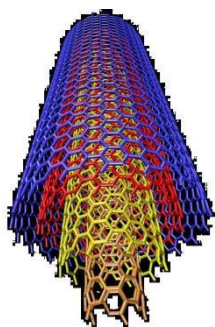


Углерод - углеродные композиционные материалы

На основе углеродных волокон делают самый теплостойкий *углерод-углеродный композит* (УУКМ), в котором матрицей, склеивающей углеродные волокна, служит практически чистый углерод.

Углеродные волокна (УВ). Принципы получения углеродных волокон



Как известно, механическая прочность твердых тел определяется силой межатомной связи этого вещества. Для твердого тела механическая прочность и твердость пропорциональны. Из природных тел наибольшую твердость имеет алмаз, в котором имеются прочные межатомные связи углерод-углерод. Вот эти связи и можно использовать для создания высокопрочных волокон.

Связи углерод-углерод имеются не только в алмазе, но и в графите. Последний имеет слоистую структуру. Внутри слоев имеются прочные связи углерод-углерод, а между слоями межатомные связи углерод-углерод слабые, их называют Ван-дер-Ваальсовыми. Если чешуйки графита расположить вдоль волокон, то волокно получится прочное.

Вопрос о том, как осуществить эту ориентацию? Возможны несколько вариантов:

1. механически вырезать чешуйки и механически их ориентировать;
2. расплавить углерод и направленно закристаллизовать;
3. расплавить высокомолекулярные углеводороды и после их механической однонаправленной ориентации закристаллизовать, а затем удалить все атомы кроме углерода;
4. это же самое можно сделать не в расплаве, а из раствора углерода;
5. на подложку в виде какого-то волокна нанести ориентированно слои графита или высокомолекулярного углеводорода, а затем подложку оставить или удалить.

Первый и второй варианты теоретически возможны, но потребуют очень больших энергетических затрат, т.е. не технологичны и не реальны. А вот 3-й, 4-й и 5-й варианты как раз и используются в промышленности. Рассмотрим их более подробно.

Существуют два термина “графитовые волокна” и “углеродные волокна”. Иногда их путают и называют УВ. Термин “графитовые волокна” применяются к волокнам, подвергнутым температурной обработке при 1700 С, обладающих высокой степенью ориентации и имеющим высокий модуль упругости (345 ГПа). Термин “углеродные волокна” применим к волокнам, термообработанным при 1700 С и имеющим малую степень ориентации и модуль которых не превышает 345 ГПа.

Общепринятая технология производства углеродного волокна основана на термической обработке различных органических волокон:

1. гидратцеллюлозных (ГТЦ), (вискозные),
2. полиакрилонитрильных (ПАН),
3. пека (смола из нефти или каменного угля),
4. полиэфиров,
5. полиамидов ($-\text{NH}_2$), полиимидов ($=\text{NH}$),
6. поливинилового спирта (ПВС),
7. поливинилдехлорида,
8. поли-*n*-фенилена,
9. фенольных смол и т.д.

Из всех видов исходных волокон наиболее пригодными по технологическим и экономическим параметрам оказались из

1. ГТЦ (гидратцеллюлозы, вискозные, (Красноярск), скупают во всем мире,
2. ПАН (полиакрилонитрилов),
3. из пека (смолы нефти- и угольные)

на сегодня они являются основным сырьем для изготовления УВ. УВ, полученные, из ГТЦ, были впервые исследованы еще в 1880 г. Они были использованы Т. Эдисоном в его первом патенте на лампы накаливания. Нить, которая была использована в лампе, получена в результате пиролиза хлопкового гидратцеллюлозного волокна. Нити были очень хрупкими, обладали высокой пористостью, что приводило к неравномерному их нагреву, а при высокой температуре они окислялись.

В последующие 30 лет для преодаления этих недостатков был предложен метод пиролитического нанесения покрытий на волокно (пиролиз – превращение органических соединений с одновременной деструкцией их под действием высокой температуры). Приблизительно в то же время в лампах накаливания стали применять гибкую вольфрамовую проволоку и интерес к углеродным нитям угас и не возродился до середины 50-х годов XX столетия.

Термическая обработка исходных волокон в инертном газе при повышенной температуре 1000 С позволила получить волокна с пределом прочности при растяжении 275 МПа = 0,3 ГПа.

Возрождение интереса к УВ совпало с усиленными поисками армирующей составляющей, которую можно было бы использовать при создании ракет и ракетных двигателей. В 1959 г. фирма “Юнион карбайд” начала выпускать углеродные ткани, нетканые материалы и пряжу, исходным сырьем для которых служило гидратцеллюлозное (ГТЦ, вискозное) волокно. Партия исходного материала подвергалась предварительному

нагреву до температуры 900 С в среде инертного газа, а затем проводился процесс карбонизации (обуглероживание) при температурах, превышающих 2500 С (интенсивная сублимация, $T_{пл}$ 3500 С при 100 тыс. ат.). Волокна, полученные этим методом, имели предел прочности при растяжении 0,3-0,9 ГПа, = 300-900 МПа.

В 1960 г. Бэкон вырастил “усы” графита в дуге при $T = 3600$ С и давлении 0,27 МПа (2,7 ат.). Базовые плоскости кристаллитов ориентированы параллельно оси “усов” и предел прочности при растяжении составляет 20 ГПа (в 60 раз повысил) при модуле упругости $E = 690$ ГПа. Теоретическое значение модуля упругости, оцененного параллельно основной плоскости кристалла графита составляет $E = 1000$ ГПа.

Из исследований стало ясно, что структура графитированного волокна в основном определяется надмолекулярной структурой исходных волокон. Было показано, что модуль упругости при растяжении возрастает в 2-3 раза, если процессу карбонизации предшествовала вытяжка исходных нитей до 150%. Вытяжка уже графитированных нитей далее.

Об использовании полиакрилонитрила (ПАН) для производства УВ было впервые сообщено в 1961 г. Для повышения надмолекулярной ориентации вводилась стадия вытяжки ПАН-волокна. Последующая стабилизация проводилась в атмосфере кислорода под нагрузкой (смесь $Ar + O_2$). Затем волокно карбонизировалось при температуре 1000-3500 С. Механизм процесса пиролиза, структура и свойства УВ волокон из ПАН были тщательно изучены. Была показана возможность получения промышленного УВ из ПАН с модулем упругости 210-800 ГПа при пределе прочности при растяжении 1,6-3,3 ГПа (1966 г.).

Об использовании пеков при производстве УВ сообщили в 1965 г. Сначала волокна получали в основном формованием из расплавов изотропных пеков или аналогичных дешевых продуктов нефтепереработки. Эти волокна также подвергались окислению с последующей карбонизацией в инертной атмосфере при температуре 1000 С. Свойства таких изотропных волокон были весьма невысокими.

Новый метод получения УВ из пека: пек переводился в жидкокристаллическую (мезоморфную) форму перед процессом прядения. Жидкокристаллическое состояние реализуется в процессе вытягивания в инертном газе при температуре 400-500 С. Пек, переведенный хотя бы частично в мезоморфную фазу, формируется, подвергается окислению и дальнейшей карбонизации при температуре 1000-3000 С. Волокна, полученные этим способом, обладают достаточно высокой степенью ориентации (анизотропией), что предопределено исходным, жидкокристаллическим состоянием. В 1975 г. получили УВ с модулем упругости 700 ГПа.

Сырье для получения УВ

Исследована применимость многих видов сырья. Метод пиролиза органических волокон оказался предпочтительнее в промышленном производстве, нежели метод химического осаждения пиролитического углерода. Использование в технологии производства УВ метода пиролиза органических волокон обусловлено 1) промышленным выпуском этих волокон, а 2) свойства их воспроизводимы и могут быть улучшены. Кроме того, 3) технология пиролиза не столь чувствительна к таким параметрам, как давление и природа инертного газа, в отличие от методов получения “усов”. Более того, 4) методом “усов” не удастся получать волокна достаточной длины и филаментов нужного диаметра, обладающих к тому же гибкостью. Такие параметры, как тонина волокна и его гибкость, весьма важны при переработке УВ в композиционный материал. Эти вопросы были подробно изучены при создании композитов на основе стекловолокон.

Потенциально применимые для пиролиза органические волокна должны удовлетворять ряду критериев:

1. Исходные волокна должны сохраняться как единое целое на всех стадиях производства УВ.

2. Они не должны образовывать “расплава” ни на одной из стадий производства. Это может быть достигнуто либо выборами термостабильных исходных материалов, либо термической ставкой термопластов перед процессом пиролиза.

3. В процессе пиролиза не должно происходить слишком большого испарения летучих, чтобы выход волокна после обработки был бы экономически оправдан.

4. Атомы углерода в процессе пиролиза должны иметь тенденцию к образованию графитовых плоскостей, определяющих оптимальные свойства УВ. Самыми высокими свойствами обладают высокоориентированные графитированные волокна.

5. Одним из важнейших требований к исходным материалам является их минимально низкая цена. Это связано с необходимостью получения сравнительно дешевых УВ, что определяет в конечном итоге объемы их применения.

Как было отмечено выше, основными исходными материалами при производстве УВ являются вискозные (ГТЦ – гидратцеллюлозы) и полиакрилонитральные (ПАН) волокна, а также пеки.

УВ из полиакрилонитрила (ПАН)

Процесс переработки ПАН в УВ включает следующие стадии:

1. формование исходного ПАН-волокна;
2. предварительная вытяжка;
3. стабилизация при 220 С на воздухе под натяжением;

4. карбонизация при 1500 С в атмосфере инертного газа;
5. графитация при 3000 С в атмосфере инертного газа.

Характеристики ПАН – сополимеров

ПАН является линейным полимером, состоящим из углеродной скелетной молекулы с углеродоазотными боковыми полярными группами.

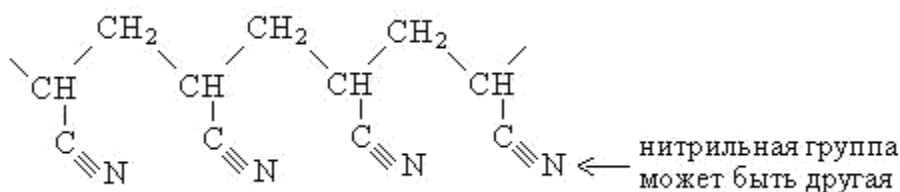


Рис. 1. Структура ПАН полимера

Температура стеклования для ПАН достаточно высока (120 С), что связано с относительно сильными межмолекулярными взаимодействиями полярных нитрильных групп. Термическая деструкция полимеров акрилонитрила происходит при температурах ниже температуры его плавления. Сильная полярность нитрильных групп определяет низкую растворимость ПАН. Только полярные растворители могут быть использованы для растворения ПАН.

Как сам ПАН, так и его сополимеры формируются в основном по мокрому способу. По этой технологии полимер растворяется, и прядильный раствор, пройдя через фильеру в осадительную ванну, образует волокно. Затем волокно проходит стадию промывки, вытяжки и сушки. Результатом процесса мокрого формования является образование ориентированных структур в волокнах ПАН.

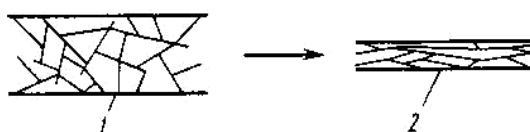


Рис. 2. - Влияние вытяжки на фибриллярную сетку ПАН-волокна:

1 – исходная фибриллярная сетка; 2 – вытянутое волокно

Стабилизация ПАН

Для получения хорошего высокопрочного и высокомодульного УВ из ПАН или его сополимеров, необходимо создавать преимущественную ориентацию макромолекул параллельно оси волокна. Затем следует стабилизировать структуру волокна относительно релаксационных процессов, чтобы преимущественная ориентация сохранилась в волокне после карбонизации. Стабилизация полимера должна идти при стекловании и далее при карбонизации (Т) по пути уменьшения гибкости макромолекул ПАН или по пути

“связывания” молекул вместе для практически полного исключения релаксационных процессов и возможности дезориентации цепей.

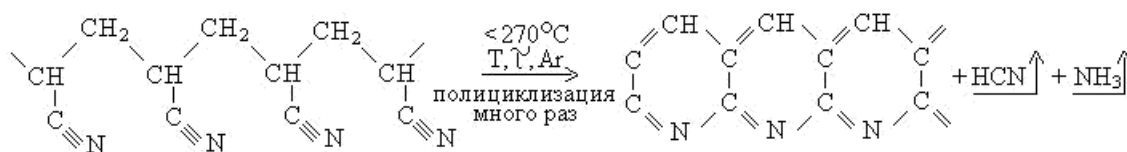


Рис. 3. Образование поперечных связей, объемных.

Полициклизация (термоциклирование) медленно, иначе выделяется много тепла и молекулы разориентируются (“оплавляются”).

Карбонизация и графитизация

Под карбонизацией понимают обычно процесс пиролиза стабилизированного ПАН-волокна, при котором происходит его превращение в углеродное волокно. Карбонизация проводится в атмосфере инертного газа при температуре 1000-1500 С. При этом из волокна удаляются почти все элементы за исключением углерода. При 1000 С удаляются: метан, цианистый водород, вода, CO_2 , CO , H_2 , NH_3 и ряд углеводов. Остаток волокна при этой температуре 94%-С и 6% N_2 . Деазотирование наиболее активно происходит при температурах начиная с 600 С и максимум его приходится на температуру 900 С. При обработке 1300 С в материале остается не более 0,3% азота, который играет важную роль в формировании электрических свойств УВ.

Графитация в основном проводится при температурах выше 1800 С. Улучшается преимущественная ориентация кристаллов. Происходит пересублимация углерода.

В результате термообработки диаметр исходного ПАН-волокна уменьшается почти вдвое. Средний диаметр УВ 7-10 мкм.

Механические свойства УВ на основе ПАН в основном зависят от температуры обработки. Модуль упругости увеличивается с ростом температуры, а предел прочности проходит через максимум.

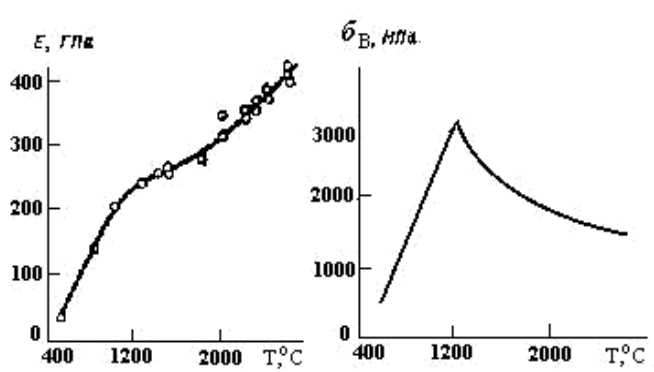


Рис. 4. Зависимость модуля упругости E (а) и предела прочности σ_B (б) при растяжении УВ на основе ПАН от температуры термообработки T

Процесс окисления частично “залечивает” поверхностные дефекты волокон. При медленном процессе образуется меньше дефектов, чем при быстром (неравновесном).

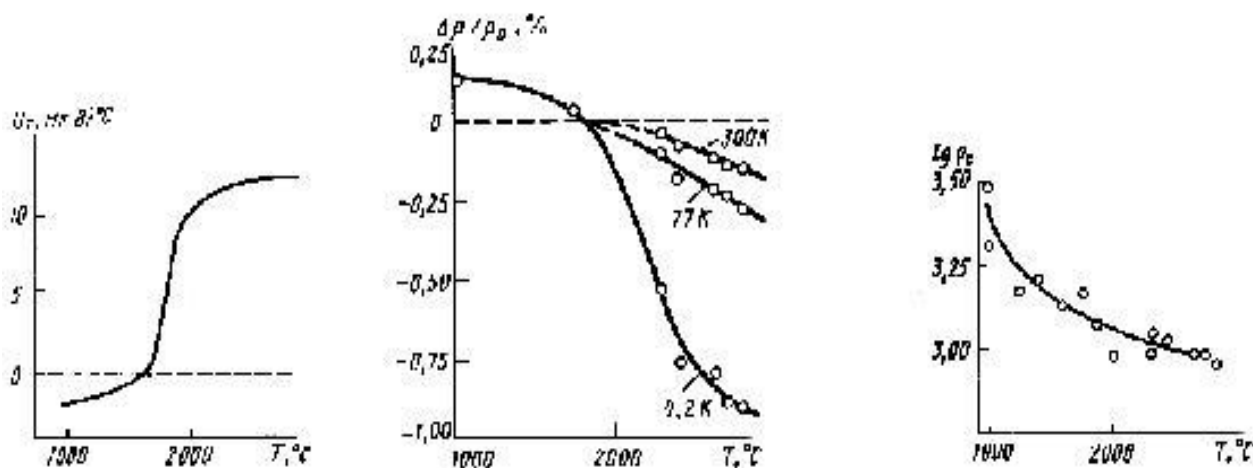


Рис. 5. Зависимости термоЭДС U_T , магнитосопротивления и электрического сопротивления R_0 УВ на основе ПАН от температуры термообработки T

Электрические свойства УВ на основе ПАН сильно зависят от концентрации N_2 (N_2 – 5 группа, С-4 группа), и от температуры термообработки, т.к. 1) идет деазотирование и 2) перестройка структуры молекул в волокне. При высокой температуре собственная проводимость близка к металлической.

Углеродные волокна из пека

Процессы образования пеков. Процесс производства УВ из мезофазных пеков следующий:

1. нагревание при 400-450 С в среде инертного газа в течение длительного времени для получения жидкокристаллического (мезофазного) состояния;
2. формование волокон из жидкокристаллических пеков;
3. отверждение и стабилизация волокон;
4. карбонизация волокон;
5. графитация волокон.

Если время получения жидкокристаллического состояния уменьшить или ускорить процесс, то механические свойства будут плохие.

Пек и другие сходные с ними материалы являются продуктами деструкции, образующимися при перегонке каменного угля, сырой нефти, натурального асфальта и ряда синтетических компаундов (например, поливинил хлорида (ПВХ)) под воздействием высокой температуры или катализаторов.

В зависимости от предъявляемых требований к молекулярной структуре пека в основном можно разделить на 4 исходные фракции:

1. насыщенные углеводы,
2. нафтеноароматические,
3. полярные ароматические,
4. асфальты.

Они различаются как по молекулярной массе, так и по степени ароматизации. К насыщенным углеводам относятся пеки, включающие в основном алифатические соединения с низкой молекулярной массой. Фракции имеют полное сходство с воском. Нафтеноароматическая часть пеков состоит из ароматических веществ с низкой молекулярной массой, а также включает насыщенные углеводы циклической структуры. По сравнению с нафтеноорганической частью пеков полярные ароматические фракции имеют более высокую молекулярную массу и содержат много гетероциклических молекул. Наконец, асфальты не только включают в себя вещества с самой большой молекулярной массой, но и имеют самую высокую степень ароматизации. Эта фракция пека наиболее термостабильна. Именно из таких молекул наиболее эффективно формируется жидкокристаллическая структура и слоистая структура графита УВ, получаемых из пека.

Содержание асфальтов значительно влияет и на выход углеродного материала при пиролизе.

Формование волокна из мезофазных расплавов пеков

При формовании волокон из мезофазных пеков может быть использована та же технология, что и при получении обычных синтетических волокон. Для этой цели применяется техника формования волокон из расплавов. Исходный материал, содержащий обычно 50-90% мезофазы, помещается в экструдер, нагретый предварительно до соответствующей температуры, а затем расплав формуется методом продавливания через фильеру в атмосферу инертного газа. Обычно скорость формования составляет 127 м/мин и степень фильерной вытяжки выбирается 1000:1. Конечный диаметр волокон составляет 10-15 мкм, но может быть изменен.

В связи с тем, что мезофазные пеки термопластичны, перед карбонизацией проводят их термообработку с целью сшивки кеков. Это необходимо для избежания протекания релаксационных процессов при высоких температурах. Волокна сшиваются в кислородсодержащей атмосфере либо при более низких температурах в сильно окисляющихся жидкостях. В результате такой обработки большие блюдцеобразные молекулы, соединенные вместе в мезофазной структуре, сшиваются под влиянием окислительной полимеризации и образуют стабилизированное волокно. Такое волокно уже может быть подвергнуто карбонизации.

Карбонизация и графитация (как и ПАН) последовательно 1) при 950 С происходит

быстрое выделение летучих веществ (H_2 , H_2O , CH_n , HCN ...). Быстрое газовыделение нежелательно, так как образуются дефекты в виде пузырей и трещин; карбонизация при 1400-1700 С; графитация при 3000 С.

Чем больше ориентация расположения связей С-С-С, тем прочнее кристалл и тем выше его удельная электропроводность и теплопроводность.

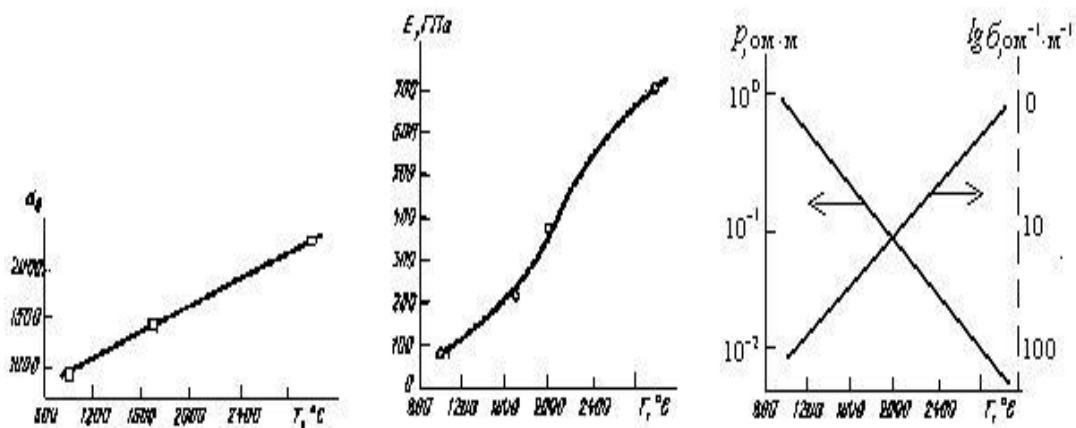


Рис. 6 Зависимости предела прочности при растяжении σ_B , модуля упругости E и удельного сопротивления УВ из пека от температуры термообработки T

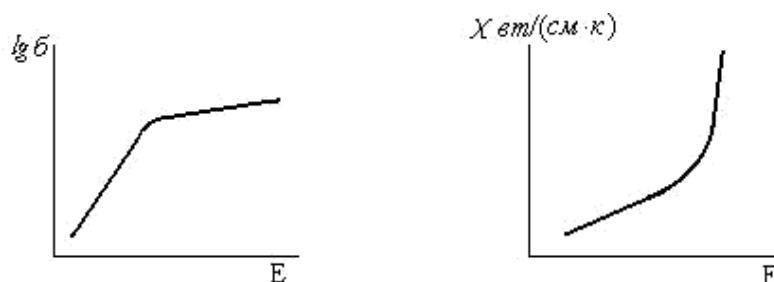


Рис. 7. Зависимости логарифма предела прочности $lg \sigma_B$ и УВ на основе пека и модулем упругости при растяжении E этих волокон

Углеродные волокна из гидратцеллюлозных волокон (УВ из ГТЦ-волокон)

Стадии такие же, как и при получении УВ из пека:

1. формование,
2. стабилизация,
3. карбонизация
4. графитационное вытягивание.

Характеристика волокон из ГТЦ

Волокна на основе гидрата целлюлозы получают методом мокрого формования из

древесной целлюлозы. Эти волокна являются самыми распространенными и используются как в текстильном производстве для изготовления одежды, так и для производства шинного корда. В 1959 г. это волокно стало широко использоваться как сырье при получении высокопрочного, высокомодульного углеродного волокна для использования в композиционных материалах.

Промышленность выпускает несколько видов УВ из ГТЦ-волокон:

1. из медно-аммиачного,
2. омыленного ацетатного,
3. вискозного кордового волокна.

Эти УВ имели большую пористость и плохие свойства. В тоже время вискозные волокна с большими степенями полимеризации оказались хорошим сырьем для получения УВ с очень высокими свойствами.

Молекулярная структура ГТЦ

В составе целлюлозы имеется значительное количество водорода и кислорода. Следовательно после карбонизации выход конечного продукта составит не более 55%. Реальный выход 10-30%.

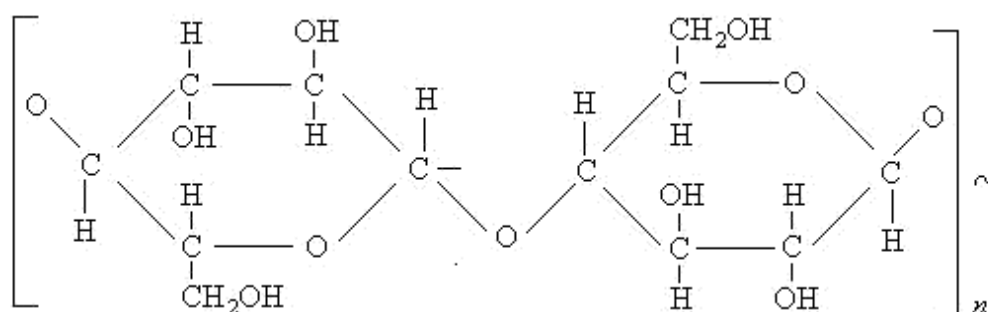


Рис. 8. Структура ГТЦ

Это является одним из основных факторов, ограничивающих применение ГТЦ-волокон, как исходного сырья для получения УВ. В настоящее время проводятся интенсивные исследования с целью повысить выход пиролизного волокна. Одним из эффективных методов повышения выхода углеродного волокна оказалось пропитка ГТЦ замедлителями горения, замедляют гидратацию.

Получение УВ из ГТЦ Процесс получения УВ из ГТЦ включает 3 основных стадии:

1. низкотемпературная стабилизационная термообработка (400 С) Ar.
2. карбонизация при 1300 С,
3. графитационная вытяжка при 2800-3000 С.

Низкотемпературная термообработка на воздухе при 400 С. Эта термообработка имеет целью стабилизацию надмолекулярной структуры волокна перед стадией карбонизацией, чтобы ускорить и совместить термообработку и частичное окисление. В случае проведения стабилизации в атмосфере инертных газов, время обработки увеличивается. Чаще всего ГТЦ нагревают со скоростью 10 /час до температуры 400 С. При этой температуре протекает большое число реакций:

1. физическая десорбция воды,
2. образование воды в результате отщепления гидроксидов от основной цепи полимера,
3. деполимеризация с выделением H_2O , CO и CO_2 ,
4. циклизация и образование графитоподобных сложных структур.

В отличие от ПАН-волокон стабилизация надмолекулярной структуры под натяжением для волокон из ГТЦ оказывается не эффективной.

Следующей стадией получения УВ является карбонизация при температуре 1000-1500 С под натяжением, что увеличивает степень ориентации и повышает свойства.

Графитацию волокон проводят при 2800 С короткое время, но при этом вытягивают волокна на 100%. Модуль упругости вытянутого в процессе графитации УВ $E = 700$ ГПа, в то время как невытянутое волокно имеет $E = 70$ ГПа.

Процесс термовытяжки УВ при графитации оказывается весьма дорогим, и это существенно влияет на относительно высокую стоимость УВ из ГТЦ.

Свойства УВ из ГТЦ зависят от перечисленных факторов и еще от многих.

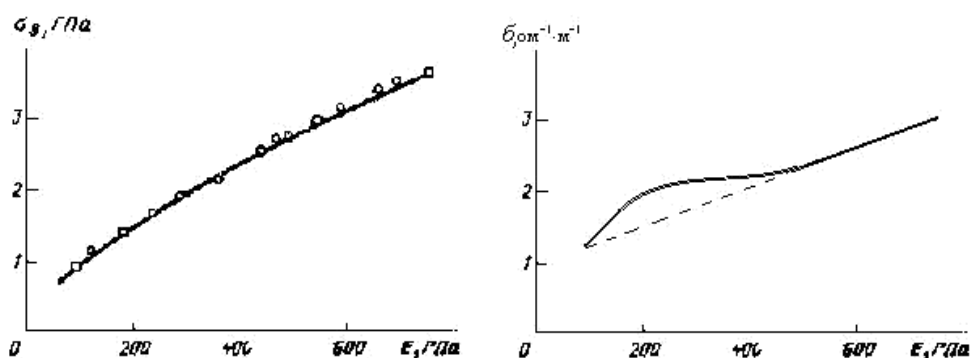


Рис. 9. Соотношения между пределом прочности σ_s , удельной электропроводностью и модулем упругости E при растяжении УВ на основе ГТЦ

Материалы на основе УВ

Углеродные волокна могут выпускаться в виде самых разнообразных текстильных структур : штапелированные, непрерывные нити, тканые и нетканые материалы. Жгут, пряжа, ровинги и нетканые холсты являются наиболее распространенными в настоящее время видами углеволоконистых структур. Они могут быть поставлены потребителю после поверхностной обработки или без нее. Жгуты состоят из большого числа филаментов,

собранных пучков. Обычно используются жгуты с числом филаментов 400, 10000 или 160000. Под пряжей обычно понимают крученые нити, состоящие из резаных волокон, тогда как ровинг – это прядь (стренга), состоящая из параллельных или слегка подкрученных пучков волокон. Наконеч маты (ленты) состоят из большого числа (иногда до 300) жгутов или прядей, уложенных рядом или прошитых вместе.

УВ могут быть переработаны в различные виды текстильных структур. Короткие углеродные волокна (3-6 мм) могут быть переработаны в войлок или нетканый материал по обычной технологии.

Тип и вид текстильной структуры для переработки УВ определен обычно его применением в композиционных материалах. Этим же определяется и метод получения композита: литье под давлением или полтрузия. Свойства композитов на основе УВ будут обсуждаться ниже.

Обработка УВ

Углеродные волокна часто подвергаются дополнительной обработке, включая поверхностную обработку и (или) нанесение замасливателей. Это делается для улучшения совместимости УВ со связующими и улучшения переработки. Механические свойства КМ на основе УВ, включая предел текучести, межслоевой сдвиг и тип разрушения, во многом зависят от природы связей волокно-связующее.

Органические покрытия, наносимые при такой обработке с замасливанием, обычно имеют массовую долю 0,5-7%. Для обработки применяются поливиниловый спирт, эпоксидные смолы, полиимиды и вода. Эти покрытия наносят как при переработке, так и на исходную поверхность волокна. Это не только повышает перерабатываемость и абразивную стойкость УВ, но и улучшает его адгезию к полимерной матрице.

Различные поверхностные обработки позволяют повысить сдвиговые характеристики КМ на основе УВ в 2-3 раза. К такой обработке относятся окисление, нанесение органического или неорганического покрытия, вискоризация, облучение, покрытие кремнийорганикой, металлами и др.

Идеальная поверхностная обработка волокон должна быть кратковременной, хорошо контролируемой и недорогостоящей. Наиболее распространенной является жидкая окислительная термообработка. Газовое («сухое») окисление связано с большими трудностями контроля. Исследования продолжаются.

Методы и методология исследований УВ

Испытывают филаменты, нити, пучок нитей до и после пропитки. Свойства испытывают: модуль упругости и предел прочности при растяжении, модуль сдвига,

линейная плотность волокна, плотность, поперечное сечение, диаметр, теплопроводность.

Механические свойства определяют методом крутильного маятника и динамическим с пьезоэлектрическим датчиком. Типы матриц КМ на основе УВ: смолы, металлы. Используют КМ с одновременным применением разных волокон или послойно из волокон: УВ, стекла, борные, борвольфрамовые и др.

Наполнитель и матрица в УУКМ в зависимости от состава и условий карбонизации могут иметь разные модификации. В принятой классификации указывается сначала структура углерода-наполнителя, затем матрицы, например, графит-углеродный, графит-графитный и др.



Рис. 10. Примеры комбинированных плетеных волокон

Углерод-углеродные композиты содержат углеродный армирующий элемент в виде дискретных волокон, непрерывных нитей или жгутов, войлоков, лент, тканей с плоским и объемным плетением, (см рис)объемных каркасных структур. Волокна располагаются хаотически, одно-, двух- и трехнаправленно. Используют волокна низко модульные, высоко модульные и высокопрочные, полученные из вискозных, полиакрилонитрильных волокон, каменноугольного и нефтяного пеков [подразделяются на изотропные и мезофазные (жидкокристаллические)], гидратцеллюлозы.

Углеродная матрица объединяет в одно целое армирующие элементы в композите, что позволяет наилучшим образом воспринимать различные внешние нагрузки. Определяющими факторами при выборе материала матрицы являются состав, структура и свойства кокса. В зависимости от условий получения и поставленных задач наиболее часто в качестве матрицы в УУКМ применяют пироуглерод, стеклоуглерод, кокс с каменноугольного и нефтяного пеков, графит, пирографит, сажу и др. Стеклоуглерод - продукт термпереработки сетчатых полимеров. Исходным сырьем являются целлюлоза и синтетические смолы. Термин «пеки» употребляется для обозначения твердых в обычных условиях, но плавких продуктов термического превращения - асфальтосмолистых веществ,

получаемых из нефти, каменного угля и др. Пеки в зависимости от происхождения подразделяются на природные (нефтяные, каменноугольные) и синтетические, а по структуре на обычные и мезофазные (жидкокристаллические).

В конце двадцатого столетия на основе новых аллотропических модификаций углерода, таких как фуллерены и углеродные нанотрубки, начинают создавать принципиально новые типы УУКК, которые можно отнести к углеродным нанокompозитам.

Углерод существует в нескольких модификациях, свойства которых резко различны: графит, алмаз, карбин (получен искусственно), лонсдеймит (получен искусственно, потом обнаружен в метеоритах) и фуллерит.

Фуллерены - аллотропические молекулярные формы углерода, в которых атомы расположены в вершинах правильных шести- и пятиугольников, покрывающих поверхность сферы или сфероида. Эти были открыты в 1985 г. и могут содержать 28, 32, 50, 60, 70, 76 атомов. В 1990 г. была создана относительно простая и эффективная технология получения фуллеренов в макроскопических количествах. В процессе дугового разряда с графитовыми электродами происходит термическое распыление графита, который затем конденсируется. Конденсат, содержащий кроме сажи - 10-20% фуллеренов, помещают в органический растворитель (бензол, толуол), где фуллерен, в отличие от сажи, довольно хорошо растворяется. Затем C_{60} и другие фуллерены выделяют из раствора методами перегонки.

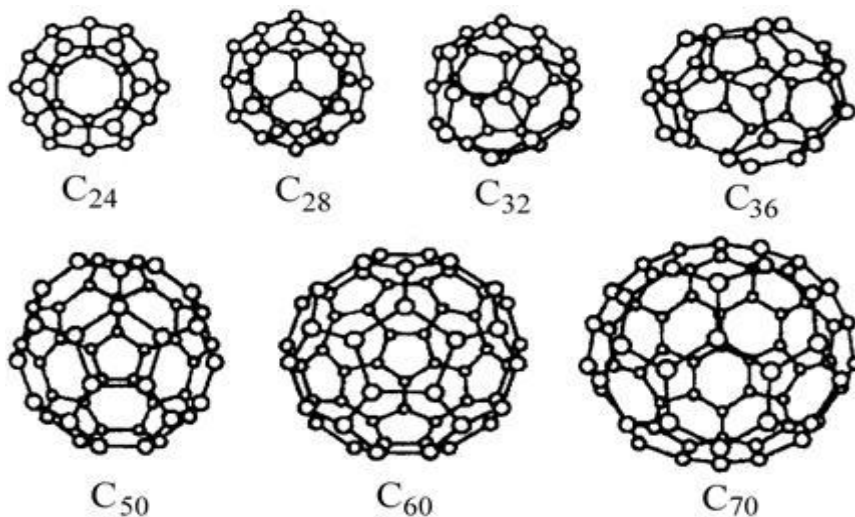


Рис. 11. Основные виды молекул фуллеренов

Одно из перспективных направлений физикохимии фуллеренов связано с возможностью внедрения внутрь полый или сфероидальной молекулы одного или нескольких атомов и созданием, таким образом, нового класса композиционных материалов – нанокompозитов.

Основные свойства УУКМ

По характеру свойств УУКМ относится к композитам с керамической матрицей, но отличается способом получения. Армирующая часть углерод-углеродного композита находится в частично кристаллической форме графита, матричная часть обычно аморфна. В отличие от большинства композитов с керамической матрицей при высоких температурах этот материал подвержен окислению. Чтобы предохранить его от окисления, на поверхность обычно наносят тонкий слой керамики.

Основные свойства УУКМ, обуславливающие их применение в таких областях как авиация и космонавтика, металлургия, машиностроение, реакторостроение, медицина являются термическая стойкость и ударная прочность. Прочность УУКМ может быть в 5 -10 раз выше, чем у графита, их высокая температуростойкость сочетается с малой плотностью (от $1,35 \cdot 10^{-3}$ до $2 \cdot 10^{-3}$ кг/м³), высокими прочностью и модулем упругости, стойкостью к тепловому удару.

Свойства УУКМ изменяются в широком диапазоне, так как определяется многими факторами: свойством армирующего наполнителя и природой матрицы, степенью наполнения, взаимодействием на границе раздела наполнитель - матрица, условиями пропитки, отверждения, карбонизации, графитизации, геометрией армирования и др. В Таблица 10 приведены физико-механические характеристики некоторых УУКМ с различными структурой армирования и видом матрицы, изготовленных различными способами.

В зависимости от температуры эксплуатации изделия из УУКМ проявляют разнообразные механические свойства. Для УУКМ в отличие от других материалов характерно улучшение некоторых механических характеристик с повышением температуры. Это обусловлено релаксацией внутренних напряжений за счет улучшения пластических свойств при повышенных температурах и «залечиванием» дефектов вследствие термического расширения материала при повторном нагреве до температуры изготовления.

Таблица 1

Физико-механические характеристики некоторых УУКМ

Характеристики	УУКМ		
	Сепкарб	Аэролор	Ортогонально армированный
Плотность, 10^{-3} кг/м ³	2	1,5-1,8	1,9
Прочность, МПа, при: растяжении сжатии	≤ 100 ≤ 80	≤ 70 ≤ 200	≤ 300 ≤ 160
Модуль упругости, МПа, при: растяжении сжатии	≤ 60 ≤ 65	≤ 30 -	≤ 150 ≤ 130
Структура армирования	3d (жгуты)	2d (ткань)	3d (жгуты)
Способ изготовления	Жидкофазный	Газофазный или комбинированный	Жидкофазный (высокого давления)
Тип матрицы	Кокс пека	Пироуглерод или пироуглерод+кокс с пека	Кокс пека

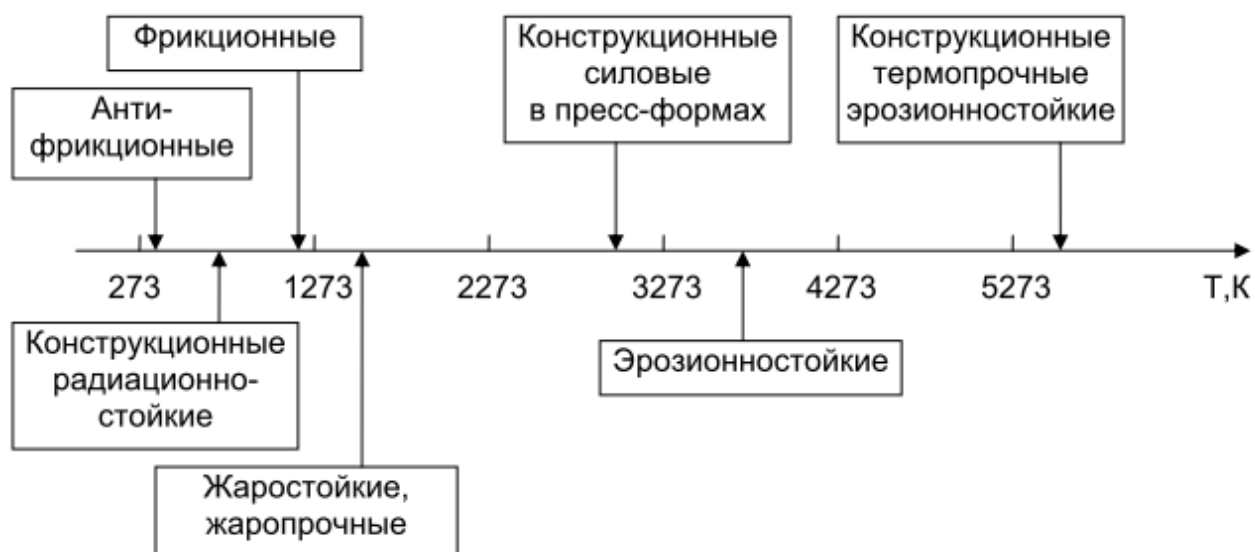


Рис. 12. Основные свойства углерод-углеродных композитов в зависимости от температуры

Методы получения и области применения УУКМ

Изделия из однонаправленно-, перекрестно- и хаотически армированных углерод-углеродных композитов получают карбонизацией углепластиков при температуре около 1000°C или уплотнением пористой углеродной матрицы с помощью повторяющихся процессов пропитки волокон термореактивными смолами с последующей карбонизацией.

Основные методы получения углерод-углеродного композита включают высокотемпературную обработку углепластиков и нанесение на углеродный волокнистый наполнитель пироуглерода, образующегося при разложении углеводородов. Существуют жидкофазный, газофазный и комбинированный способы получения УУКМ.

Жидкофазный метод включает пропитку исходных армирующих углеродных каркасов специальным, например, фенолформальдегидным связующим (пеками или другими высокоуглеродсодержащими органическими смолами), которое отверждают, а затем карбонизируют при высокой температуре (2000°C и выше). Так как при этом материал становится пористым, его еще раз пропитывают связующим и опять карбонизируют. Эту операцию повторяют несколько раз. Другой способ - газофазный, включает химическое осаждение пироуглерода из газовой фазы на армирующий каркас при высоких температурах и давлениях. Перспективен и комбинированный метод, суть которого заключается в жидкофазной пропитке или газофазном уплотнении армирующего каркаса пироуглеродом с последующим доуплотнением газофазным или жидкофазным способами до получения необходимых свойств. Полученный материал может работать при температурах до 3000°C, если его поверхность защитить от окисления.

Первые стадии производства углерод-углеродного композита аналогичны изготовлению композита с полимерной матрицей. Углеродные волокна пропитывают фенолформальдегидной смолой, т.е. термореактивной смолой. Затем соответствующим образом собранные и пропитанные смолой волокна нагревают в инертной атмосфере. При этом происходит пиролиз смолы (обугливание, аналогичное процессу превращения дерева в древесный уголь) и остается углерод. Полученный композит снова под давлением пропитывают смолой и подвергают пиролизу. В результате многократного повторения процесса образуется прочный материал с минимальным числом внутренних пустот.

Уникальные свойства УУКМ - высокая температуростойкость в сочетании с малой плотностью, высокими прочностью и модулем упругости, стойкостью к тепловому удару, а также способностью устойчиво работать при температурах до 773К в окислительной среде и до 3273К в инертной среде и вакууме обусловили их широкое применение. Области применения углерод-углеродных композитов чрезвычайно разнообразны: авиация и космонавтика, металлургия, машиностроение, реакторостроение, медицина и

др.

Из УУКМ делают носовые обтекатели ракет, детали скоростных самолетов, подвергающиеся максимальным аэродинамическим нагрузкам, сопла ракетных двигателей и др.

Пресс-формы для горячего прессования тугоплавких металлов и сплавов из УУКМ обладают высокой прочностью (в 5 - 10 раз выше, чем у графита), термостабильностью, высоким сопротивлением к термическому удару, малой массой, химической инертностью, способностью быстро охлаждаться и более длительным сроком эксплуатации.

Подшипники скольжения на основе графитов, обладают малым коэффициентом трения, высокими теплопроводностью и стойкостью в агрессивных средах. Особенно эффективно их применение в узлах трения, где другие антифрикционные материалы, требующие смазки, не работают из-за высоких или низких температур и агрессивности среды.

Углерод-углеродные композиты обладают высокой радиационной стойкостью. Поскольку они по своим прочностным характеристикам превосходят все известные марки реакторных графитов, представляется перспективным их применение для узлов активной зоны высокотемпературных газоохлаждаемых реакторов. Их применение позволяет значительно повысить надежность работы реактора.

Нагревательные элементы из УУКМ могут применяться в высокотемпературных вакуумных печах или печах с инертной атмосферой при температурах до 3000°C.

Углерод-углеродные композиты широко используют в медицине для изготовления армирующих пластинок для соединения костей при переломах, изготовления сердечных клапанов, имплантации зубов. Эти материалы характеризуются биосовместимостью с тканями человека, прочностью, гибкостью, легкостью. Они отлично приживаются, не давая нежелательных реакций. Например, стержни тазобедренных суставов из УУКМ, разработанные в Германии, обладают высокой усталостной прочностью и заданной деформацией. Французская фирма *СЕМ* выпускает композиты сложного состава: УУКМ+керамика («био-карб»), сочетающие биологические свойства углерода, биомеханические и трибологические свойства керамики для изготовления зубных протезов.