

ВЗАИМОСВЯЗЬ СТРУКТУРНЫХ ПРЕОБРАЗОВАНИЙ И СВОЙСТВ УГЛЕРОДНЫХ ВОЛОКОН, СИНТЕЗИРУЕМЫХ В УСЛОВИЯХ ВЫСОКОСКОРОСТНОГО НАГРЕВА

В.А.Тюменцев, С.А.Подкопаев, Е.А.Беленков,
А.А.Фотиев

УДК 546.26:536.425

Изучена взаимосвязь структурных преобразований материала углеродного волокна в процессе непрерывной высокотемпературной (1000–2200°C) обработки в условиях высокоскоростного (~2500 град/мин) нагрева и его свойств.

Уникальные физико-химические свойства углеродного волокна на основе полиакрилонитрила формируются в процессе высокотемпературной (1500–3000°C) обработки при достаточно медленном (10–20 град/мин) подъеме температуры [1]. Такой режим синтеза, в значительной степени обеспечивающий последовательное развитие отдельных стадий структурной перестройки материала, не является оптимальным для производства. Решение проблемы существенного повышения скорости подъема температуры при высокотемпературной обработке представляет большой практический интерес. В связи с этим в работе изучена взаимосвязь структурных преобразований термостабилизированного волокна и его физико-механических свойств в процессе непрерывной высокотемпературной обработки в условиях высокоскоростного (~2500 град/мин) нагрева.

Для решения поставленной задачи из печи, имеющей температурное поле в виде равнобедренного треугольника с температурой в центре 2200°C, были извлечены пробы углеродного во-

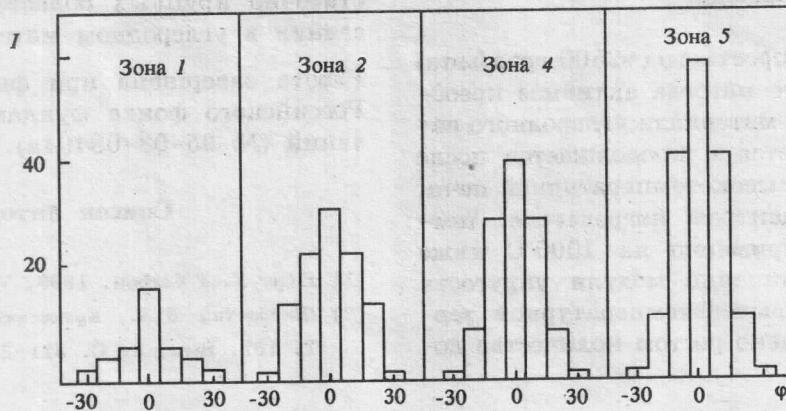
локна из зон 1–5 (см. рисунок), температура которых 1000, 1650, 2200, 1500 и 500°C. Приготовленные таким образом пробы анализировали методом рентгенографического анализа, измеряли пикнometрическую и линейную плотность, а также прочность на изгиб и модуль упругости углеродного волокна в пластике (связующее — эпоксидная смола ЭД-20, отвердитель — полиэтиленполиамин в соотношении по массе 8:1).

Как следует из данных таблицы, при выбранном режиме термообработки прочность на изгиб $\sigma_{\text{пл}}$ достигает максимума в зоне 2, соответствующей температуре 1650°C. Дальнейшее последовательное продвижение фрагмента жгута в зоны, расположенные за центром нагревателя, сопровождается постепенным понижением величины $\sigma_{\text{пл}}$ примерно на 20%. Пикнометрическая плотность p углеродных нитей достигает максимального значения в зоне 2, линейная плотность в этой зоне, напротив, резко уменьшается с 600 до 450 текс, а в зонах 3 и 4 —

Физико-технические характеристики углеродного волокна, прошедшего термообработку в зонах 1–5 высокотемпературной печи

Температурная зона	T (°C)	I (002) (отн. ед.)	Интегральная ширина, β (град)	d_{002} (Å)	Средний размер ОКР, L_c (Å)	p (г/см ³)	D_b (мкм)	$\sigma_{\text{пл}}$ (кг/мм ²)	$E_{\text{пл}}$ (кг/мм ²)
1	1000	18	7.3	3.58	10	1.59	8.2	45	3500
2	1650	33	5.3	3.58	15	1.74	6.8	142	11200
3	2200	38	3.15	3.48	25	—	6.4	—	—
4	1500	42	2.9	3.46	30	1.64	6.2	140	14600
5	500	60	2.9	3.46	30	1.74	6.0	110	15100

Челябинский государственный университет
Челябинский электродный завод
Поступило в Редакцию 29 сентября 1994 г.



Интенсивности дифракционных максимумов (002) I (отн. ед.) ОКР графита, ориентированных под углом φ (град) к оси волокна.

до 400 и 350 текс соответственно. Модуль упругости $E_{\text{пл}}$ при переходе углеродной нити жгута из зоны 1 в зону 2 увеличивается приблизительно в 3 раза. Последующая термообработка как в наиболее высокотемпературной зоне 3, так и в зонах 4, 5 стимулирует достаточно плавное увеличение значения $E_{\text{пл}}$.

По данным рентгеноструктурного анализа, процесс формирования областей когерентного рассеяния (ОКР) развивается во всех температурных зонах [интенсивность I дифракционного максимума (002) постепенно увеличивается примерно в 3 раза]. Однако межслоевое расстояние в процессе структурных преобразований в зонах 1 и 2 не изменяется, резкое уменьшение β (увеличение L_c) и d_{002} установлено в фрагментах жгута, прошедших центр нагревателя.

Диаметр углеродной нити D_b , определяемый гравиметрически по значениям p и γ , монотонно уменьшается по мере увеличения номера зоны печи.

Рассмотрим изменение текстуры материала в процессе высокотемпературной обработки. Для исследований из фрагментов жгута, извлеченных из зон 1–5 печи, были спрессованы пластины углепластика, из которых вырезали образцы так, чтобы поверхность среза была под углом к оси filamentов 0, 10, 20, 30 и 40°. Профиль дифракционной линии (002) образцов записывали в одинаковом режиме, что позволило проследить за изменением размера ОКР в материале.

На начальном этапе структурной перестройки (зона 1) до 35% от общего размера ОКР, сформировавшихся в материале, ориентированы в угловом интервале $0 \pm 5^\circ$ и столько же оказываются развернутыми относительно оси волокна

на угол более 20° (см. рисунок). После термообработки в зоне 2 интенсивность дифракционных максимумов (002) увеличилась почти в 2 раза. При этом доля материала в ОКР, разориентированных относительно оси филамента на угол 30° , резко сокращается. Процесс структурных преобразований сопровождается заметным увеличением средних размеров ОКР. После прохождения жгутом зон 4 и 5 количество вещества, дающего ОКР, разориентированного относительно оси филамента на угол 20° и более, не превышает 17%. Средние размеры ОКР увеличиваются до 30 Å.

Таким образом, процесс структурной перестройки и связанное с этим изменение свойств углеродного волокна, синтезируемого в условиях высокоскоростного нагрева, продолжается достаточно активно в зонах печи, расположенных за центром нагревательного элемента. При этом, несмотря на то что формирование конечной структуры материала происходит в зонах печи, температура которых постепенно понижается почти на 1000°C [интенсивность дифракционного максимума (002) увеличивается на 30%], средние размеры ОКР вдоль оси c и значение d_{002} остаются без изменения. Эффект образования достаточно крупных ОКР при сравнительно низких температурах в материале, предварительно прошедшем кратковременный нагрев до 2200°C , можно рассматривать как результат самоактивации системы в процессе высокоскоростного высокотемпературного нагрева. Релаксация энергетического состояния атомов углерода в микрообъемах, испытывающих превращение, может, как и в других системах [2, 3], стимулировать формирование достаточно крупных кристаллов.

Выводы

В условиях высокоскоростного (~2500 град/мин) высокотемпературного нагрева активное преобразование структуры материала углеродного волокна самоактивируется и продолжается после переноса его в зоны высокотемпературной печи, расположенные за центром нагревателя, температура которых примерно на 1000°C ниже максимальной. Увеличение модуля упругости волокна в процессе высокотемпературной термообработки обусловлено ростом количества до-

статочно крупных областей когерентного рассеяния в углеродном материале.

Работа завершена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (№ 95-03-08494а).

Список литературы

- [1] Fitzer E. // Carbon. 1986. V. 24. N 4. P. 387-395.
- [2] Шкловский В.А., Кузьменко В.М. // УФН. 1989. Т. 157. Вып. 2. С. 311-338.