ультразвуковой толщинометрии.

Целью настоящей работы является разработка с применением модельных и промышленных образцов методики измерения толщины карбидокремниевого покрытия на поверхности углерод-углеродных композиционных материалов ультразвуковым методом с учетом шероховатости поверхности.

2. Экспериментальная часть

Использованные материалы: коллоидно-углеродистый раствор ТО-12 ТУ 16-538.317-77 (производитель «НИИЭИ», дисперсионная среда – этиловый спирт), лак бакелитовый марки ЛБС-1 ГОСТ 901-78 (высший сорт, производитель ОАО «Карболит»), пластины монокристаллического кремния ПБЦ 0.032.015.ТУ, кремний повышенной чистоты для электронной промышленности, микропорошок карбидокремниевый (основная фракция 14 мкм).

Неразрушающее определение толщины покрытия карбида кремния на поверхности углерод-углеродного материала осуществлялось с использованием ультразвукового толщинометра покрытий PosiTector 200 B Adv (DeFelsko).

Определение параметров шероховатости поверхности выполнялось с использованием портативного измерителя шероховатости TR200 (Time Group Inc.).

Верификация результатов неразрушающего контроля проводилась методами оптической (микроскоп «Полам Л-211») и сканирующей электронной микроскопии (сканирующие электронные микроскопы CamScan S-2 и Carl Zeiss NVision40). Элементный состав фаз определялся с помощью приставки для энергодисперсионного анализа EDX Oxford Instrumets.

2.1. Обоснование совместного использования ультразвукового толщинометра PosiTector 200 B Adv и измерителя шероховатости TR200

В рамках исследований использовался один из наиболее распространенных ультразвуковых толщинометров PosiTector 200 B Adv, что связано с необходимостью оценить перспективы применения таких моделей для рутинного контроля масштабных изделий из углерод-углеродных материалов с карбидокремниевым покрытием. Известно, что применимость ультразвуковых толщинометров слабо

зависит от электрической проводимости или магнитных свойств покрытия и подложки, что выгодно их отличает, например, от также широко использующихся вихревых толщиномеров, которые позволяют контролировать толщину покрытий, нанесенных на металлическое основание.

Выбранный нами прибор портативен и компактен, позволяет выполнять измерения быстро и на месте, определять большой интервал толщин (в данном случае от 13 мкм до 1 мм) с низкой погрешностью ($\leq 3\%$), а также благодаря своим функциям дает возможность учесть повышенную шероховатость поверхности. Получаемый график распространения ультразвука в объеме материала позволяет судить о характере межфазной границы «подложка – покрытие», кроме того, имеется возможность исследовать многослойные покрытия (до трех слоев), различая слои из материалов даже со сходными свойствами.

На предварительном этапе исследований установлено, что шероховатость поверхности влияет на точность определения толщины покрытий, поэтому для всех образцов предварительно измерялась шероховатость поверхности, которая учитывалась в настройках ультразвукового толщинометра.

2.2. Разработка методики неразрушающего контроля толщины покрытия с применением модельных образцов

Для разработки методики неразрушающего контроля толщины карбидокремниевого покрытия на поверхности углерод-углеродных материалов, полученных путем паро- и жидкотвердого силицирования, изготовлен ряд модельных образцов. Поскольку по данным элементного и фазового анализа в состав целевых материалов входят углерод (сажа, графит), карбид кремния и избыточный кремний, в модельных образцах в различных сочетаниях использованы эти компоненты – табл. 1.

В качестве подложек использовались пластины полированного монокристаллического кремния, графита (на поверхности имеются неглубокие дефекты механического происхождения глубиной 10-20 мкм) и специально изготовленные таблетки на основе абразивного карбидокремниевого микропорошка с размером частиц основной фракции 14 мкм. По данным элементного анализа установлено, что стартовый порошок SiC в небольшой доле оксидирован – содержит $\sim 6\%$ ат. SiO_2 . Основными примесями являются алюминий (1,5 % ат.), кальций (0,5 % ат.), натрий (0,4 % ат.), хлор (0,3 % ат.), железо (0,3 % ат.) и магний (0,2 % ат.). Таблетки (диаметром 2 см и толщиной 4-6 мм) прессовались на цилиндрической пресс-форме с усилием 13 МПа/см², в качестве связующего использован раствор бакелитового лака ЛБС-1 в этиловом спирте (массовое содержание углерода после карбонизации составляет 14,5 %). Соотношение SiC:раствор лака составляло – 1 г порошка SiC на 0,3 г спиртового раствора смолы. Далее таблетки высушивались при температуре

Таблица 1

Изготовленные модельные образцы пар «подложка - покрытие»

		Материал покрытия		
		SiC	Si	C (графит)
Материал подложки	Si	A1, A2	A3, A4	A5, A6
	SiC	B1, B2	B3, B4	B5, B6
	C	B1, B2	B3, B4	B5, B6

70 °C на воздухе до прекращения изменения массы. Полученные образцы помещались в программируемый муфельный шкаф, выдерживались при температуре 200±20 °C в течение 1 часа для отверждения смолы, что придавало образцам прочность, достаточную для дальнейших манипуляций. По данным оптической микроскопии установлено, что размер зерна существенно ниже 100 мкм, отсутствуют заметные каверны и неровности.

Для всех описанных подложек выполнено исследование шероховатости поверхности при длине оценки 0,25 мм. Наиболее грубой поверхностью обладают модельные подложки из графита (например, В1 и В4, для которых параметр R_a – среднее арифметическое значение перепада высот – достигает 2,3-2,4 мкм, а R_{max} – максимальный перепад высот – 13,7-13,8 мкм), высокая шероховатость наблюдается также у некоторых образцов на основе карбидокремниевого порошка (так, для образцов Б2, Б6 параметр R_{max} составляет 8,9-9,9 мкм).

В отличие от описанных подложек, шероховатость кремниевых пластин чрезвычайно мала – для них характерен параметр R_{max} - 0,020 мкм или 20 нм.

Составы для нанесения модельных покрытий готовились на основе порошков целевых веществ (кремния, карбида кремния и графита) в виде их суспензии в растворе лака бакелитового ЛБС-1.

Исключением являлся углеродсодержащий состав, который приготовлен на основе промышленно выпускаемой суспензии высокодисперсного графита (содержание графита ~ 120 г/л) и раствора вышеупомянутого лака.

Соотношение компонентов для приготовления суспензий:

- m(SiC,14 мкм)/m(р-р смолы) = 2,00/3,00;
- m(Si_{порош})/m(р-р смолы) = 2,00/3,00,
- m(сusp. граф.)/m(р-р смолы) = 2,14/3,00.

Полученные суспензии наносились на поверхность модельных подложек, высушивались при температуре 70 °C. Далее образцы подвергались термической обработке при температуре 200±20 °C в течение 1 часа для отверждения полимерного связующего, обеспечивающего адгезию модельного покрытия к модельной подложке. Данные по массе покрытий приведены в таблице 2. На поверхность ряда модельных образцов нанесены по два идентичных слоя.

Исследована шероховатость поверхности покрытий изготовленных модельных образцов, параметр R_{max} приведен в таблице 2. Как видно, наибольшим перепадом высот обладают образцы с покрытием на основе порошка кремния. Установлено, что образцы с двухслойным покрытием кремния А4, Б4 и В4 обладают перепадом высот более 160 мкм. Наименее шероховатой является поверхность модельных образцов с карбидокремниевым покрытием.

С учетом установленной для каждого образца шероховатостью поверхности выполнены измерения толщины покрытий различного состава на модельных образцах. Для этого прибор предварительно калибруется по набору калибровочных пластин, по данным о шероховатости поверхности устанавливается минимально измеряемое значение толщины. Далее с применением контактного геля производится серия из десяти измерений в интересующей области образца и определяются статистические значения. Основные результаты приведены в таблице 3.

С целью верификации данных по ультразвуковой толщинометрии выполнялось исследование толщины покрытий на модельных подложках с помощью метода оптической микроскопии. Наблюдение границы раздела между покрытием и подложкой позволило определить толщину покрытий. Выполнялось по 4 измерения для каждой микрофотографии. В качестве примеров на рис. 1 приведена микроструктура шлифов различных образцов. Методом сканирующей электронной микроскопии также по усреднению результатов 4 измерений определялись толщины покрытий на поверхности модельных образцов. Суммирование полученных данных приведено в таблице 3.

Таблица 2

Характеристики модельных подложек и покрытий, в том числе максимальный перепад высот R_{\max} на длине оценки 0,25 мм

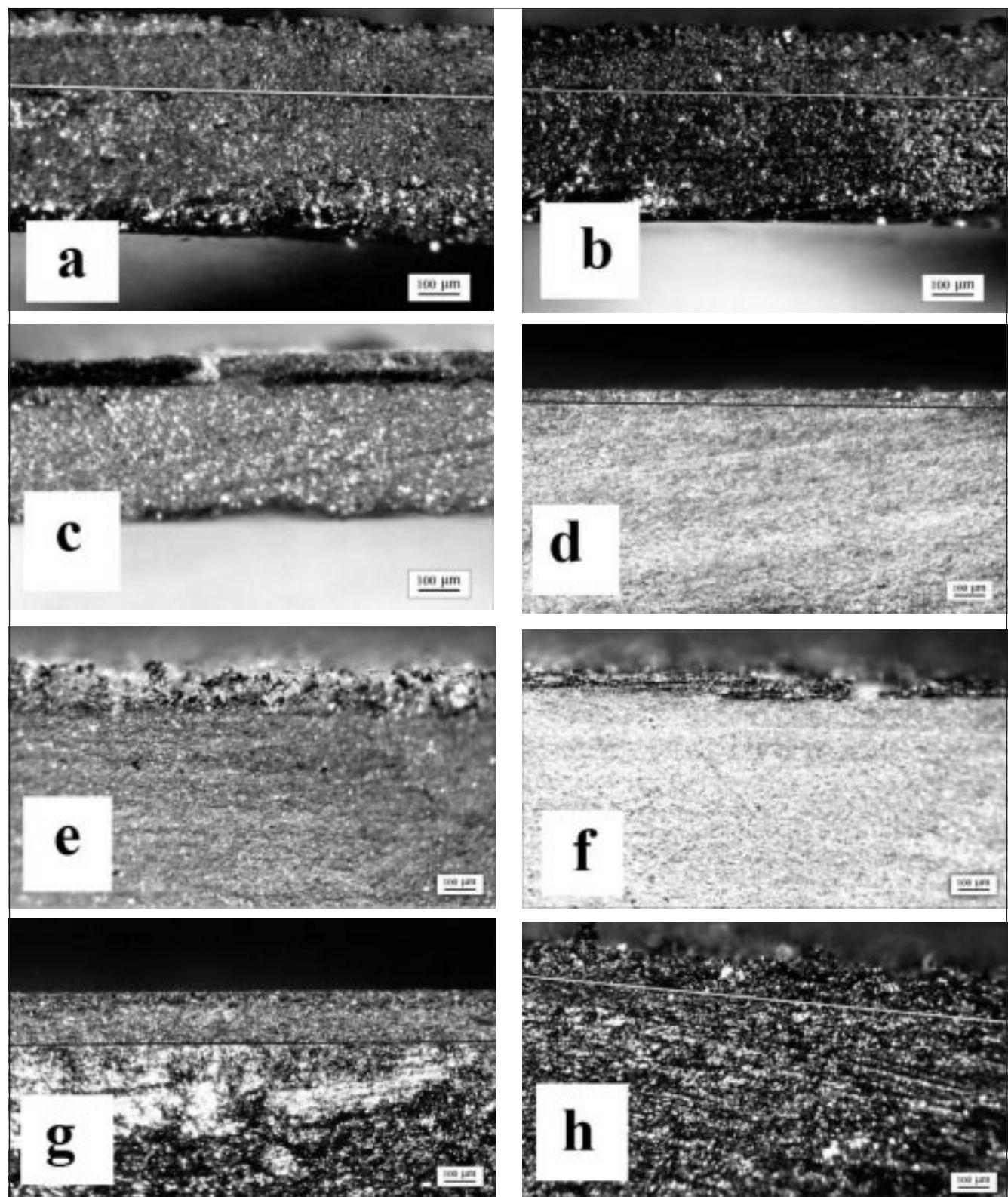
Номер образца	Вид подложки	Вид покрытия	Масса подложки, г	Масса покрытия, г	R_{\max} , мкм
A1	кремний	SiC 1 слой	0,4725	0,0957	8,159
A2	кремний	SiC 2 слоя	0,363	0,1097	5,519
A3	кремний	Si 1 слой	0,1993	0,0531	26,36
A4	кремний	Si 2 слоя	0,3007	0,0875	> 160 мкм
A5	кремний	графит 2 слоя	0,3354	0,0303	12,43
A6	кремний	графит 1 слой	0,2679	0,0139	9,680
Б1	SiC	SiC 1 слой	3,0012	0,1263	4,239
Б2	SiC	SiC 2 слоя	2,3484	0,0591	10,07
Б3	SiC	Si 1 слой	2,7245	0,0637	10,07
Б4	SiC	Si 2 слоя	2,6105	0,0959	> 160 мкм
Б5	SiC	графит 2 слоя	2,6279	0,0333	8,520
Б6	SiC	графит 1 слой	2,3812	0,0181	21,12
B1	графит	SiC 1 слой	1,949	0,0926	6,380
B2	графит	SiC 2 слоя	1,7049	0,1187	9,939
B3	графит	Si 1 слой	2,0916	0,0388	32,75
B4	графит	Si 2 слоя	2,2381	0,0849	> 160 мкм
B5	графит	графит 2 слоя	2,4824	0,0313	12,11
B6	графит	графит 1 слой	2,6195	0,0189	30,47

Как видно из полученных данных, в рамках доверительных интервалов значения толщин покрытий, полученные с использованием ультразвукового толщинометра *PosiTector 200 B Adv* и методом прямого измерения на шлифах образцов, совпадают. Исключением является ряд образцов с карбидокремниевой модельной подложкой, для которых толщина методом оптической микроско-

Таблица 3

Средняя толщина покрытия $H_{\text{средн.}}$ на модельных образцах, установленная различными методами, а также параметр шероховатости R_{\max} для исходных подложек и полученных покрытий

Наименование образца	R_{\max} подложки, мкм	R_{\max} покрытия, мкм	$H_{\text{средн}}$ УЗ толщ., мкм	$H_{\text{средн}}$ опт.микр., мкм	$H_{\text{средн}}$ СЭМ, мкм
A1	0,020	8,159	122±20	136±1	134±5
A2	0,020	5,519	152±10	184±11	185±25
A3	0,020	26,36	230±25	175±13	193±18
A4	0,020	>160	231±22	247±20	255±31
A5	0,020	12,43	82±7	71±3	83±10
A6	0,020	9,680	112±4	79±13	91±12
Б1	6,130	4,239	56±9	209±9	52±13
Б2	8,930	10,07	93±43	47±8	75±19
Б3	4,420	10,07	235±18	153±17	195±10
Б4	5,639	>160	112±19	157±15	151±30
Б5	6,260	8,520	49±14	63±11	50±6
Б6	9,859	21,12	31±7	45±10	37±5
B1	13,81	6,380	108±86	159±8	124±49
B2	5,119	9,939	53±5	204±10	204±7
B3	13,69	32,75	115±23	-	116±15
B4	9,039	>160	124±25	127±22	149±19
B5	8,279	12,11	51±9	45±15	56±5
B6	9,739	30,47	24±3	22±7	28±6



Продолжение на следующей странице

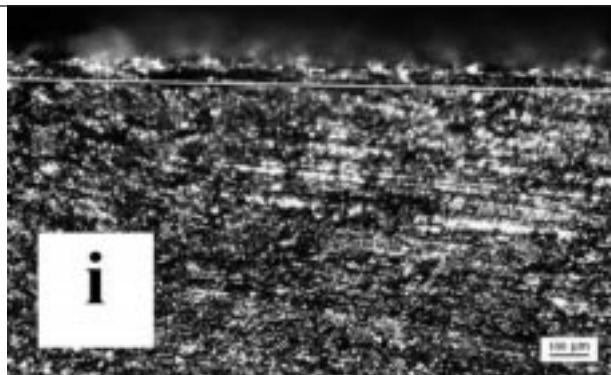


Рис. 1. Микроструктура шлифов образцов (оптическая микроскопия): (а) – А2, (б) - А3, (в) – А6, (г) – Б2, (д) – Б4, (е) – Б6, (ж) – В1, (з) – В4, (и) – В5

The optical micrographs the cross-sections of samples (a) - A2, (b) - A3, (c) – A6, (d) – Б2, (e) – Б4, (f) – Б6, (g) – В1, (h) – В4, (i) – В5

ции определена неверно, что связано с тем, что материал подложки и покрытия для образцов В1 и Б2 (пара «карбид кремния – карбид кремния») совпадал. Для образцов Б3 и Б4 (пара «карбид кремния – кремний») из-за неоднородности покрытия и большого перепада высот наблюдаются некоторые отклонения.

Наиболее близка по химическому составу к целевым образцам углерод-углеродного материала с покрытиями (SiC, Si, избыточный графит) серия В (подложка – графит). Для этой серии совпадение в пределах доверительных интервалов наблюдается для всех образцов, за исключением образца В2: вероятно, измерение осуществлено только для верхнего из двух карбидокремниевых слоев.

Полученные результаты позволяют рекомендовать данные методики измерения толщины покрытия для апробации на углерод-углеродном материале с карбидокремниевым слоем на поверхности.

2.3. Испытания разработанной методики неразрушающего контроля толщины покрытия для углерод-углеродных композиционных материалов с карбидокремниевым слоем

В качестве композиционных углерод-углеродных образцов с покрытием карбида кремния на поверхности использовались образцы U1 и U2, внешний вид которых показан на рис. 2.

Для данных образцов определены параметры шероховатости на базовой длине 0,25 мм, полученные значения максимального перепада высот R_{max} составили 11,4 и 22,6 мкм для U1 и U2, соответственно.

С использованием ультразвукового толщиномера PosiTector 200 В Adv определена толщина покрытия на поверхности образцов U1 и U2, которая составила 93±11 и 150±38 мкм, соответственно. Для образца U2 следует отметить не только большую по сравнению с образцом U1 шероховатость поверхности, а также большее стандартное отклонение значений, что может говорить о неоднородности покрытия на поверхности.

Для верификации данных по толщине покрытия, полученных с использованием ультразвукового толщиномера, использовалась оптическая и сканирующая электронная микроскопия шлифов образцов; результаты суммированы в таблице 4. В качестве примера на рис. 3 показана микроструктура шлифа образца U1. В связи с тем, что образцы имеют высокую шероховатость поверхности, а слой, как видно из микрофотографий, неравномерен по толщине, использовалось по три микрофотографии для каждого образца.

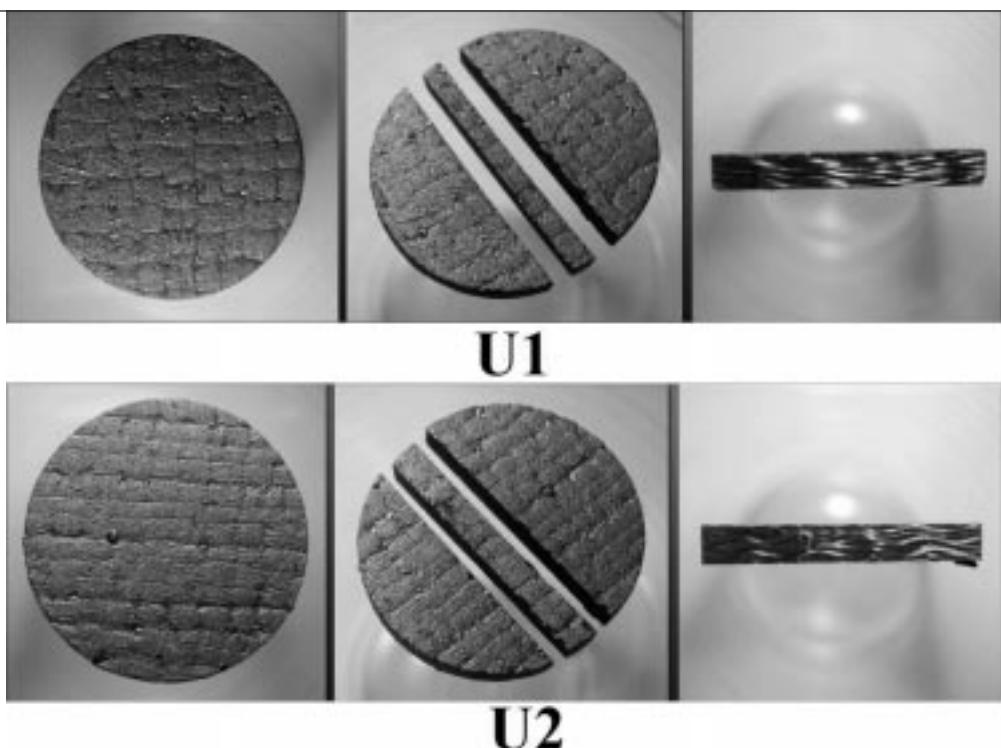


Рис. 2. Внешний вид образцов U1 и U2

The optical micrographs of samples U1 and U2

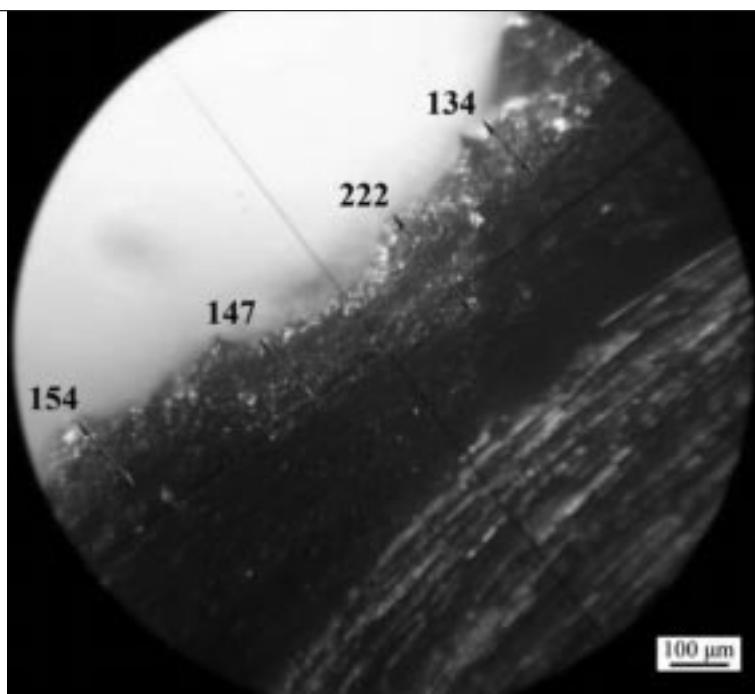


Рис. 3. Микроструктура среза образца U1 (оптическая микроскопия)

The optical micrograph the cross-sections of sample U1

Таблица 4

Толщина карбидокремниевого покрытия на углерод-углеродных образцах, установленная различными методами, а также параметр шероховатости R_{\max} покрытия

Наименование образца	R_{\max} покрытия, мкм	$H_{\text{средн}}$ УЗ толщ., мкм	$H_{\text{средн}}$ опт.микр., мкм	$H_{\text{средн}}$ СЭМ, мкм
U1	11,35	93±11	135±57	100±19
U2	22,60	150±38	135±55	117±30

Более строгое определение значений толщины покрытий осуществлялось с применением сканирующей электронной микроскопии в сочетании с энергодисперсионным анализом распределения отдельных элементов – кремния и углерода; полученные микрофотографии и карты распределения элементов по срезу образцов приведены на рис. 4.

Как видно, выполнение картирования микрофотографий с использованием энергодисперсионного анализа позволяет более четко разделить области, отвечающие покрытию и объему образца (подложки). Полученные в результате усреднения значения толщины карбидокремниевого покрытия на поверхности С/С-композитов приведены также в таблице 4.

Как видно, несмотря на большой перепад высот на поверхности образца, в пределах интервалов погрешностей, данные полученные методом ультразвуковой толщинометрии и методом прямого измерения с использованием оптической и сканирующей электронной микроскопии, близки по значению.

3. Заключение

Разработаны методики неразрушающего ультразвукового контроля толщины карбидокремниевого покрытия на поверхности С/С-SiC-композитов с учетом предварительно измеренной шероховатости поверхности образцов. Показано, что уменьшение шероховатости поверхности образцов уменьшает погрешность определения толщины покрытия.

Разработанные методики можно рекомендовать для определения толщины карбидокремневых покрытий на поверхности углерод-углеродных материалов, в том числе для контроля их свойств в процессе эксплуатации, а также для оценки качества материалов и их вероятной стойкости к факторам внешних воздействий.

Исследования выполнены при частично финансовой поддержке грантов РФФИ 10-01-00841-а и 12-03-33005-мол_а_вед.

Библиографический список

1. Yin L., Zhao D.L., Shen Z.M., Structure Evolution of 3D Needled C/C-SiC Composites Prepared by Reactive Melt Infiltration, *Proc. of the 7th National Conf. on Chinese Functional Mat. and Appl.*, 2010, **1-3**, P. 207 – 211.

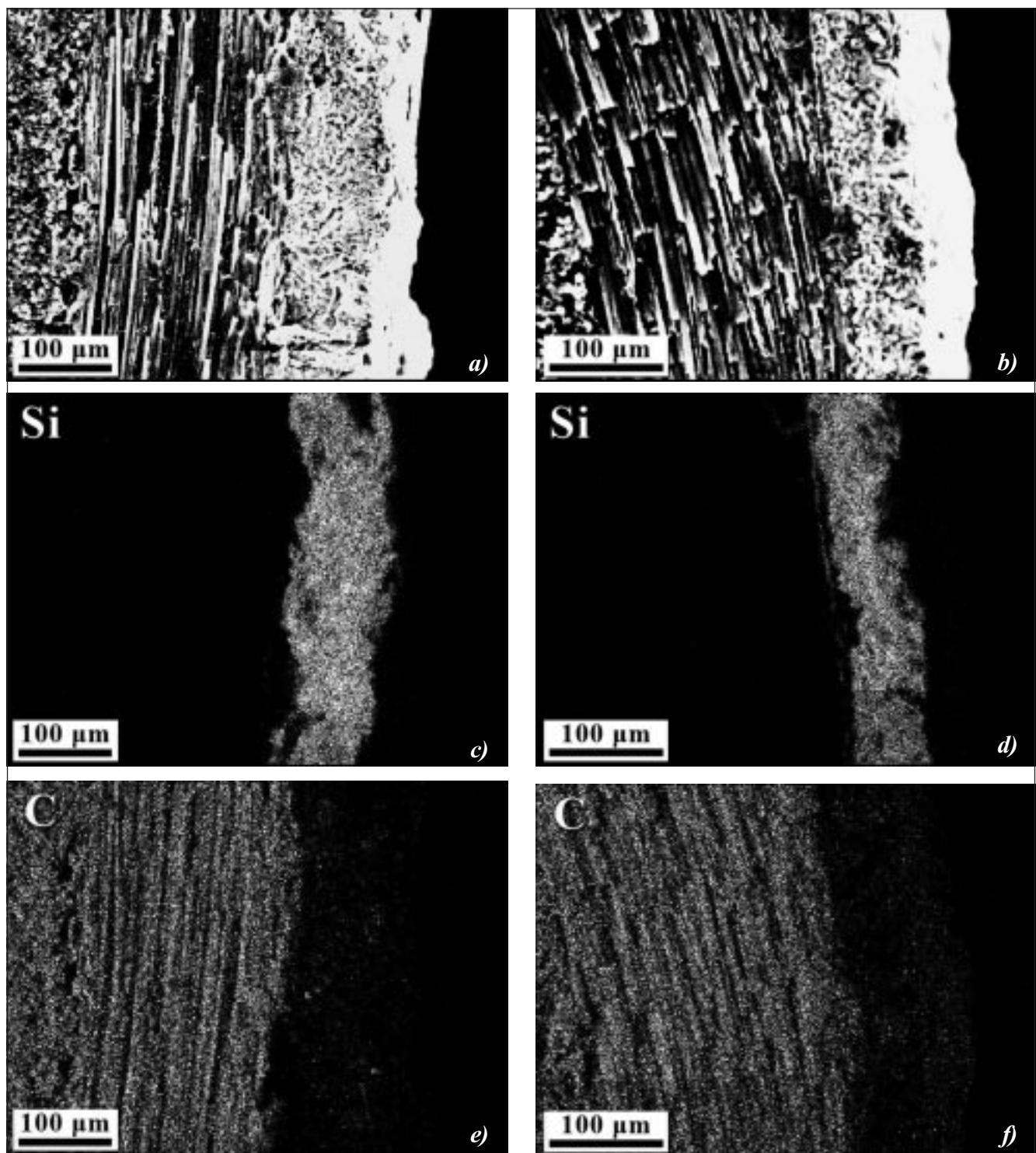


Рис. 4. Микрофотографии срезов модельных образцов U1 (а) и U2 (б) и соответствующие карты распределения элементов по глубине: кремния (с, д) и углерода (е, ж)

The microstructure of model samples U1(a) and U2(b) and mapping silicon (c, d) and carbon (e, f) in the samples

2. Patel M., Saurabh K., Prasad V.V.B., Subrahmanyam J., High temperature C/C-SiC composite by liquid silicon infiltration: a literature review, *Bull. of Mat. Sci.*, 2012, **35**, N 1. P. 63 – 73.
3. Krenkel W., C/C-SiC Composites for Hot Structures and Advanced Friction Systems, *Ceram. Eng. Sci. Proc.*, 2003, **24**, N 4, P. 583 – 592.
4. Krenkel W., Berndt F., C/C–SiC composites for space applications and advanced friction systems, *Mater. Sci. Eng. A.*, 2005, **412**, N 1–2. P. 177–181.
5. Li Z., Xiao P., Xiong X.A., Preparation and properties of C/C-SiC brake composites fabricated by warm compacted-in situ reaction, *Int. J. of Min. Met. and Mat.*, 2010, **17**, N 4. P. 500 – 505.
6. Ермолов И.Н., Алешин Н.П., Потапов А.И., *Неразрушающий контроль*. В 5 кн., Кн. 2. *Акустические методы контроля*: Практическое пособие. 1991. 283 с.
7. Алешин Н.П., Лупачев В.Г., *Ультразвуковая дефектоскопия*: Справочное пособие. – Мн.: Выш. шк. 1987, 271 с.
8. *Приборы для неразрушающего контроля материалов и изделий*: Справочник в 2-х томах, под ред. д.т.н. проф. В.В.Клюева. М.: Машиностроение, 1976.
9. Margetan F.J., Richter N., Thompson R.B., Further Testing and Development of Simulation Models for UT Inspections of Armor, *Review of Progress in Quantitative Nondestructive Evaluation*, 2012, **31A-31B**, N 1430, P. 1121 – 1128.
10. Kubohori T., Ito T., Wahi W., Inui Y., Ikuta T., Evaluation of Thermal Sprayed Coating Using Ultrasonic Inspection by Means of Bottom Echo Back Reflection, *Transactions of Nonferrous Metals Society of China*, 2009, **19**, N 4, P. 984 – 987.
11. Hasiotis T., Badogiannis E., Tsouvalis N.G., Application of Ultrasonic C-Scan Techniques for Tracing Defects in Laminated Composite Materials, *Strojniski Vestnik – Journal of Mechanical Engineering*, 2011, **57**, N 3, P. 192 – 203.

Сведения об авторах

В.Г. Севастьянов¹: чл.-корр. РАН, заведующий сектором Института общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова РАН, Москва, Россия, v_sevastyanov@mail.ru, +7(495) 954 41 26;

Е.П. Симоненко: к.х.н., доцент кафедры неорганической химии Московского государственного университета тонких химических технологий им. М.В. Ломоносова, Москва, Россия, ep_simonenko@mail.ru, +7(495) 954 41 26;

Б.В. Горский: д-р техн.наук, главный научный сотрудник Открытого акционерного общества «Военно-промышленная корпорация «Научно-производственное объединение машиностроения», Реутов, Московская обл., Россия, +7(495) 528-31-12;

А.Н. Гордеев: канд. физ.-мат. наук, старший научный сотрудник Института проблем механики им. А.Ю. Ишлинского Российской академии наук, Москва, Россия, +7 (495) 434-16-64;

Н.П. Симоненко: аспирант Института общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова РАН, Москва, Россия, n_simonenko@mail.ru, +7(495) 954 41 26;

Н.Б. Генералова: канд. хим. наук, старший научный сотрудник Института общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова РАН, Москва, Россия, +7(495) 954 41 26;

Н.Т. Кузнецов: академик, заведующий лабораторией Института общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова РАН, Москва, Россия, ntkuz@igic.ras.ru, +7(495) 952 39 22.

¹ Контактное лицо