

## ВЛИЯНИЕ МОДИФИКАЦИИ КАРКАСОВ ИЗ УГЛЕРОДНОЙ ТКАНИ С ПОМОЩЬЮ МУНТ НА СТАДИЮ НАСЫЩЕНИЯ ПИРОУГЛЕРОДОМ В ПРОЦЕССЕ ПОЛУЧЕНИЯ УГЛЕРОД-УГЛЕРОДНОГО КОМПОЗИЦИОННОГО МАТЕРИАЛА

(поступила в редакцию – 28.12.2014, принята в печать – 20.05.2015)

С.М.Никулин<sup>1,2</sup>, А.А.Ташкинов<sup>2</sup>, В.Е.Шавшуков<sup>2</sup>, А.В.Рожков<sup>1,2</sup>

<sup>1</sup> Уральский научно-исследовательский институт композиционных материалов, г. Пермь

<sup>2</sup> Пермский национальный исследовательский политехнический университет, г. Пермь

Рассмотрен способ получения наномодифицированного углерод-углеродного композиционного материала из углеволокнистой преформы и пиролитического углерода, осаждаемого изотермическим методом, в котором каталитические частицы формировались на поверхности углеродных волокон термическим разложением составов на основе солей каталитически активных металлов и восстановителей, а наномодификация углеволокнистой преформы проводилась синтезом многослойных углеродных нанотрубок методом газофазного химического осаждения. На полученных материалах были определены плотность и открытая пористость. По результатам исследований были выявлены зависимости влияния углеродных нанотрубок и катализаторов на процесс изотермического насыщения пироуглеродом.

**Ключевые слова:** пиролитический углерод, многослойные углеродные нанотрубки, предкатализатор, плотность, открытая пористость.

## AN EFFECT OF MODIFICATION OF THE CARBON FABRIC SKELETON BY MWCNTS ON THE PYROLYTIC CARBON SATURATION STAGE IN THE PROCESS OF FABRICATION CARBON-CARBON COMPOSITE MATERIAL

S.M.Nikulin<sup>1,2</sup>, A.A.Tashkinov<sup>2</sup>, V.E.Shavshukov<sup>2</sup>, A.V.Rozhkov<sup>1,2</sup>

<sup>1</sup> Ural Scientific Research Institute of Composite Materials

<sup>2</sup> Perm National Research Polytechnic University

A way of fabrication nanomodified carbon-carbon composite material, carbon-fiber preform with pyrolytic carbon deposited isothermal method, wherein the catalyst particles formed on the surface of carbon fibers by the thermal decomposition of compositions based on salts of the catalytically active metal and reducing and nanomodification carbon-fiber preforms carried synthesis of multi-walled carbon nanotubes by chemical vapor deposition. Density and open porosity of the material obtained were measured. According to the research have been identified depending on the effect of carbon nanotubes and catalysts for the process of isothermal saturation of pyrolytic carbon.

**Keywords:** pyrolytic carbon, multi-walled carbon nanotubes, precatalyst, density, open porosity.

### 1. Введение

Пиролитический углерод – поликристаллический однофазный материал, обладающий высокой химической и температурной стойкостью. В инертной среде пиролитический углерод сохраняет работоспособность до 2000 °С в течение длительного времени. Он практически непроницаем для газов и жидкостей, не окисляется на воздухе до температуры 450 °С.

Различают изотропную и ламинарную разновидности пиролитического углерода, а ламинарная разновидность делится на грубую и гладкую формы. Грубый ламинарный пиролитический углерод представляет собой частицы в форме конусов. Данная форма хорошо поддается графитации, и степень графитации достигает 80%.

Гладкий ламинарный пиролитический углерод не обладает конусной формой и формируется на основе уплощенных пор или волнистых структур. Обладает частичной графитируемостью от 20 до 70%.

Изотропный пиролитический углерод является типичным представителем микропористого углерода с произвольными областями, образованными малым числом базовых структурных единиц. Он совершенно не подвержен графитации [1].

Он может быть получен путем пиролиза углеродсодержащих соединений в конденсированной фазе или из гомогенно или гетерогенно разлагающихся газов и паров. Последний метод является наиболее распространенным [2].

Также следует отметить, что композиционные материалы, получаемые осаждением пироуглерода из газовой фазы, обладают большей прочностью, чем с пироуглеродом, формируемым из конденсированной фазы [3].

При пиролизе образуется ряд веществ от водорода до высокомолекулярных соединений с высоким соотношением С/Н, являющихся продуктами конденсации и рекомбинации осколков углеводородных молекул, возникающих на начальных стадиях пиролиза, а также при пиролизе промежуточных продуктов [4].

Образование пироуглерода может быть обусловлено, как ароматическими, так и ацетиленовыми молекулами. При относительно низких температурах (менее 1500 °С) протекает процесс осаждения пиролитического углерода из ароматического состава газа. При более высоких температурах осаждение пиролитического углерода происходит из более простых молекул, типа ацетилена. Ароматические молекулы осаждаются параллельно поверхности, формируя анизотропный пиролитический углерод. Пиролитический углерод, осаждаемый из молекул ацетилена, обладает меньшей анизотропностью так, как молекулы осаждаются менее упорядоченно [5].

В зависимости от параметров процесса осаждения пиролитического углерода на поверхности подложки может быть получена любая из структурных форм пиролитического углерода. При уплотнении пиролитическим углеродом пористых заготовок из волокнистого или тканого наполнителя процесс осложняется. Это связано с широким диапазоном размеров пор волокнистой заготовки, доступных для транспорта газа и существенным изменением этого параметра, а также доступной для осаждения поверхности в ходе пиролиза. В результате в отдельных микрообъемах заготовки может формироваться пиролитический углерод разных структурных форм.

Для достижения высоких показателей прочности УУКМ на стадии насыщения необходимо обеспечить наибольшую глубину проникновения пироуглерода.

## 2. Эксперименты

Одним из наиболее простых способов интенсификации процесса осаждения пиролитического углерода является модификация волокнистого или тканого наполнителя многослойными углеродными нанотрубками (МУНТ)(ТУ 2166-030-07523132-2010). МУНТ, обладая большой удельной поверхностью, дают предпосылки для ускорения реакции насыщения пиролитическим углеродом.

В настоящей работе насыщение пиролитическим углеродом проводилось изотермическим методом для пакетов из 4 слоев ткани УТ-900ПМ (Стандарт организации. Ткань углеродная УТ-900П. СТО 1916-502-75969440-2006).

Ткань УТ-900ПМ вырабатывается с применением двух типов углеродной нити прошедших высокотемпературную обработку (нити УКН-12К используется в основе, сдвоенная нить УКН-6К в утке) с модулем упругости не менее 250 ГПа и прочностью элементарной нити не менее 2,8 ГПа. Поверхностная плотность ткани составляет  $540 \pm 30$  г/м<sup>2</sup> (Стандарт организации 1916-502-75969440-2006).

Пакеты из ткани получали прошивкой углеродной нитью Урал-НШ/215-24А. Для сохранения формы каркасов их дополнительно обматывали углеродной нитью той же марки.

Пакеты пропитывались раствором предкатализаторов и сушились при 80 °С, после чего проводился синтез МУНТ в среде природного газа при температуре 800 °С.

Таблица 1

Составы предкатализаторов для пропитки  
Compositions of precatalyst for impregnating

№ предкатализатора	Компоненты
1	Нитрат никеля, нитрат кобальта, молибдат аммония
2	Гексанитрокобальтат натрия, молибдат аммония
3	Формиат никеля, формиат кобальта, молибдат аммония
4	Нитрат никеля, нитрат кобальта, молибдат аммония, этанол

Полученные пакеты с синтезированными в них МУНТ были помещены в установку и подвергнуты насыщению пиролитическим углеродом из природного газа при температуре 900 °С в течение 100 часов.

После извлечения на образцах были определены физико-химические характеристики (ФХХ), открытая пористость и плотность методом гидростатического взвешивания.

Образец высушивался при температуре 110 – 135 °С до постоянной массы ( $m_1$ ). Охлажденный и высушенный образец помещался в емкость для вакуумирования, и вакуумировался до давления 2,5 кПа в течение 15 минут. После выдержки подавалась насыщающая жидкость так, что через 3 минуты образец был покрыт слоем жидкости на 20 мм. Затем насос был отключен и произведена выдержка 30 минут для насыщения открытых пор жидкостью.

Взвешивание проводилось с помощью устройства для гидростатического взвешивания при полном погружении образцов в насыщающую жидкость ( $m_2$ ); при взвешивании уровень жидкости поддерживался постоянным, а также измерялась температура насыщающей жидкости термометром с ценой деления шкалы 0,5 °С.

Образцы извлекались из сосуда, с его поверхности удалялась избыточная жидкость промокиванием влажной губкой, и сразу же взвешивались ( $m_3$ ).

Плотность насыщающей жидкости ( $\rho_l$ ) определяли с помощью ареометра с ценой деления 1 кг/м<sup>3</sup>.

Кажущуюся плотность  $\rho_b$  определяли по формуле:

$$\rho_b = \frac{m_1}{m_3 - m_2} \cdot \rho_l.$$

Открытую пористость  $\Pi_a$  определяли по формуле:

$$\Pi_a = \frac{m_3 - m_1}{m_3 - m_2} \cdot 100\%.$$

Исследование среза каркасов после синтеза МУНТ проводили на сканирующем электронном микроскопе высокого разрешения JSM 7500F. Исследовался срез заготовки прошедшей режим синтеза МУНТ.

### 3. Результаты экспериментов и обсуждение

На Рис. 1 хорошо видно, что синтезированные МУНТ заполняют пространство между филаментами нитей каркаса.

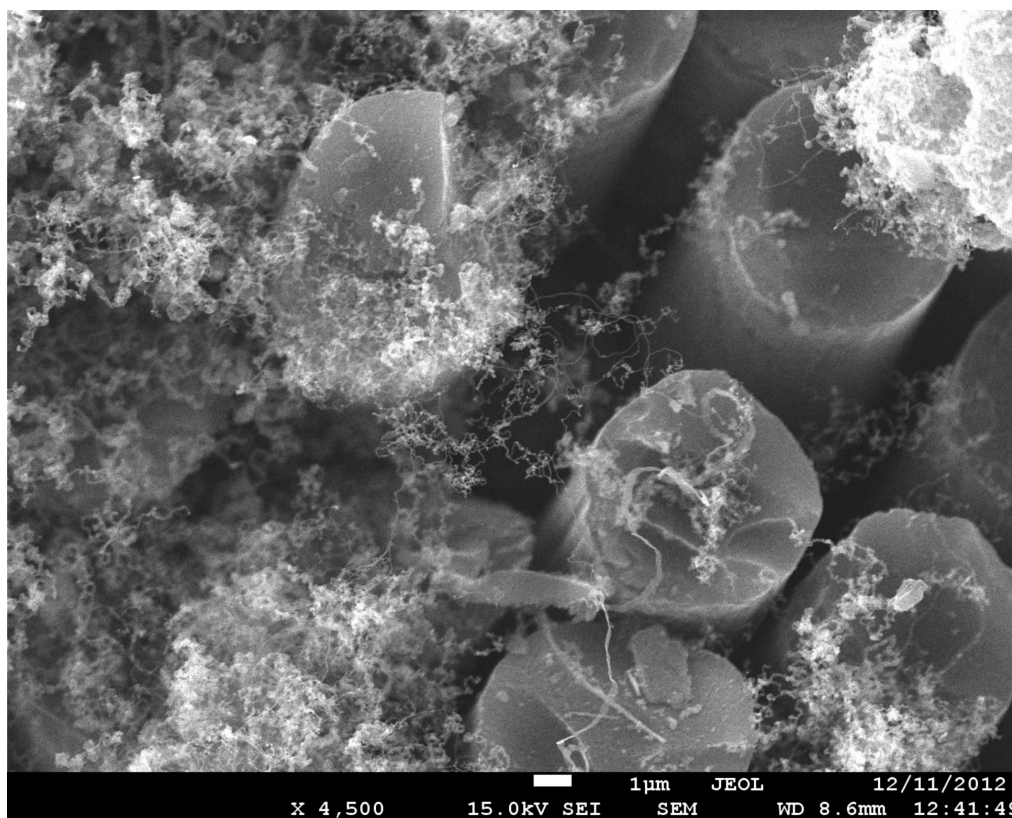


Рис. 1 СЭМ - изображение среза каркаса с МУНТ синтезированными на предкатализаторе № 3  
Fig. 1. SEM - micrograph of a skeleton with MWCNTs synthesized on a pre-catalyst # 3

Изменение плотности пироуплотненных пакетов с синтезированными МУНТ на предкатализаторах № 1 и № 4 составляет 20,4 и 19,8 % соответственно, что подтверждает наибольшую эффективность этих составов. В каркасах с предкатализатором №3 прирост плотности составил 8,0%. Отрицательный результат получен у каркасов с предкатализатором № 2, что выражается потерей плотности – 3,1% и, возможно, связан с деструкцией каркаса на стадии синтеза МУНТ, вызванной предкатализатором.

Таблица 2

**Результаты насыщения пироуглеродом каркасов с синтезированными в них МУНТ**  
**The results of saturation with pyrolytic carbon of skeletons with synthesized MWCNTs**

№ пред-катализатора	Средняя плотн., г/см <sup>3</sup>	Средняя открытая пористость, %	Изменение плотности относительно номинала, %	Изменение пористости относительно номинала, %	Содержание пироуглерода, % масс.	Изменение содержания пироуглерода, % масс.
номинал*	0,81	35,8	0	0	37,4	0
1	0,98	29,5	20,4	-17,8	43,2	15,8
2	0,79	43,3	-3,1	20,9	37,3	-0,3
3	0,88	39,3	8,0	9,7	48,9	31,0
4	0,97	29,9	19,8	-16,7	48,7	30,5

\*- «Номиналом» обозначен образец, изготовленный из тех же материалов и по той же технологии, но не прошедший стадии пропитки предкатализатором и синтеза МУНТ (проходил термообработку в среде природного газа при параметрах синтеза МУНТ).

Наибольшее снижение открытой пористости (-17,8 %) было достигнуто при насыщении пироуглеродом каркаса, в котором предварительно были синтезированы МУНТ на предкатализаторе №1. Похожие результаты по снижению открытой пористости (-16,7%) были получены на предкатализаторе № 4. Данное снижение пористости связано с высоким содержанием синтезированных МУНТ в каркасе (17,8 % масс.).

Применение состава предкатализатора № 2 для синтеза МУНТ в каркасе на последующем этапе пироуплотнения привело к наибольшему увеличению открытой пористости образца (20,9 %). Это может быть вызвано процессом разрушения каркаса компонентом предкатализатора № 2.

Открытая пористость образца, насыщенного пироуглеродом, после синтеза в нем МУНТ на предкатализаторе №3 увеличилась по сравнению с номиналом на 9,7%. Содержание пироуглерода в образцах с МУНТ, полученными на предкатализаторах №3 и №4, составило 48,9 и 48,7% соответственно, что на 31,0 и 30,5 % больше, чем в номинальном образце.

Снижение содержания пироуглерода в пироуплотненном каркасе с предкатализатором № 2 по сравнению с номиналом (-0,3 %) может быть связано с замедлением процесса осаждения пироуглерода из-за присутствия продуктов разложения предкатализатора.

Отличие в содержании пироуглерода в образцах с синтезированными МУНТ на предкатализаторах № 1 и №4 (43,2 и 48,7 % масс.соответственно) является следствием разного содержания МУНТ (17,8 и 38,0 % масс.соответственно), полученных на стадии синтеза.

В итоге, можно сказать, что наличие МУНТ в каркасах увеличивает степень насыщения вследствие увеличения удельной поверхности, на которой протекает процесс, и увеличения удельной поверхностной энергии материала, на котором осаждается пироуглерод. Последний фактор предположительно приводит к снижению температуры, при которой начинается осаждение пироуглерода.

#### 4. Выводы

1. Увеличение количества МУНТ, синтезируемых в каркасах, положительно влияет на процесс осаждения пироуглерода.
2. Некоторые продукты разложения предкатализаторов могут отрицательно влиять на процесс осаждения пиролитического углерода.
3. Наибольшие плотности и наименьшие величины открытой пористости были получены для образцов с наибольшими содержаниями МУНТ.

#### Библиографический список

1. Хакимова Д.К., Шмакова Е.С., Кнороз Л.И., Особенности строения пироуглерода. *Сборник: Конструкционные материалы на основе углерода*, №13 -М.: Металлургия, 1978, С.88-92.
2. Васильев В.В., Тарнопольский Ю.М., *Композиционные материалы: Справочник*, - М.: «Машиностроение», 1990, 512 с.
3. Ю.М. Тарнопольский, И.Г. Жигун, В.А. Поляков, *Пространственно-армированные композиционные материалы: Справочник* - М.: Машиностроение, 1987. - 224 с.
4. Сысков К.И., Желиховская Э.И., К вопросу образования пиролитического углерода, *Химия твердого топлива*, 1969, №5, С. 86 – 90.
5. Теснер П.А., *Образование углерода из углеводородов газовой фазы*. – М. : Химия, 1972. – 136 с.

#### References

1. D.K.Hakimova, E.S.Shmakova, L.I.Knoroz, *Osobennosti stroeniya pirougleroda* [Features of the structure of pyrolytic carbon], № 13. - Moscow: Metallurgy, 1978 - p. 88 - 92.[in Russian]
2. Vasilyev V.V., Tarnopolsky Y.M., *Compozicionnie materialy: Spravochnik* [Composite Materials: Directory], М.: «Engineering», 1990 - 512 p..[in Russian]
3. Yu.M. Tarnopolsky, I.G. Zhigun, V.A. Polyakov, *Prostranstvenno-armirovannye materialy: Spravochnik* [Spatio-reinforced materials: Directory] - М. : Mechanical Engineering, 1987 – p. 224 .[in Russian]

4. I. Investigation, E.I.Jelihovsky, On the question of the formation of pyrolytic carbon, *Chemistry of solid fuel*, 1969, №5, p. 86 - 90..[in Russian]

5. Tesner P.A., *Образование углерода из углеводородов газовой фазы* [Carbon formation from hydrocarbon vapor], М.: Chemistry, 1972, 136 p.[in Russian]

**Сведения об авторах**

**С.М. Никулин<sup>1</sup>**: аспирант кафедры механики композиционных материалов и конструкций Пермского национального исследовательского политехнического университета, photoperm@yandex.ru, тел. +7 (902) 472-67-22.

**А.А. Ташкинов**: доктор физ.-мат. наук, профессор, ректор Пермского национального исследовательского политехнического университета, rector@pstu.ru, тел. +7 (342) 212-39-27.

**В.Е. Шавшуков**: кандидат физ.-мат. наук, доцент Пермского национального исследовательского политехнического университета, shavshukov@pstu.ru, тел. +7 (342) 212-87-53.

**А.В. Рожков**: аспирант кафедры химической технологии, Пермского национального исследовательского политехнического университета, gena\_luger@mail.ru.

---

<sup>1</sup>Контактное лицо.