

Углеродные волокна как наноструктурированные материалы

Свиридов А.А., Габерлинг А.В. (ООО «Аргон»)
Варшавский В.Я. (ОАО «НПК»ХимпромИнжиниринг)

Углеродные волокна (УВ) являются наиболее эффективными наполнителями конструкционных композиционных материалов с различными матрицами, которые удачно сочетают высокие значения прочности и модуля упругости с низким удельным весом. В данном сообщении рассматриваются особенности влияния элементов структуры УВ, имеющих наноразмеры (менее 100 нм), на прочность и модуль упругости волокна.

Углеродные волокна имеют углеграфитовую структуру. Как известно, для слоевых структур типа структуры графита теоретический модуль упругости монокристалла в направлении плоскости слоя выражается через силовые коэффициенты деформации межатомных связей и валентных углов. Полученная при расчете величина теоретического модуля упругости составляет 960-1160 ГПа. Несмотря на то, что УВ имеют поликристаллическую структуру и содержат неупорядоченные участки, модуль упругости промышленных УВ на основе полиакрилонитрильных волокон (ПАН-волокон) достигает ~600 ГПа, т.е. составляет ~60% от теоретически рассчитанного для идеального монокристалла.

Близость значений модуля упругости УВ и монокристалла графита объясняется особенностями структуры УВ и, прежде всего, тех ее элементов, которые имеют наноразмеры. Модуль упругости УВ определяют два фактора – жесткость углеграфитовой структуры и ее ориентация вдоль продольной оси волокна. Жесткость структуры зависит от двух структурных характеристик: степени кристалличности волокна (доли кристаллитов в общем объеме) и от размеров кристаллитов. Обе эти характеристики растут при увеличении конечной температуры термообработки (ТТО) волокна, пропорционально этому росту увеличивается модуль упругости УВ. Так размер кристаллитов в структуре УВ с конечной ТТО 1500⁰С составляет 3-5 нм, при этом модуль упругости равен 220-230 ГПа. При нагреве до ТТО 3200⁰С размер кристаллита возрастает до 10 нм, а модуль упругости УВ повышается до 500 ГПа. Совершенствование кристаллической структуры может быть также достигнуто путем ее легирования соединениями бора. Исследования показали, что введение бора позволяет уже при ТТО 2500⁰С увеличить размер кристаллита и, по сравнению с УВ, полученным в отсутствие бора, повысить модуль упругости с 300 до 450 ГПа.

Наряду с ТТО при получении высокомодульного УВ большое значение имеет ориентация структурных элементов относительно оси волокна. Получение УВ путем термохимического превращения ПАН-волокна, протекающего в твердой фазе, приводит к сохранению в структуре УВ ряда особенностей структуры ПАН-волокна. В частности, в структуре УВ сохраняются фибриллы, что

характерно для волокон с линейными макромолекулами, в то время как для графита типична чешуйчатая структура. Фибриллы в УВ имеют поперечный размер ~6 нм; они ориентированы вдоль продольной оси волокна и построены из регулярно чередующихся вдоль их оси кристаллитов и аморфных прослоек. Сохранение фибриллярного строения показывает, что возникающие углеграфитовые плоскости растут внутри объема фибрилл, способствуя, таким образом, ориентации растущих плоскостей вдоль оси волокна. Ориентация фибрилл достигается путем контролируемой продольной деформации волокна при его термообработке. Проведенные исследования показали, что увеличение деформации волокна при высокотемпературной обработке на 1-2% обеспечивает рост модуля упругости УВ на 10-15%.

Рассматривая зависимость прочности УВ от его структуры необходимо отметить, что теоретическая прочность графитовой структуры, рассчитанная на основе зависимости энергии межатомного взаимодействия от расстояния между атомами, равна 122-138 ГПа. В то же время максимальные значения прочности промышленных УВ не превышает 7 ГПа, т.е. меньше 6% от теоретического значения. Существенная разница в соотношениях теоретических и реализованных значений прочности и модуля упругости УВ (6% и 60%) объясняется тем, что прочность волокна, в отличие от модуля упругости, зависит как от совершенства структуры УВ, так и от других факторов. Влияние дополнительных факторов подтверждается немонотонной зависимостью прочности от ТТО. До ТТО 1300-1500⁰С прочность растет, что связано с совершенствованием структуры УВ. В этих условиях абсолютные размеры кристаллитов еще малы (около 1 нм) и, соответственно, мала напряженность на границе кристаллит – аморфная прослойка. При нагреве до больших ТТО растет размер кристаллитов и, соответственно, увеличивается модуль упругости УВ. Однако прочность УВ не растет пропорционально модулю упругости. Величина прочности при нагреве выше 1500⁰С остается постоянной, или несколько падает, особенно при ТТО больших 2000⁰С. Исследования показали, что даже в случае формирования ПАН-волокна в «чистой» комнате, исключая внесение в него загрязняющих дефектов, прочность с ростом ТТО не возрастает. Причина отсутствия одновременного роста прочности УВ и его модуля упругости объясняется особенностями процесса формирования углеграфитовой структуры. Рост кристаллитов при увеличении ТТО происходит за счет реорганизации аморфных участков структуры. Поскольку этот процесс реализуется в твердой фазе, на границе между упорядоченными и неупорядоченными участками возрастают внутренние напряжения, которые ограничивают рост прочности УВ с ростом модуля упругости. Поэтому для получения высокопрочного УВ необходимо формировать его структуру в условиях, способствующих снижению уровня напряжений, в частности, используя в качестве исходного мелкокристаллическое ПАН-волокно.

Примечание [V1]: поль

Таким образом, характеристики кристаллитов и фибрилл в УВ, имеющих наноразмеры, зависят от условий получения волокна и оказывают определяю-

шее влияние на его модуль упругости. Рост размеров кристаллитов и ориентации фибрилл способствуют повышению модуля упругости волокна. В то же время прочностные показатели УВ зависят как от чистоты исходного ПАН-волокна и содержания в нем загрязнений, так и от размеров кристаллитов, влияющих на величину возникающих при их формировании внутренних напряжений.

В настоящее время на производстве ООО «Аргон» выпускается большой ассортимент углеволокнистых материалов, отличающихся как по характеристикам УВ, так и по текстильной структуре.

1. **Ленты углеродные конструкционные**, типа **ЛУ и Элур** обеспечивающие прочность однонаправленного углепластика до 1 ГПа при модуле упругости до 180 ГПа и толщине монослоя 0,08-0,11 мм.
2. **Нити углеродные конструкционные**.
 - 2.1. Типа УКН-М и УКН-П различной линейной плотности, с прочностью моноволокна 3,5 ГПа при модуле упругости 200-230 ГПа.
 - 2.2. Типа ГЖ с прочностью моноволокна 2 ГПа при модуле упругости 450 ГПа.
3. **Углеродные тканые материалы**.
 - 3.1. Ткань **УТ** саржевого и полотняного переплетений шириной 900 мм и 400 мм разной поверхностной плотности от 200 г/м² до 1 кг/м²,
 - 3.2. Ленты **УОЛ** полотняного переплетения шириной 300 мм, поверхностной плотности от 130 г/м² до 360 г/м²
4. **Жгуты углеродные марки УК** из ПАН жгута 320К с прочностью моноволокна 2 ГПа при модуле упругости 210 ГПа.