

**ВЛИЯНИЕ УСЛОВИЙ ВЫТЯЖКИ И ГАЗОВОЙ СРЕДЫ ПРИ ГРАФИТАЦИИ
НА КРИСТАЛЛИЧЕСКУЮ СТРУКТУРУ И СВОЙСТВА ВЫСОКОМОДУЛЬНЫХ УГЛЕРОДНЫХ
ВОЛОКОН НА ОСНОВЕ ПОЛИАКРИЛОНИТРИЛА**

Д.Б. Вербец, В.М. Самойлов, Л.М. Бучнев, А.В. Находнова, И.А. Бубненко, Н.Н. Степарева

Дмитрий Борисович Вербец*

Отдел разработки углеродных тканей и УУКМ, АО «НИИГрафит», ул. Электродная, 2, Москва, Российская Федерация, 111524

E-mail: room20907@rambler.ru*

Владимир Маркович Самойлов, Анастасия Васильевна Находнова*

Отдел инновационного развития и перспективных разработок, АО «НИИГрафит», ул. Электродная, 2, Москва, Российская Федерация, 111524

E-mail: vsamoylov@niigrafit.org, anikolaeva@niigrafit.org*

Леонид Михайлович Бучнев

Технологический отдел, ООО «Графит Эл-МЭЗ», шоссе Энтузиастов, 31, стр. 2, Москва, Российская Федерация, 111123

E-mail: buchnev@list.ru

Игорь Анатольевич Бубненко, Нина Николаевна Степарева

Отдел «НПО УККМ», АО «НИИГрафит», ул. Электродная, 2, Москва, Российская Федерация, 111524

E-mail: i.bubnenkov@mail.ru, stenn50@mail.ru

Исследовалось влияние условий вытяжки и газовой среды при графитации на кристаллическую структуру и свойства высококомодульных углеродных волокон (УВ) на основе полиакрилонитрила. Показано, что увеличение степени вытяжки до 8 – 10,5% исходного высокопрочного УВ при температуре 3000 °С приводит к уменьшению прочности УВ и росту модуля упругости. Использование галогенсодержащей среды при температуре графитации 2500 °С, не привело к снижению прочности полученных УВ, но привело к значительному увеличению модуля упругости, до 59%. Изучение кристаллической структуры полученных УВ проводили методами рентгеноструктурного анализа и Рамановской спектроскопии. Показано, что с увеличением степени вытяжки до 8 % наблюдается уменьшение межслоевого расстояния d_{002} , рост высоты L_c и диаметра L_a кристаллитов. Методом рамановской спектроскопии было установлено, что параметр I_D/I_G (соотношению интегральных интенсивностей спектральных полос D и G) при этом уменьшается, что также соответствует увеличению степени совершенства кристаллической структуры УВ. На дифрактограмме видно влияние галогенсодержащей среды при температуре графитации 2500 °С на кристаллическую структуру УВ: наблюдается снижение полуширины пика 002, хотя межслоевое расстояние при этом не уменьшается, а на рамановском спектре наблюдается снижение отношения спектральных интенсивностей I_D/I_G , что подтверждает более высокую степень совершенства кристаллической структуры для УВ, прошедших графитацию в галогенсодержащей среде.

Ключевые слова: высококомодульное углеродное волокно, Рамановская спектроскопия, рентгеноструктурный анализ, микроструктура, галогенуглеводороды

INFLUENCE OF CONDITIONS OF STRETCHING AND GAS MEDIA UNDER GRAPHITATION ON CRYSTALLINE STRUCTURE AND PROPERTIES OF HIGH-MODULUS CARBON FIBERS BASED ON POLYACRYLONITRILE

D.B. Verbets, V.M. Samoylov, L.M. Buchnev, A.V. Nakhodnova, I.A. Bubnenkov, N.N. Stepanyova

Dmitry B. Verbets*

Department of Development of Carbon Fabrics and UUKM, JSC "NRIgrafit", Electrodnaya st., 2, Moscow, 111524, Russia

E-mail: room20907@rambler.ru*

Vladimir M. Samoylov, Anastasiya V. Nakhodnova*

Department of Innovative Development and Prospective Research, JSC "NRIgrafit", Electrodnaya st., 2, Moscow, 111524, Russia

E-mail: vsamoylov@niigrafit.org, anikolaeva@niigrafit.org*

Leonid M. Buchnev

Beginning Technological Department, Grafitec AI-MEZ LLC, Entuziastov Highway, 31, b. 2, Moscow, 111123, Russia

E-mail: buchnev@list.ru

Igor A. Bubnenkov, Nina N. Stepanyova

Department "NGO UKKM", JSC "NRIgrafit", Electrodnaya st., 2, Moscow, 111524, Russia

The effect of stretching ratio and the gaseous medium on graphitization on the crystal structure and properties of high-modulus carbon fibers (CFs) based on polyacrylonitrile was studied. It is shown that an increase in the degree of stretching ratio to 8-10.5% of the initial high-strength CFs at a temperature of 3000 °C leads to a decrease in the tensile strength and an increase in the modulus of elasticity CFs. The use of a halogen-hydrocarbons containing medium at a graphitization temperature of 2500 °C did not lead to a decrease in the strength of the obtained CFs, but led to a significant increase in the modulus of elasticity CFs up to 59%. The crystal structure of the obtained CFs was studied by X-ray structural analysis and Raman spectroscopy. It is shown that with an increase in stretching ratio up to 8%, a decrease in the interlayer distance d_{002} , an increase in the height L_c , and the diameter of the L_a crystallites are observed. Raman spectroscopy showed that the I_D/I_G parameter (the ratio of the integrated intensities of the spectral bands D and G) decreases, which also corresponds to an increase in the degree of perfection of the CFs crystal structure. The diffraction pattern shows the effect of a halogen-hydrocarbons containing medium at a graphitization temperature of 2500 °C on the CFs crystal structure: a decrease in the half-width of the 002 peak is observed, although the interlayer distance does not decrease, and the ratio of the I_D/I_G spectral intensities is observed on the Raman spectrum, which confirms a higher degree of crystalline structures for CFs that have undergone graphitization in a halogen- hydrocarbons containing medium.

Key words: high-modulus carbon fiber, Raman spectroscopy, X-ray diffraction analysis, microstructure, halogen-hydrocarbons

Для цитирования:

Вербец Д.Б., Самойлов В.М., Бучнев Л.М., Находнова А.В., Бубненко И.А., Степарева Н.Н. Влияние условий вытяжки и газовой среды при графитации на кристаллическую структуру и свойства высокомодульных углеродных волокон на основе полиакрилонитрила. *Изв. вузов. Химия и хим. технология*. 2018. Т. 61. Вып. 11. С. 10–18

For citation:

Verbets D.B., Samoylov V.M., Buchnev L.M., Nakhodnova A.V., Bubnenkov I.A., Stepanyova N.N. Influence of conditions of stretching and gas media under graphitization on crystalline structure and properties of high-modulus carbon fibers based on polyacrylonitrile. *Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol.* 2018. V. 61. N 11. P. 10–18

ВВЕДЕНИЕ

Углеродные волокна на основе полиакрилонитрила (ПАН), мезофазных пеков и целлюлозы в последние десятилетия являются материалами, определяющими научно-технический прогресс в космической отрасли, авиастроении, ветроэнергетике, водородной энергетике [1-3]. В настоящее время высокомодульные УВ нашли широкое применение в автомобилестроении, производстве высококачественного спортивного инвентаря, медицине, строительстве и т.д. [3-5]. Однако дальнейшее расширение областей применения высокомодульного УВ в значительной степени ограничивается его высокой стоимостью [3-5].

Современные высокомодульные УВ получают из исходных ПАН-волокон, используя непрерывный технологический процесс, осуществляемый на весьма протяженных технологических линиях, проводя последовательно несколько стадий термообработки: термостабилизацию (180-270 °С), карбонизацию (700-1500 °С) и графитацию (2200-3000 °С) [1-5]. При этом именно на стадии графитации происходит повышение степени совершенства кристаллической структуры УВ: уменьшение межслоевого расстояния и рост размеров кристаллитов при одновременном увеличении степени ориентации графеновых слоев относительно оси волокна, что и предопределяет высокие значения модуля упругости получаемых УВ [4-6].

Вместе с тем, именно эта стадия термообработки в значительной степени определяет высокую стоимость получаемого продукта, в частности из-за быстрого износа дорогостоящей графитовой оснастки печей графитации при температурах 2500-3000 °С. В этой связи чрезвычайно актуальным является исследование возможности изменения режима обработки уже высокопрочных ПАН-волокон на стадии графитации, что позволило бы в несколько раз повысить производительность существующего оборудования и, тем самым, существенно понизить производственные издержки.

Кроме того, с недавнего времени на рынке появился новый класс УВ: высокопрочные-высокомодульные (ВПВМ), которые имеют прочность на уровне высокопрочных УВ (от 4,0 до 5,6 ГПа) и в то же время высокие значения модуля Юнга (от 350 до 450 ГПа), характерные для высокомодульных УВ. В основном эту продукцию поставляют такие крупные производители как «Тогау», «Teijin» и «Mitsubishi Chemical Carbon Fiber and Composites», сведения о сырье и технология производства на эту продукцию не опубликованы в общедоступной литературе [7-10].

Целью настоящей работы было изучение возможности повышения физико-механических свойств УВ на стадии графитации, а также изучение кристаллической структуры и физико-механических свойств экспериментальных высокомодульных УВ на основе полиакрилонитрила.

МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

В качестве исходных УВ использовали стандартное высокопрочное УВ марок: Т-700 (Тогауса) с плотностью 1,78 г/см³, средним диаметром филаментов 6,4 мкм, прочностью при разрыве 4,9 ГПа и модулем упругости 205 ГПа, а также отечественные волокна: высокопрочное УВ марки УМТ-42 «Алабуга» плотностью 1,77 г/см³, средним диаметром филаментов 6,5 мкм, прочностью при разрыве 4,9 ГПа и модулем упругости 222 ГПа; «ВМН-4» с плотностью 1,75 г/см³, средним диаметром филаментов 5,1 мкм, прочностью при разрыве 3,7 ГПа и модулем упругости 375 ГПа; «Ровилон-5» с плотностью 1,74 г/см³, средним диаметром филаментов 5,4 мкм, прочностью при разрыве 5,7 ГПа и модулем упругости 285 ГПа [7-12].

Термообработку (графитацию) исходного УВ проводили на экспериментальной линии ЛПУ-1, разработанной в АО «НИИГрафит». Протяжка осуществлялась посредством подающих и принимающих механизмов: подающего шпулярика, приемно-намоточного устройства, транспортирующих семявальцев. Скорость протяжки регулировалась частотным преобразователем, усилие вытяжки измерялось тензодатчиком. Вытяжка и нагрузка на термообрабатываемый углеродный жгут осуществлялась посредством изменения скоростей подающих и принимающих механизмов, фиксируемая тензодатчиком.

Высокотемпературную термообработку проводили в модернизированной печи Таммана, смонтированной в охлаждаемом стальном корпусе, в атмосфере инертного газа (аргона). Использовали два вида нагревателя, один для термообработки при температурах до 3000 °С, комбинированного типа [13], и трубчатый графитовый нагреватель консольного типа специальной конструкции из среднезернистого графита ГМЗ, имеющий общую длину 600 мм, что обеспечивает рабочую зону высокотемпературной зоны нагрева 200 мм, где $t_{изм.} = \pm 50$ °С, обеспечивающий устойчивую работу при температурах до 2600 °С.

Галогенсодержащий продукт подавали непосредственно на нагреватель в высокотемпературной зоне, при этом избыточное давление в рабочей зоне печи поддерживали дополнительной продувкой инертного газа (аргона).

Измерения температуры осуществлялись оптическим пирометром ЭОП-66 (при температурах выше 800 °С) и вольфрам-рениевыми термопарами (при температурах до 2500 °С).

Образцы УВ были получены при температуре обработки 3000 °С и скорости протяжки 31 м/ч. Обработка образцов 1-серии из УВ марки: «ВМН-4» проходила с вытяжкой до 8%, а образцы высокопрочных УВ марок «Ровилон – 5,0» и Т-700 с вытяжкой до 10,5% 2 и 3-й серии соответственно, в инертной среде (аргона).

Термообработку в галогенсодержащей среде, при температуре 2500 °С, проходили высокопрочные УВ «Алабуга» УМТ – 42 (4-я серия образцов) и УВ «Т-700» – (5-я серия образцов).

Физико-механические свойства УВ определяли как средние по 25 измерениям значениям прочности и модуля упругости полученных УВ по стандартным методикам АО «НИИГрафит», в соответствии с ГОСТ 6943.5-79, ГОСТ280008-88.

Рентгенофазовый и рентгеноструктурный анализ высокомодульных УВ проводили на рентгеновской установке ДИФРЕЙ – 401 с острофокусной рентгеновской трубкой с кобальтовым (Co) анодом, с изогнутым координатно-чувствительным детектором и с одновременной регистрацией дифракционной картины в большом интервале углов. Для дифракционных исследований используется K_{α} -серия рентгеновского излучения для фильтрация K_{β} -серии непосредственно перед окном детектора устанавливается селективно поглощающий β – фильтр (Fe). Абсолютная погрешность при измерении угловых положений дифракционных максимумов не превышает $\pm 0,03$ град.

Межслоевое расстояние d_{002} рассчитывали по положению центра тяжести линии (002) из уравнения Вульфа – Брэгга [14, 15]:

$$d_{002} = \frac{n\lambda_p}{2\sin\vartheta}, \quad (1)$$

где $n = 1$ – порядок отражения; λ_p – длина волны рентгеновского излучения; ϑ – угол отражения, определяемый из геометрии съемки.

Высоту кристаллитов L_c рассчитывали по полуширине дифракционных максимумов, используя модифицированную формулу Селякова–Шеррера [14,15]:

$$L = \frac{A\lambda_p}{\beta \cos\vartheta}, \quad (2)$$

где β – полуширина дифракционного пика (002); $A = 0,89$ – постоянная, зависящая от формы частиц.

Анализ дифракционных линий проводили с помощью программы Diffract АО "Научные приборы" Санкт-Петербург.

Для уменьшения влияния ориентации филаментов на интенсивность дифракционного максимума (002) жгуты УВ предварительно измельчались на агатовой шаровой мельнице «Fritsch» в течение 15 мин. Время измельчения выбиралось таким образом, чтобы уменьшить вариацию интенсивности дифракционного максимума (002) при укладке порошкообразного образца.

Дополнительно исследование степени совершенства кристаллической структуры и однородности высокомодульных УВ проводили методом Рамановской спектроскопии. Измерения проводили на поверхности образцов отдельных филаментов УВ.

Спектры комбинационного рассеяния регистрировали в широком спектральном диапазоне 700-3000 см^{-1} с помощью конфокального рамановского микроспектрометра Renishaw inVia Reflex. Микроспектрометр снабжен оптическим микроскопом и охлаждаемым CCD детектором. Мощность лазерного излучения 1 мВт. Возбуждающее излучение твердотельного Nd:YAG-лазера с диодной накачкой имело длину волны 532 нм.

В спектре первого порядка (1000-2000 см^{-1}) углеродные материалы, в том числе УВ, как правило, показывают две характерные полосы [16-19]. Одна из них – это разрешенная комбинационным рассеянием полоса 1580 см^{-1} , соответствующая идеальной графитовой колебательной моде с симметрией E_{2g} , часто называемая G-модой [16-19]. Полоса G определяется колебаниями атомов углерода в плоскости графеновых слоев и ассоциируется с атомами углерода в состоянии sp^2 гибридизации. Другая активная полоса комбинационного рассеяния 1360 см^{-1} индуцируется неупорядоченными атомами углерода, соответствует колебаниям решетки с симметрией A_{1g} , называется D-модой [16-19]. Полоса D ассоциируется с атомами углерода в состоянии sp^2 и sp^3 гибридизации, локализующихся в области дефектов и периферии графеновых слоев [17-19]. Полоса D отсутствует в монокристаллическом графите, и увеличение ее интенсивности принято считать результатом увеличения количества неупорядоченного углерода [17-19].

Согласно результатам многочисленных работ, при размерах кристаллитов более 2 нм [17-19] соотношение интегральных интенсивностей этих

полос, параметр I_D/I_G , определяется средними расстояниями между дефектами, и для углеродных материалов на стадии графитации позволяет характеризовать средние размеры L_a из соотношения [16-19]:

$$\frac{I_D}{I_G} = \frac{C(\lambda)}{L_a}, \quad (3)$$

где $C(\lambda)$, постоянная, зависящая от длины волны и энергии лазерного излучения, $C(\lambda = 514 \text{ нм})$ примерно равна 4,4 нм [18].

Часто параметр I_D/I_G используют в качестве количественной характеристики степени совершенства кристаллической структуры, достигаемой при графитации углеродных материалов, или величины, аналогичной по смыслу степени графитации, g , определяемой методом рентгеноструктурного анализа [14]. Однако если величина g с ростом степени графитации увеличивается, параметр I_D/I_G , напротив, уменьшается [14, 16-19].

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

На основании данных о температурном профиле нагревателя и скорости протяжки определяли скорости нагрева до 3000 °С и время пребывания УВ в высокотемпературной зоне (2500-3000 °С), при использовании нагревателя одной конструкции и скорости нагрева до 2500 °С и время пребывания в нагревателе, при скорости протяжки 31 м/ч, представленные в табл. 1.

Таблица 1

Скорость и время пребывания УВ в высокотемпературной зоне при использовании комбинированного (3000 °С) и консольного (2500 °С) нагревателя при скорости протяжки 31 м/ч

Table 1. Heating rate and residence time in the high-temperature zone during graphitization of CFs

Нагреватель	Скорость нагрева до °С/с	Время пребывания в температурной зоне, с
Комбинированный	3000 °С	2500-3000 °С
	108	22
Консольный	2500 °С	2500±50 °С
	57	23

В табл. 2 представлены результаты определения прочности на разрыв и модуля упругости УВ: 1-серии на основе «ВМН-4», 2-серии на основе «Ровилон-5», 3-й серии на основе Т-700, прошедших термообработку при температуре 3000 °С и различных степенях вытяжки. Очевидно, что при увеличении степени вытяжки увеличивается модуль упругости и изменяется прочность УВ [20].

Таблица 2

Прочностные характеристики УВ после графитации при T = 3000 °С при различной степени вытяжки
 Table 2. Strength characteristics of CFs after graphitization at T = 3000 °С with different stretching ratio

Исходное УВ полученная серия	Вытяжка при графитации ε %	d, мкм	σ, МПа	E, ГПа	ε %
ВМН-4 УВ 1	+5,0	5,0	2486,3	482,7	0,52
	+6,5	5,0	3303,3	489,5	0,68
	+8,0	4,8	3829,0	502,3	0,77
Ровилон-5 УВ 2	+0,5	5,5	4947,7	401,2	1,25
	+6,5	4,9	4062,4	482,1	0,85
	+7,3	5,0	4349,2	490,7	0,89
	+10,5	4,8	3950,1	515,9	0,77
Т-700 УВ 3	+1,0	6,2	4384,6	305,4	1,56
	+6,5	5,8	5133,0	366,5	1,41
	+9,0	5,5	4947,7	401,2	1,25
	+10,5	5,7	5525,2	434,1	1,28

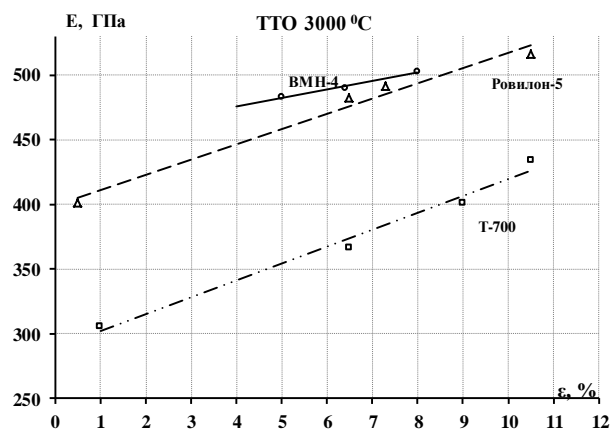


Рис. 1. Зависимость изменения модуля Юнга от величины вытяжки при графитации, T=3000 °С

Fig. 1 Dependence of the Young's modulus CFs change on the stretching ratio during graphitization, T = 3000 °С

Из данных, приведенных на рис. 1, видно, что по мере увеличения вытяжки модуль Юнга УВ возрастает, причем взаимосвязь между этими параметрами имеет линейный характер как для УВ из Т-700 (3-я серия образцов), так и для отечественных УВ из «Ровилон-5» (2-я серия образцов) и УВ из ВМН-4 (1-я серия образцов). Однако как это видно из табл. 2, с повышением степени вытяжки при графитации прочность УВ может как увеличиваться УВ 1 (из ВМН-4), так и уменьшаться УВ 2 (из Ровилон-5), или колебаться вокруг некоторого среднего значения УВ 3 (из Т-700). Однако даже эти результаты противоречат хорошо известным литературным данным, [1-3, 21-24], где указывается на снижение прочностных свойств УВ при графитации в 1,5-2 раза, но согласуется с данными работ [20, 26].

Полученные образцы ВМ УВ 1 исследованы методом рентгеноструктурного анализа и рамановской спектроскопии. По мере увеличения степени вытяжки при графитации, на дифрактограммах (рис. 2а) наблюдается снижение межплоскостного расстояния d_{002} с 3,475 до 3,447 нм, увеличение высоты кристаллитов L_c с 7,3 до 9,0 нм и диаметра кристаллитов L_a с 8,2 до 13,0 нм. Рамановские спектры (рис. 2б) показали, что при увеличении вытяжки при графитации от 0 до 8% (1- (0%); 2- (+6,5%); 3- (+8%)), наблюдается снижение соотношения интенсивности полос (I_D/I_G) с 0,47 до 0,29, что также подтверждает совершенствование кристаллической структуры УВ по мере увеличения степени вытяжки.

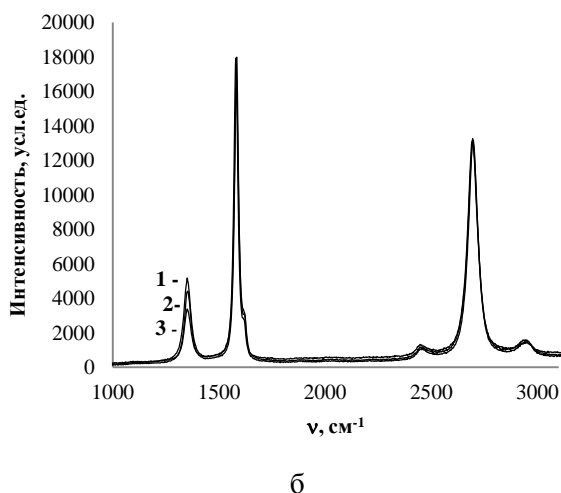
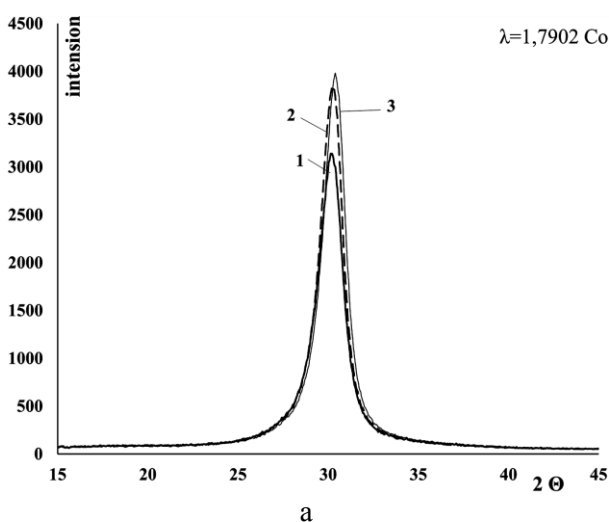


Рис. 2. Данные рентгеноструктурного анализа (а) и рамановской спектроскопии (б), для серии УВ 1, полученных под воздействием вытяжки при графитации: 1 – 0%, 2 – 6,4% 3 – 8%
 Fig. 2. Data of X-ray diffraction analysis (a) and Raman spectroscopy (б) for the CFs series 1 obtained under the influence of stretching ratio during graphitization: 1 – 0%, 2 – 6,4% 3 – 8%

В дополнение к исследованию влияния вытяжки при высоких температурах термообра-

ботки УВ нами было исследовано влияние присутствия галогенов в газовой среде в процессе графитации УВ. Как известно, галогенсодержащие среды широко применяются в технологии получения особоистых искусственных графитов [25]. При этом, кроме удаления примесей, применение галогенсодержащей среды вызывает ускорение процессов графитации и смещает их в область менее высоких температур [25]. Однако в доступной литературе нет сведений о применении подобных технологий при производстве УВ.

Для исследования использовали отечественное УВ марки «Алабуга» (4-я серия образцов) и японское УВ марки «Г-700» (5-я серия образцов). Эксперименты были проведены как в инертной среде (аргона), так и в галогенсодержащей среде.

У образцов 4 серии УВ, прошедших графитацию в галогенсодержащей среде, прочность практически не изменилась по сравнению с исходным высокопрочным УВ, а на образцах 5-серии даже отмечено увеличении прочности на 20%, также в сопоставлении с прочностью исходного УВ. В то же время, значение модуля упругости увеличилось более чем на 35% для УВ, прошедших графитацию в инертной среде (аргона), и на 59% для УВ, прошедших графитацию в галогенсодержащей среде, также в сопоставлении со значениями исходного УВ.

Из данных табл. 3 видно, что с увеличением значения модуля Юнга значения соотношения спектральных полос (I_D/I_G) уменьшается, а соотношения спектральных полос (I_{2D}/I_G) напротив увеличивается, что характеризует процессы совершенствования кристаллической структуры УВ при графитации в галогенсодержащей среде. При этом оба параметра рамановской спектроскопии указывают на более высокую степень совершенства кристаллической структуры для высокопрочного-высокомодульных (ВПВМ) УВ, полученных в галогенсодержащей среде.

Дифрактограммы и рамановские спектры УВ, прошедших графитацию в галогенсодержащей среде и в инертной среде (аргона), приведены на рис. 3.

На дифрактограмме (рис. 3а) исходного УВ ($3-d_{002}=0,350$ нм), прошедшего графитацию в инертной среде (аргона) ($2-d_{002}=0,344$ нм) и в галогенсодержащей среде ($1-d_{002}=0,345$ нм) видно влияние галогенов на процессы совершенствования структуры – снижение полуширины пика 002, хотя межслоевое расстояние при этом не уменьшается.

Таблица 3

Физико-механические характеристики и параметры кристаллической структуры для исходных УВ и УВ после графитации при 2500 °С в различных газовых средах

Table 3. Strength characteristics and parameters of Raman spectroscopy and X-ray diffraction analysis of the initial CFs and CFs after graphitization in various gaseous media

УВ	Условия ГТО	σ , МПа	Е, ГПа	I_D/I_G , отн.ед.	I_{2D}/I_G , отн.ед.	d_{002} , нм
УВ Алабуга исх.	1500 °С, Ar	4917	223	2,050	-	0,349
УВ Т-700 исх.	1300 °С, N ₂	4900	230	2,301	-	0,350
ВПВМ УВ 4	2500 °С, Ar	4447	310	0,528	1,627	0,344
ВПВМ УВ 4	2500 °С, Gal + Ar	5162	358	0,385	1,801	0,344
ВПВМ УВ 5	2500 °С, Ar	5120	314	0,551	1,553	0,344
ВПВМ УВ 5	2500 °С, Gal + Ar	6279	361	0,419	1,737	0,345

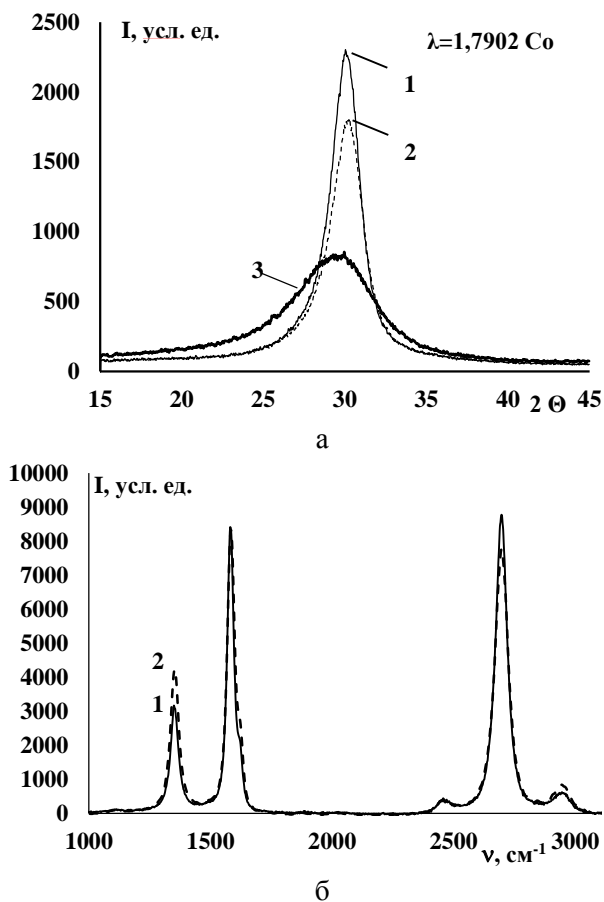


Рис. 3. Данные рентгеноструктурного анализа (а) (1 – Ar+Gal, 2 – Ar, 3 – Т-700) и рамановской спектроскопии (б) УВ, прошедшего графитацию в присутствии галогенуглеводородов (1) и в инертной среде аргона (2)

Fig. 3. Data of X-ray diffraction analysis (a) (1 – Ar+Gal, 2 – Ar, 3 – T-700) and Raman spectroscopy (b) for CFs, which has been graphitized in the presence of halogen-hydrocarbons (1) and in an inert medium (argon) (2)

На рамановском спектре (рис. 3б) для УВ, прошедших графитацию в галогенсодержащей среде, наблюдается снижение отношения спектральных интенсивностей I_D/I_G , что подтверждает совершенствование кристаллической структуры.

На рис. 4 представлен график, показывающий соотношение значений модуля Юнга и прочности на разрыв ведущих мировых производителей УВ на основе ПАН, «Toray», «Teijin» и «Mitsubishi Chemical Carbon Fiber and Composites» и экспериментальных образцов УВ типа ВМ и ВПВМ, полученных в данной работе.

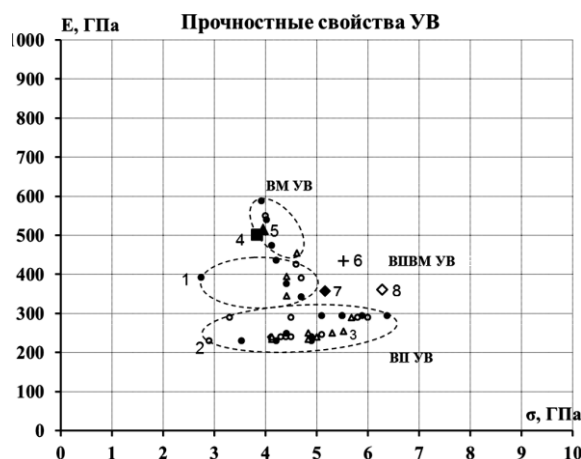


Рис. 4. Соотношение модуля Юнга от прочности на разрыв для УВ ведущих мировых производителей «Toray», «Toho Tenax», «Mitsubishi Chemical Carbon Fiber and Composites» экспериментальных образцов УВ всех 5-ти серий типа ВМ и ВПВМ, полученных в данной работе. 4 – УВ 1; 5 – УВ 2; 6 – УВ 3; 7 – УВ 4; 8 – УВ 5

Fig. 4. The ratio of the Young's modulus of the tensile strength for the CFs of the world's leading manufacturers "Toray", "Toho Tenax", "Mitsubishi Chemical Carbon Fiber and Composites" of the experimental CFs samples of all 5 series of the type HM and HS-HM obtained in this work. 4 – УВ 1; 5 – УВ 2; 6 – УВ 3; 7 – УВ 4; 8 – УВ 5

Таким образом, по сочетанию прочности и модуля упругости экспериментальные образцы УВ 1, 2, 3-й серий, полученные нами при температуре 3000 °С и вытяжке 8-10,5% в инертной среде (аргона), а также УВ 4, 5-й серий, полученные нами при температуре 2500 °С в галогенсодержащей среде из УВ отечественного и зарубежного производства, относятся к классу высокомодульных (ВМ) и высокопрочно-высокомодульных (ВПВМ) УВ. При этом

образцы 1 и 2-й серии ВМУВ, а 3, 4, 5-й серии ВПВМ УВ (рис. 4). На графике (рис. 4) представлены максимально достигнутые значения физико-механических свойств полученных УВ 1-5 серий.

ВЫВОДЫ

В результате выполненной работы доказана возможность получения высококомодульных УВ, с модулем упругости 500 ГПа и более, с прочностью от 3 до 5,5 ГПа при температурах графитации 3000 °С и ориентационной вытяжке 8 – 10,5 % в инертной среде, из высокопрочных УВ на основе полиакрилонитрила.

Получены опытные образцы ВПВМ УВ из высокопрочных УВ на основе ПАН как отечественного, так и импортного производства с использованием галогенсодержащей атмосферы при температуре графитации около 2500 °С.

Отмечено значительное влияние на кристаллическую структуру УВ ориентационной вытяжки в процессе графитации при 3000 °С и присутствия галогенов в процессе графитации при 2500 °С. Положительное влияние галогенсодержащей среды, по нашему мнению, может быть связано как с глубокой очисткой исходного УВ от примесей, так и с повышением степени совершенства кристаллической структуры УВ при графитации в галогенсодержащей среде.

Авторы выражают благодарность Елене Владимировне Бахаевой, Николаю Григорьевичу Бардину и Алексею Анатольевичу Швецову за помощь в выполнении этого исследования.

Статья издана при финансовой поддержке РФФИ, проект № 18-03-20012.

ЛИТЕРАТУРА

1. Мелешко А.И., Половников С.П. «Углерод, углеродные волокна, углеродные композиты». М.: «САЙНС-ПРЕСС». 2007. 192 с.
2. Morgan P. Carbon fibers and their composites. Boca Raton: Taylor & Francis. 2005. 1153 p.
3. Park S.-J. Carbon Fibers. Springer Series in Materials Science. Springer Netherlands. 2015. V. 210. 330 p.
4. Walsh P.J. In: Composites. ASM Handbook. Amsterdam: ASM International. 2001. V. 21. P. 105-119.
5. Frank E., Steudle L. M., Ingildeev D., Spörl J.M., Buchmeiser M.R. ChemInform Abstract: Carbon Fibers: Precursor Systems, Processing, Structure, and Properties. *Angew Chem. Int. Ed. Engl.* 2014. V. 53 (21). P. 5262–5298.
6. Huang X. Fabrication and Properties of Carbon Fibers. *Materials*. 2009. 2. P. 2369–2403.
7. Компания «TORAY»: [Электронный ресурс]. <http://www.toray.com>
8. Компания «Toho Tenax»: [Электронный ресурс]. <https://www.teijin-carbon.com>
9. Компания «Mitsubishi Chemical Carbon Fiber and Composites»: [Электронный ресурс]. <http://mccfc.com/pan-fiber/>
10. Компания ООО "Алабуга-Волокно": [Электронный ресурс]. <http://umatex.com>.
11. Жгут углеродный высокопрочный марки «Ровилон – 5,0». Технические условия ТУ 1916 – 027 – 00200851 – 2009.
12. Жгут углеродный марки «ВМН - 4». Технические условия ТУ 1916-122-00200851-2009.
13. Маянов Е.П., Вербец Д.Б., Бахаева Е.В., Бейлина Н.Ю., Бучнев Л.М., Данилов Е.А., Дворянчиков Ю.М., Леонова Т.В., Проценко А.К., Самойлов В.М. Способ упрочнения углеродного волокна. Патент на изобретение РФ № 2634450 от 30.10.2017.
14. Жмуриков Е.И., Бубненко И.А., Дремов В.В., Самарин С.И., Покровский А.С., Харьков Д.В. Графит в науке и ядерной технике. Новосибирск: Изд-во СО РАН. 2013. 163 с.
15. Langford J.I. A rapid method for analysing the breadths of diffraction and spectral lines using the Voigt function. *J. Appl. Cryst.* 1978. V. 11. P. 10–14.

REFERENCES

1. Meleshko A.I., Polovnikov S.P. Carbon, carbon fibers, carbon composites. M.: "SCIENCE PRESS". 2007. 192 p. (in Russian).
2. Morgan P. Carbon fibers and their composites. Boca Raton: Taylor & Francis. 2005. 1153 p. DOI: 10.1201/9781420028744.
3. Park S.-J. Carbon Fibers. Springer Series in Materials Science. Springer Netherlands. 2015. V. 210. 330 p.
4. Walsh P.J. In: Composites. ASM Handbook. Amsterdam: ASM International. 2001. V. 21. P. 105–119.
5. Frank E., Steudle L. M., Ingildeev D., Spörl J.M., Buchmeiser M.R. ChemInform Abstract: Carbon Fibers: Precursor Systems, Processing, Structure, and Properties. *Angew Chem. Int. Ed. Engl.* 2014. V. 53 (21). P. 5262–5298. DOI: 10.1002/anie.201306129. DOI: 10.3390/ma2042369.
6. Huang X. Fabrication and Properties of Carbon Fibers. *Materials*. 2009. 2. P. 2369-2403.
7. Company «TORAY»: [Electronic resource]. <http://www.toray.com>
8. Company «Toho Tenax»: [Electronic resource]. <https://www.teijin-carbon.com>
9. Company "Mitsubishi Chemical Carbon Fiber and Composites": [Electronic resource]. <http://mccfc.com/pan-fiber/>
10. Company "Alabuga-Fiber": [Electronic resource]. <http://umatex.com>.
11. High-strength carbon fiber harnesses of the brand "Rovilon-5,0". Specifications TU 1916 - 027 - 00200851 - 2009.
12. The carbon-fiber "VMN-4". Specifications TU 1916-122-00200851-2009.
13. Mayanov E.P., Verbets D.B., Bakhaeva E.V., Beilina N.Yu., Buchnev L.M., Danilov E.A., Dvoryanchikov Yu.M., Leonova T.V., Protsenko A.K., Samoylov V.M. Method of hardening of carbon fiber" RF Patent. N 2634450 of 30.10.2017. (in Russian).
14. Zhmurikov E.I. Bubnenkov I.A., Dremov V.V., Samarina S.I., Pokrovskiy A.S., Khar'kov D.V. Graphite in science and nuclear engineering. Novosibirsk: Publishing house SB RAS. 2013. 163 p. (in Russian).

16. **Tuinstra F., Koenig J.L.** Raman spectrum of graphite. *J. Chem. Phys.* 1970. V. 53. P. 1126–1130.
17. **Ferrari A. C., Robertson J.** Interpretation of Raman spectra of disordered and amorphous carbon. *Phys. Rev.* 2000. V. 61. N 20. P. 95–107.
18. **Reich S., Thomsen C.** Raman spectroscopy of graphite. *Phil. Trans. R. Soc. Lond.* 2004. V. 362. P. 2271–2288.
19. **Cañado L.G., Takai K., Enoki T., Endo M., Kim Y.A., Mizusaki H., Jorio A., Coelho L.N., Magalhães-Paniago R., Pimenta M.A.** General equation for the determination of the crystallite size L_a of nanographite by Raman spectroscopy. *Appl. Phys. Lett.* 2006. V. 88. P. 3106–3109.
20. **Вербец Д.Б., Бучнев Л.М., Смыслов А.И., Эйсмонт З.В., Сергеев Д.В.** Изучение влияния ориентационной вытяжки (нагрузки) на стадии графитации на прочностные характеристики УВ на основе ПАН-волокон. Тез. докл. 9 Межд. конф. «Углерод: фундаментальные проблемы науки, материаловедение, технология». М.: 2014.
21. **Li D., Wang H., Wang X.** Effect of microstructure on the modulus of PAN-based carbon fibers during high temperature treatment and hot stretching graphitization. *J. Mater. Sci.* 2007. V. 42. P. 4642–4649.
22. **Liu F., Wang H., Xue L., Fan L., Zhu Z.** Effect of microstructure on the mechanical properties of PAN-based carbon fibers during high-temperature graphitization. *J. Mater. Sci.* 2008. V. 43. P. 4316–4320.
23. **Варшавский В.Я.** Углеродные волокна. М.: 2005. 500 с.
24. **Вербец Д.Б., Бучнев Л.М., Эйсмонт З.В., Сергеев Д.В., Самойлов В.М.** Влияние температуры обработки в диапазоне от 900 до 3200 °С на прочность и модуль упругости углеродных волокон на основе полиакрилонитрила. *Изв. вузов. Химия и хим. технология.* 2014. Т. 57. Вып. 5. С. 43–48.
25. **Авдеенко М.А., Багров Г.Н.** Физико-химические основы получения чистого графита. В сб. «Конструкционные графитовые материалы». № 1. М.: «Металлургия». 1964. 352 с.
26. **Hao Xiao, Yonggen Lu, Weizhe Zhao, Xianying Qin** A comparison of the effect of hot stretching on microstructures and properties of polyacrylonitrile and rayon-based carbon fibers. *J Mater Sci.* 2014. 49:5017–5029. DOI 10.1007/s10853-014-8206-3.
15. **Langford J.I.** A rapid method for analysing the breadths of diffraction and spectral lines using the Voigt function. *J. Appl. Cryst.* 1978. V. 11. P. 10–14. DOI: 10.1107/S0021889878012601.
16. **Tuinstra F., Koenig J.L.** Raman spectrum of graphite. *J. Chem. Phys.* 1970. V. 53. P. 1126–1130. DOI: 10.1063/1.1674108.
17. **Ferrari A. C., Robertson J.** Interpretation of Raman spectra of disordered and amorphous carbon. *Phys. Rev.* 2000. V. 61. N 20. P. 95–107.
18. **Reich S., Thomsen C.** Raman spectroscopy of graphite. *Phil. Trans. R. Soc. Lond.* 2004. V. 362. P. 2271–2288. DOI: 10.1098/rsta.2004.1454.
19. **Cañado L.G., Takai K., Enoki T., Endo M., Kim Y.A., Mizusaki H., Jorio A., Coelho L.N., Magalhães-Paniago R., Pimenta M.A.** General equation for the determination of the crystallite size L_a of nanographite by Raman spectroscopy. *Appl. Phys. Lett.* 2006. V. 88. P. 3106–3109. DOI: 10.1063/1.2196057.
20. **Verbets D.B., Buchnev L.M., Smyslov A.I., Eismont Z.V., Sergeev D.V.** Study of the effect of orientation drawing (load) at the graphitization stage on the strength characteristics of hydrocarbons based on PAN fibers. Abstr. of 9 th Int. Conf. "Carbon: fundamental problems of science, materials science, technology". М.: 2014. (in Russian).
21. **Li D., Wang H., Wang X.** Effect of microstructure on the modulus of PAN-based carbon fibers during high temperature treatment and hot stretching graphitization. *J. Mater. Sci.* 2007. V. 42. P. 4642–4649. DOI: 10.1007/s10853-006-0519-4.
22. **Liu F., Wang H., Xue L., Fan L., Zhu Z.** Effect of microstructure on the mechanical properties of PAN-based carbon fibers during high-temperature graphitization. *J. Mater. Sci.* 2008. V. 43. P. 4316–4320. DOI: 10.1007/s10853-008-2633-y.
23. **Varshavsky V.Ya.** Carbon fibers. М.: 2005. 500 p. (in Russian).
24. **Verbets D.B., Buchnev L.M., Eismont Z.V., Sergeev D.V., Samoilov V.M.** Influence of processing temperature in the range from 900 to 3200 °С on strength and modulus of elasticity of carbon fibers on the basis of polyacrylonitrile. *Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol.* 2014. V. 57. N 5. P. 43–48.
25. **Avdeenko M.A., Bagrov G.N.** Physico-chemical basis for the production of pure graphite. In: "Structural Graphite Materials". N 1. М.: Metallurgiya. 1964. 352 p.
26. **Hao Xiao, Yonggen Lu, Weizhe Zhao, Xianying Qin** A comparison of the effect of hot stretching on microstructures and properties of polyacrylonitrile and rayon-based carbon fibers. *J Mater Sci.* 2014. 49:5017–5029. DOI 10.1007/s10853-014-8206-3

Поступила в редакцию 15.06.2018
Принята к опубликованию 23.10.2018

Received 15.06.2018
Accepted 08.23.2018