

На правах рукописи

ФАЗЛИТДИНОВА Альфия Габдиловна

ОСОБЕННОСТИ СТРУКТУРНЫХ ПРЕВРАЩЕНИЙ
УГЛЕРОДСОДЕРЖАЩИХ МАТЕРИАЛОВ

Специальность 1.3.8. Физика конденсированного состояния

Автореферат
диссертации на соискание ученой степени
доктора физико-математических наук

Челябинск – 2024

Работа выполнена на кафедре физики конденсированного состояния физического факультета федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования «Челябинский государственный университет»

Научный консультант: **Бучельников Василий Дмитриевич**, доктор физико-математических наук, профессор.

Официальные оппоненты: **Ситдиков Виль Даянович**, доктор физико-математических наук, ООО «РН-БашНИПИнефть» (г. Уфа), старший эксперт;

Бабушкин Алексей Николаевич, доктор физико-математических наук, профессор, федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего образования «Уральский федеральный университет им. Первого Президента России Б.Н. Ельцина» (г. Екатеринбург), профессор;

Бейлина Наталия Юрьевна, доктор технических наук, федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «МИРЭА-Российский технологический университет» (г. Москва), профессор.

Ведущая организация: Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова».

Защита состоится «31» января 2025 г. в 12:00 на заседании диссертационного совета 24.2.431.01 при Челябинском государственном университете по адресу: 454001, г. Челябинск, ул. Братьев Кашириных, 129, конференц-зал.

С диссертацией можно ознакомиться в научной библиотеке Челябинского государственного университета и на сайте <https://www.csu.ru>

Автореферат разослан « ____ » _____ 2024 г.

Ученый секретарь диссертационного совета, кандидат физико-математических наук

М.В. Матюнина

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность работы.

Углеродсодержащие материалы по размеру областей когерентного рассеяния (ОКР) являются типичными наноструктурированными системами. Связанная с особым состоянием такой системы избыточная свободная энергия предопределяет метастабильный характер ее существования, а химические и фазовые превращения включают эволюцию малых кристаллов в пространстве размеров. Физико-химические свойства искусственных графитированных материалов, углеродных волокон, в том числе исходных полиакрилонитрильных волокон, механически диспергированных графитов определяются конечной микроструктурой, в частности, размерами ОКР и текстурой, пространственной однородностью по химическому и фазовому составу, формирование которых зависит от последовательности фазовых и химических превращений. Научная и прикладная актуальность проблемы взаимосвязи фазовой и пространственной структуры наноструктурированной среды с закономерностями ее эволюции по дисперсному и фазовому составу в процессе твердофазного воздействия стимулирует экспериментальные и теоретические исследования в данной области.

Особенности фазового перехода прекурсора углеродного волокна (УВ) на основе полиакрилонитрила (ПАН) при низкотемпературной обработке, «рентгеноаморфного» углеродного материала в графит при высокотемпературной обработке, а также аморфизации структуры графита в процессе длительного механического диспергирования или нейтронного облучения были предметом многочисленных исследований. В ряде работ получены данные по монотонному росту размеров областей когерентного рассеяния и уменьшению межплоскостного расстояния d_{002} по мере повышения температуры или увеличения продолжительности изотермической обработки как хорошо, так и трудно графитирующихся углеродсодержащих материалов. Вместе с тем показано, что по мере повышения температуры или продолжительности высокотемпературной обработки изменение d_{002} может развиваться ступенчато, наблюдаются плато при значениях, равных 3,36, 3,37, 3,40, 3,425 и 3,44 Å. Такое изменение d_{002} может быть обусловлено формированием метастабильных углеродных фаз, отличающихся значением межплоскостного расстояния. Выявление закономерностей изменения тонкой структуры углеродных материалов в процессе высокотемпературной обработки и диспергирования представляет не только научный, но и практический интерес.

Эксплуатационные свойства углеродных волокон, являющихся одним из основных видов армирующих элементов, применяемых для создания композитных материалов с высокими упруго-прочностными характеристиками, также определяются конечной наноструктурой, в том числе текстурой. Процесс преобразования структуры материала полиакрилонитрильной нити в структуру высокопрочного или высокомодульного углеродного волокна многостадийен. Исследованию особенностей структурных преобразований ПАН нити на стадии термостабилизации (200-300°C) посвящено достаточно большое количество публикаций. Показано, что режимы термостабилизации

(температура, газовая среда, вытягивающая нагрузка) оказывают существенное влияние на свойства получаемого углеродного волокна. Следует отметить, что при такой обработке формирование новой наноструктуры термостабилизированного волокна развивается в исходной твердой фазе и сопровождается объемными изменениями. Процесс контролируется не только химической стадией, но и массопереносом, образованием термодинамически устойчивых кластеров новой фазы. Поэтому можно ожидать появление в исследуемой системе промежуточных состояний, которые могут влиять на формирование структуры углеродного волокна во время высокотемпературной обработки. Закономерности преобразования структуры ПАН в структуру термостабилизированного волокна исследовались дифракционными методами. При этом установлены лишь общие закономерности процесса. Предметом дискуссий остаются вопросы кинетики и механизма фазового превращения при различных режимах термомеханического воздействия.

Изучению тонкой структуры углеродсодержащих материалов на различных стадиях формирования конечной структуры, определяющей эксплуатационные свойства, уделяется недостаточное внимание в связи со сложностью работы с такими наноструктурированными материалами. Для установления закономерностей перехода углеродсодержащего материала в термодинамически более равновесную структуру, отработки оптимальных режимов получения конечных материалов, необходимо применение новых физико-химических методов, в частности современной приборной базы, позволяющей получать взаимодополняющую научную информацию, разработки новых методик и подходов проведения эксперимента и компьютерной обработки полученных результатов. Таким образом, данная работа направлена на решение фундаментальной проблемы физики конденсированного состояния вещества – установлению закономерностей кристаллообразования в наноструктурированных углеродсодержащих материалах, стимулированных фазовым или химическим превращением, с целью получения новой научной информации о последовательности структурных преобразований, приводящих к равновесию по дисперсному и фазовому составу.

Актуальность исследования состоит также в том, что во многих промышленных производствах, определяющих технический прогресс, конечной целью технологического процесса является формирование наноструктурированной углеродной системы заданного дисперсного и фазового состава. Важным параметром волокнистых углеродных материалов является текстура. По этой причине исследование закономерностей структурных преобразований в углеродсодержащих системах, испытывающих химические или фазовые превращения, представляет научный и практический интерес.

Цель работы – изучение закономерностей и установление последовательности структурных, в том числе текстурных преобразований наноструктурированных углеродсодержащих материалов в процессе термического и термомеханического воздействия и обратного перехода природного графита в рентгеноаморфное состояние во время длительного механического диспергирования.

Выбор объектов исследования обусловлен тем, что каждая из систем позволяет более детально проследить закономерности превращения дисперсной углеродсодержащей системы в более равновесное состояние. Выбор объектов связан также с широким применением искусственных конструкционных графитированных материалов, высокопрочных и высокомодульных углеродных волокон, а также высокодисперсных графитов в передовых областях, обеспечивающих технический прогресс, и нерешенностью в полном объеме задач их целенаправленного синтеза.

Для достижения поставленной цели решались следующие задачи:

- разработка комплекса методик проведения рентгеноструктурных и текстурных исследований волокнистых материалов, обеспечивающих выполнение условия самофокусировки по Брэггу-Брентано, а также методик математической обработки экспериментальных данных;
- исследование последовательности фазовых превращений материала полиакрилонитрильной нити на различных этапах перехода в структуру термостабилизированного волокна, изучение влияния режимов термомеханической обработки на изменение текстуры волокна-прекурсора в процессе термостабилизации;
- выявление последовательности протекания процессов, приводящих к установлению равновесия по фазовому и дисперсному составу материала полиакрилонитрильной нити, разработка модели механизма формирования структуры термостабилизированного волокна;
- установление закономерностей изменения наноструктуры трудно графитирующихся материалов в процессе высокотемпературной обработки;
- исследование закономерностей изменения фазового состава графитирующихся материалов, отличающихся природой коксов, в процессе высокотемпературной обработки;
- систематическое исследование закономерностей изменения наноструктуры природных графитов в процессе длительной механической «аморфизации» – обратного перехода структуры графита в структуру так называемого рентгеноаморфного материала.

Научная новизна работы. Детально изучена тонкая структура материала полиакрилонитрильной нити. Показано, что кристаллическая составляющая исходной нити представлена двумя видами областей когерентного рассеяния полиакрилонитрила, отличающимися на порядок средними размерами.

Проведены систематические исследования структурных превращений прекурсора углеродного волокна в процессе термостабилизации. Показано, что фазовый переход полиакрилонитрила в новую наноструктурированную фазу термостабилизированного волокна сопровождается изменением текстуры и диспергированием крупных (~15 нм) областей когерентного рассеяния полиакрилонитрила (ОКР1). Исследовано влияние режимов термообработки на процесс диспергирования ОКР1 и фазовый переход, сопровождающийся формированием двухфазного наноструктурированного материала термостабилизированного волокна. Предложен механизм преобразования структуры

исходного волокна-прекурсора в структуру термостабилизированного материала.

Получены новые данные о тонкой структуре, в том числе текстуре, материала углеродного волокна, прошедшего термообработку при температурах от ~ 2000 до $\sim 3000^\circ\text{C}$.

Рассмотрены закономерности структурных преобразований графитирующихся углеродных материалов, отличающихся природой коксов, в процессе высокотемпературной (до 2800°C) обработки.

Проведены систематические исследования изменения тонкой структуры графитов в процессе длительной (до 2700 минут) механической «аморфизации» – обратного перехода структуры графита в структуру так называемого рентгеноаморфного материала в воздушной и газовой среде.

Для решения поставленных задач разработаны методики проведения структурных и текстурных исследований волокнистых материалов, обеспечивающих выполнение условий самофокусировки по Брэггу-Брентано.

Впервые выполнены детальные систематические текстурные исследования волокнистых материалов на различных стадиях получения углеродного волокна. Показано, что структурные параметры ОКР зависят от угла ориентировки относительно оси нити.

Практическая ценность работы состоит в том, что полученные результаты могут быть использованы при разработке и совершенствовании технологических процессов формирования наноструктурированных и высокотекстурированных углеродных материалов, а также композиционных углеродсодержащих материалов. Конкретные данные по влиянию температуры и механической вытягивающей нагрузки на изменение текстуры материала и закономерности фазового перехода полиакрилонитрил – структура термостабилизированного волокна могут быть использованы при решении практических задач в области совершенствования технологии получения углеродных волокон. Предложенная методика диагностики структуры представляет интерес при оптимизации технологических процессов получения графитированных углеродных материалов и повышения качества продукции.

Основные положения диссертации, выносимые на защиту:

- 1) результаты комплексных исследований закономерностей изменения фазового состава и структурных характеристик материала полиакрилонитрильной нити при различных режимах термообработки;
- 2) результаты текстурных исследований материала ПАН нити на различных стадиях перехода в термостабилизированное состояние при изменении режимов термообработки;
- 3) результаты исследования влияния режимов термомеханической обработки на особенности структурных превращений материала углеродного волокна в процессе высокотемпературной обработки;
- 4) результаты исследования закономерностей изменения тонкой структуры графитирующихся углеродных материалов, отличающихся природой коксов, в процессе графитации;

5) результаты систематических исследований изменения наноструктуры углеродных материалов в процессе длительного механического диспергирования природного графита;

б) установленные закономерности структурных превращений углеродсодержащего материала в графит в процессе термообработки, а также обратного перехода природного графита в рентгеноаморфное состояние.

Личный вклад соискателя. Автору принадлежит ведущая роль в постановке и решении задач исследования, в выборе методов исследования и разработке методик обработки экспериментальных результатов. Эксперименты по исследованию влияния режимов термообработки и механического диспергирования на структуру углеродсодержащих материалов с применением взаимодополняющих физико-химических методов автор проводила лично. Большинство опубликованных работ написано лично автором.

Апробация работы. Основные положения и результаты работы докладывались на следующих конференциях: Всероссийская конференция «Химия твердого тела и функциональные материалы» (г. Екатеринбург, 2008, 2022); Всероссийская конференция по наноматериалам «Нано» (г. Екатеринбург, 2009, г. Звенигород, 2013, г. Москва, 2020); Национальная кристаллохимическая конференция (г. Казань, 2009); Всероссийская научная конференция «Керамика и композиционные материалы» (г. Сыктывкар, 2010, 2013); Международная научно-техническая конференция «Нанотехнологии функциональных материалов» (г. Санкт-Петербург, 2010); Международная конференция «Углерод: фундаментальные проблемы науки, материаловедение, технология» (г. Владимир, 2010; г.Троицк, 2012, 2014, 2016, 2018, 2021, 2022, 2023); Всероссийская молодежная научная конференция «Химия и технология новых веществ и материалов» (г. Сыктывкар, 2011); Петербургские чтения по проблемам прочности (г. Санкт-Петербург, 2012); Всероссийская научная конференция «Методы исследования состава и структуры функциональных материалов» (г. Новосибирск, 2013); International Conference «Advanced Carbon Nanostructures» (г. Санкт-Петербург, 2015, 2019, 2021); Международная конференция «Фазовые переходы, критические и нелинейные явления в конденсированных средах» (г. Челябинск, 2015; г. Махачкала, 2017, 2023); Международная конференция «Актуальные проблемы прочности» (г. Севастополь, 2016; г. Екатеринбург, 2022); Менделеевский съезд по общей и прикладной химии (г. Екатеринбург, 2016); Международная конференция молодых ученых, работающих в области углеродных материалов (г. Троицк, 2019); Международная конференция «Физика и технология перспективных материалов» (г. Уфа, 2021, 2023); Байкальский материаловедческий форум (г. Улан-Удэ, 2022); Открытая школа-конференция стран СНГ «Ультрамелкозернистые и наноструктурные материалы (г. Уфа, 2014, 2022); Международная научная конференция «Актуальные проблемы физики твердого тела» (г. Минск, 2023); Всероссийская конференция «Научная сессия НИЯУ МИФИ» (г. Снежинск, 2024); XX Международное совещание по кристаллохимии, рентгенографии и спектроскопии минералов и VI Международное совещание по органической минералогии (г. Санкт-Петербург, 2024).

Связь работы с научными проектами. Диссертационная работа выполнялась в рамках научных проектов, в частности, гранта Российского фонда фундаментальных исследований (2020), Фонда поддержки молодых ученых (ФГБОУ ВО «ЧелГУ» 2015, 2017, 2019), Фонда перспективных научных исследований (ФГБОУ ВО «ЧелГУ» 2018, 2020, 2023), а также при выполнении хозяйственно-договорных работ с ООО «Завод углеродных композиционных материалов» (г. Челябинск, 2011, 2012) и ОА «ГРЦ Макеева» (г. Миасс, 2013, 2015).

Публикации. Основное содержание диссертации опубликовано в 23 статьях в журналах, рекомендованных ВАК для публикации результатов диссертаций на соискание ученой степени доктора наук и приравненных к ним, и 45 тезисов докладов в сборниках материалов российских и международных конференций.

Объем и структура диссертации. Диссертация состоит из введения, пяти глав, заключения и выводов, списка литературы из 274 наименований. Содержание работы изложено на 255 страницах, иллюстрировано 113 рисунками и 33 таблицами.

СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

В первой главе приведен критический обзор работ, посвященных исследованию структурных превращений углеродсодержащих материалов в процессе термомеханической обработки.

Наноструктурированный материал углеродных волокон, получаемых на основе полиакрилонитрила (ПАН), относят к труднографитируемым, даже в процессе высокотемпературной (~3000°C) термомеханической обработки его перекристаллизация развивается медленно. Процесс получения углеродного волокна многостадийен. Особое внимание уделено анализу работ, в которых рассматривается структура исходного ПАН, а также структурные преобразования ПАН нити на стадии термостабилизации. Отмечается, что исходный материал текстурирован, процесс термостабилизации сопровождается разрушением кристаллической структуры ПАН. На этот процесс существенное влияние оказывают как условия термостабилизации (температура, атмосфера, вытягивающее воздействие), так и свойства прекурсора. Отмечается наследственный характер в формировании структуры конечного углеродного волокна в процессе дальнейшей высокотемпературной обработки. В то же время, несмотря на сравнительно большое количество работ, отсутствуют детальные исследования изменения средних размеров ОКР и текстуры материала в процессе фазового перехода «структуры ПАН- структура термостабилизированного волокна-структура конечного углеродного волокна», влияния режимов термообработки на этот процесс.

Проанализированы литературные данные по структурным превращениям хорошо графитируемых углеродных материалов, отличающихся химическим составом, а также влияния режимов термомеханической обработки на данный процесс. Отмечаются особенности фазового перехода малосернистых и высокосернистых нефтяных коксов, а также пековых коксов, в процессе

высокотемпературной обработки. Рассмотрены аспекты структурных превращений графита в рентгеноаморфное высокодисперсное состояние в процессе механического и нейтронного воздействия, а также влияния газовой среды на данный процесс.

Для диагностики структуры углеродных материалов на различных этапах получения широко применяют методы рентгеноструктурного анализа, которые позволяют определять степень графитации, дисперсный и фазовый состав, параметры текстуры. По литературным данным [1, 2] в углеродном материале могут реализоваться до шести метастабильных состояний, которым соответствуют значения межплоскостных расстояний: $d^1_{002} = 0,336$, $d^2_{002} = 0,337$, $d^3_{002} = 0,340$, $d^4_{002} = 0,3425$, $d^5_{002} = 0,3440$ и $d^6_{002} = 0,355/0,368$ нм. Обозначим в дальнейшем состояния (фазы), соответствующие этим значениям межплоскостных расстояний, как K_1, K_2, \dots, K_6 . Формирование таких метастабильных состояний обуславливает появление асимметрии дифракционных максимумов (002). Разработка новых методик обработки рентгеноструктурных экспериментальных данных позволит получить информацию о тонкой структуре углеродных материалов. Поэтому в работе особое внимание уделено работам по методике анализа таких асимметричных дифракционных максимумов.

В конце главы сформулированы цель и задачи настоящей работы.

Вторая глава посвящена описанию объектов и методов исследования. Изучение структурных превращений в процессе низкотемпературной обработки волокна-прекурсора выполнены на полиакрилонитрильных нитях (содержание метилакрилата 5 вес.%), изготовленных с применением диметилсульфоксида (ПАН¹) и диметилформамида (ПАН²). Выбор объектов исследования связан с широким применением углеродных волокон и углерод-углеродных композитов в передовых областях, обеспечивающих технический прогресс, и нерешенностью в полном объеме задач их целенаправленного синтеза.

Термостабилизацию волокна осуществляли путем термомеханической обработки (ТМО) в изотермических условиях при фиксированной вытягивающей нагрузке с помощью специально изготовленной лабораторной установки. Термообработку проводили при 245, 255 и 265, 275, 285 и 290°C в атмосфере воздуха. Точность поддержания температуры ± 1 градус. Вытягивающая нагрузка на жгут составляла 0,2, 0,6 или 1,0 г/текс.

Изменение тонкой структуры трудно графитируемых углеродных материалов в процессе высокотемпературной обработки исследовали на углеродных волокнах, полученных в атмосфере аргона при $\sim 2200, 2500$ и $\sim 3000^\circ\text{C}$, а также при 2450, 2500, 2600 и 2650°C в присутствии борсодержащей добавки. Состав сополимера исходного ПАН прекурсора – 95% полиакрилонитрил +5% метилакрилат. Детально исследована последовательность структурных преобразований материала УВ в интервале температур 2900-3100°C.

Исследования последовательности структурных превращений графитирующихся углеродных материалов в процессе термообработки проведены

на образцах, изготовленных из смеси дисперсного нефтяного кокса (содержание серы 1,3 масс.%) и 25% пека, которую прессовали в виде цилиндров и карбонизировали при 900°C в течение 3 часов (скорость подъема температуры до заданной 300 градусов в час). Часть образцов содержала добавку дисперсного Fe₂O₃ в количестве 0,75 масс.%. Высокотемпературную обработку в интервале 1200-2600°C проводили в течение 3 часов. Термообработку пекового кокса проводили в интервале температур 1000-2000°C.

Для исследования изменения тонкой структуры графита в процессе механического диспергирования использовали кусковой (G1) и порошковый (G2) природные графиты. Графит G1 диспергировали в два этапа. Первоначально путем фрезерования алмазным кругом были получены частицы графита, размеры которых от ~10 до ~50 мкм. Далее графит измельчали при комнатной температуре в шаровой мельнице Fritsch Pulverisette 6 в атмосфере воздуха. Скорость вращения барабана 400 об/мин. Отношение массы мельничных шариков к массе графита составило ~ 120/1. Для исследования влияния газовой среды на процесс структурных превращений порошковый графит G2 диспергирован в атмосфере Ar+10%CH₄.

В работе использован комплекс современных взаимодополняющих физико-химических методов исследования – рентгеноструктурный анализ, дериватография, ИК-спектроскопия, спектроскопия комбинационного рассеяния (КР), дилатометрия, оптическая и растровая электронная микроскопия, метод градиентных трубок.

Анализ профиля характерных дифракционных максимумов исследуемых материалов осуществляли с помощью применения программ EVA, входящей в комплект программного обеспечения дифрактометра D8 Advance – Diffrac Plus (удаление линии фона и дуплетности), и Origin (процедура разделения профиля на составляющие). Разделение экспериментально наблюдаемых асимметричных дифракционных максимумов на симметричные компоненты выполнили, опираясь на физическую модель, которая предполагает одновременное сосуществование в материале нескольких метастабильных состояний. В каждом случае суммарная функция симметричных компонент разложения совпадает с экспериментально наблюдаемым максимумом (коэффициент детерминации R² ~ 0,978-0,999).

Текстурные исследования материала волокон выполнены с помощью программного обеспечения XRD_Wizard (Diffrac Plus, D8 Advance). Для вычисления структурных параметров ОКР, ориентированных в угловом диапазоне $\varphi = 0, \pm 1, \pm 2, \pm 3, \dots \pm 8$ градусов относительно оси нити, проводили запись серий дифракционных максимумов (010) ПАН и (002) углеродного материала.

Для характеристики текстуры материала использовали величину $2Z$ – ширину (в градусах) на половине высоты зависимости интенсивности дифракционного максимума (010) ПАН и (002) углеродного материала (при фиксированных значениях 2θ равных 16,8 и 26,3° соответственно) от угла φ ориентации ОКР относительно оси нити.

В третьей главе изложены экспериментальные результаты исследования структурных превращений и изменения текстуры полиакрилонитриль-

ных волокон, изготовленных по диметилсульфоксидной (ПАН¹) и диметилформамидной (ПАН²) технологиям, в процессе низкотемпературной термо-механической обработки.

Степень кристалличности материала нити ПАН¹ и ПАН² составляет ~75 и ~78% соответственно. На начальном этапе термообработки ПАН нити при температуре 245°C и действии вытягивающей нагрузки $P=0,6$ г/текс наблюдается пластическое течение материала, вытяжка нити составляет ~2%. Протекающие структурно-химические изменения полиакрилонитрила обуславливают замедление этого процесса, в дальнейшем сокращение длины нити (рис.1). Процесс сопровождается изменением пикнометрической плотности (γ) материала нити и достигает значения ~1,47 г/см³ в процессе ТМО за 300 и 480 минут для ПАН¹ и ПАН² соответственно. При этом индекс ароматичности (AI) материала равен ~53%.

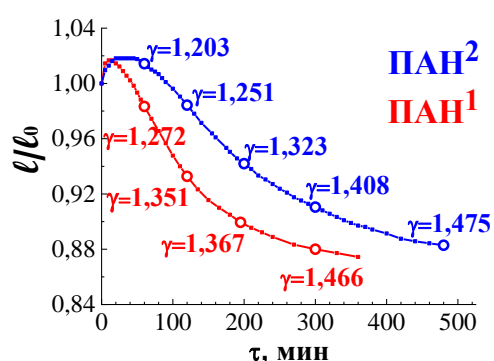


Рис.1. Изменение длины (l/l_0) и пикнометрической плотности (γ , г/см³) ПАН нити в процессе термообработки в атмосфере воздуха при 245°C и вытягивающей нагрузке 0,6 г/текс. Плотность исходных ПАН¹ и ПАН² нитей 1,175 и 1,182 г/см³ соответственно.

Повышение температуры от 245 до 290°C стимулирует сокращение временного интервала, в течение которого наблюдается пластическое течение ПАН нити и увеличение вытяжки (рис.2). При более высоких температурах (285 и 290°C) вытяжка на начальном этапе термостабилизации не компенсируется последующей усадкой нити, протекающей во время термообработки в течение ~1 часа. При всех исследованных температурных режимах временной интервал вытяжки материала ПАН² нити в ~2 раза больше по сравнению таковым для ПАН¹, при этом усадка нити ПАН² превосходит таковые значения нити ПАН¹ на ~10%.

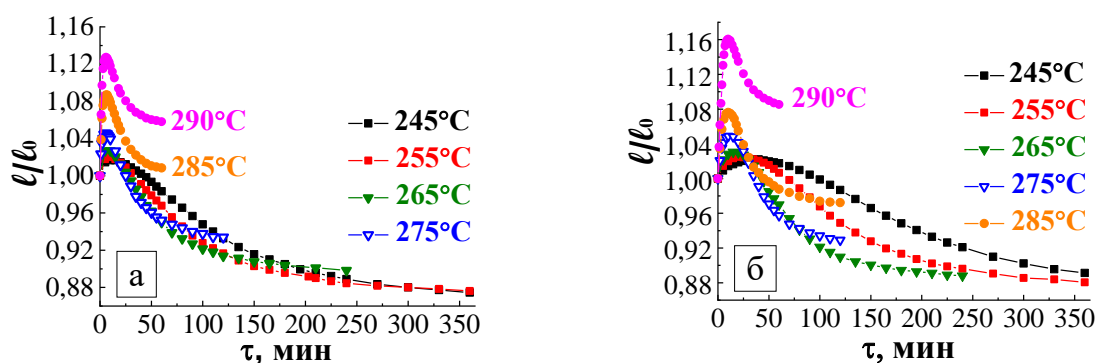


Рис.2. Изменение длины (l/l_0) ПАН¹ (а) и ПАН² (б) нитей в процессе ТМО (245-290°C) при постоянной вытягивающей нагрузке $P = 0,6$ г/текс.

Повышение нагрузки на жгут с 0,2 до 1,0 г/текс обуславливает увеличение величины вытяжки нити на начальном этапе термостабилизации (рис.3). При этом удлинение нитей (ПАН¹ и ПАН² ~12% и ~14% соответственно) не компенсируется последующей усадкой волокна.

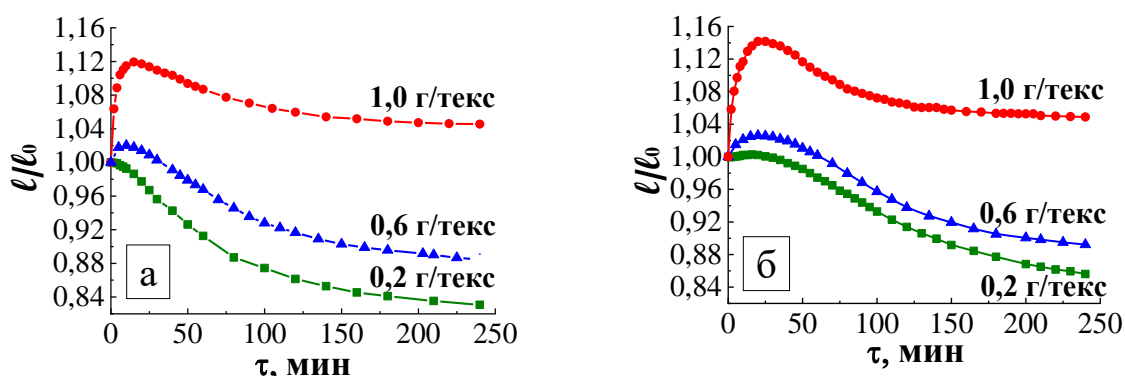


Рис.3. Влияние вытягивающей нагрузки на изменение длины (l/l_0) ПАН¹ (а) и ПАН² (б) нитей в процессе изотермической обработки при $T = 255^\circ\text{C}$.

Таким образом, повышение температуры термообработки и вытягивающей нагрузки влияют на кинетику изменения длины нити, что связано со структурно-химическими преобразованиями, протекающими в материале.

Рассмотрим влияние температуры и вытягивающей нагрузки на закономерности структурных изменений материала нити в процессе термомеханической обработки. На рентгенограмме исходного ПАН волокна наблюдается характерный для кристаллической структуры полиакрилонитрила максимум (010) при значении $2\theta \sim 17^\circ$, а также дифракционный максимум (300) в области ~ 29 градусов. Одновременно присутствует широкий максимум в области $2\theta \sim 26^\circ$, обусловленный рассеянием излучения нанодисперсной фазой, межплоскостное расстояние которой достаточно близко к структуре турбоэпитактиального углерода (значение $d_{002}=0,344$ нм [3]) и составляет $\sim 0,340$ нм (рис.4).

Профиль дифракционного максимума (010) полиакрилонитрила в процессе перехода в структуру термостабилизированного волокна остается асимметричным. Это может быть обусловлено одновременным существованием областей когерентного рассеяния, отличающихся размерами и межплоскостным расстоянием. По результатам обработки профилей выделенных симметричных компонент оказалось, что кристаллическая составляющая материала исходных волокон представлена двумя видами ОКР (ОКР1 и ОКР2), отличающимися средними размерами на порядок, 13,2 и 0,9 нм (ПАН¹) и 14,4 и 1,3 нм (ПАН²).

На начальной стадии ТМО, соответствующей пластическому течению материала, наблюдается увеличение интенсивности и уменьшение интегральной ширины максимума 010 ПАН, что связано с упорядочением молекулярной структуры. Так после термообработки волокна ПАН¹ в течение 20 мин (температура 245°C) средние размеры ОКР1 возрастают на 31% (рис.5), при этом увеличивается количество вещества ОКР1 на $\sim 4\%$. Дальнейшая

термообработка стимулирует формирование структуры термостабилизированного волокна (ОКРЗ), наблюдается увеличение интенсивности максимума $2\theta \sim 26^\circ$ и одновременно уменьшение интенсивности дифракционного максимума (010) ПАН. После обработки в течение 6 часов материал волокна переходит в двухфазное высокодисперсное состояние со средними размерами ОКР2 и ОКР3 порядка 1 нм. Количество фазы ОКР3 достигает 65% (рис.6).

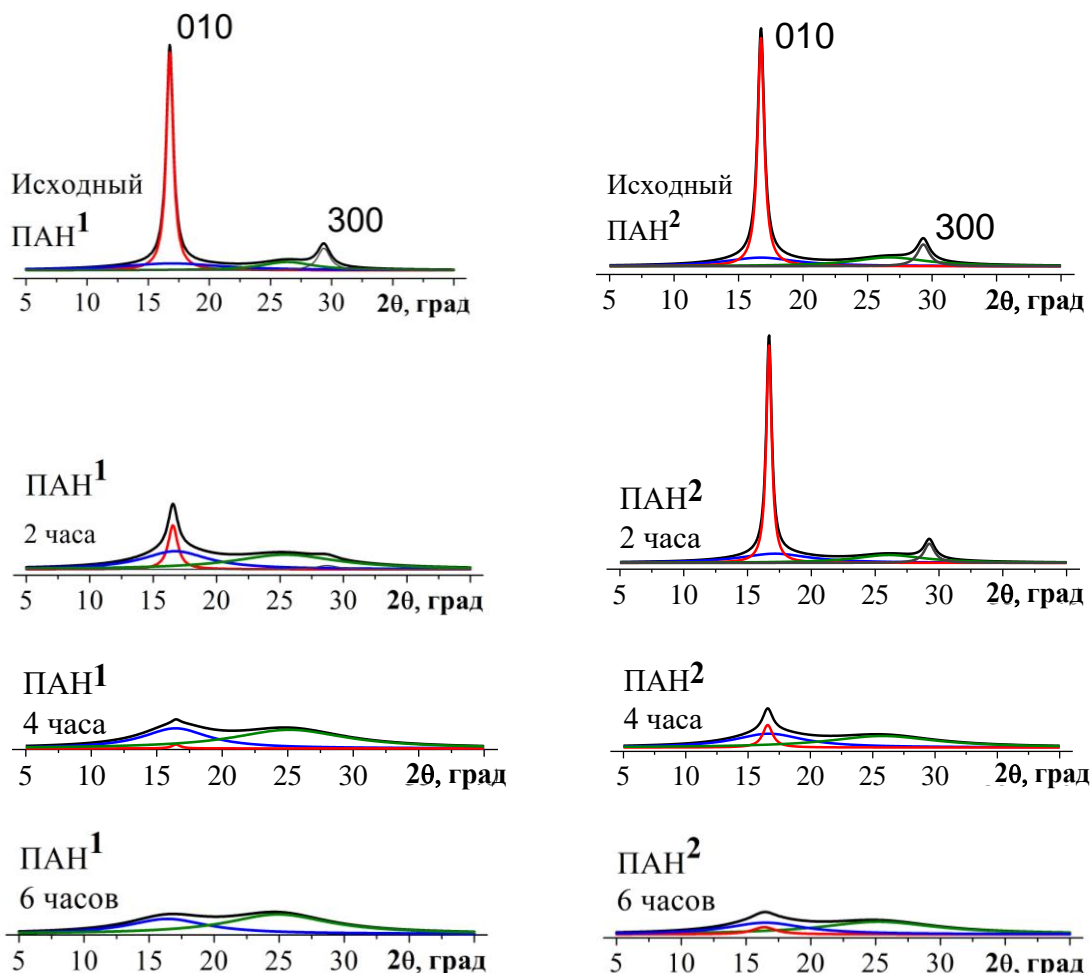


Рис.4. Пример разделения экспериментально наблюдаемого дифракционного профиля на минимальное число симметричных компонент. Термостабилизация материала ПАН нити при 245°C и $P = 0,6$ г/текс

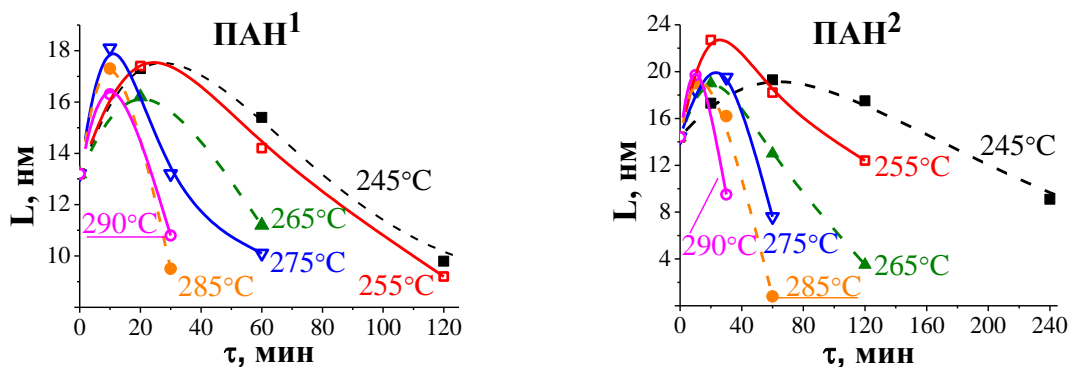


Рис.5. Влияние температуры ТМО на изменение средних размеров ОКР1 волокон ПАН¹ и ПАН². Вытягивающая нагрузка 0,6 г/текс.

Процесс структурных преобразований материала нити ПАН² протекает медленно, приблизительно в 1,5 раза (рис.5). Материал волокна ПАН² становится высокодисперсным двухфазным после термообработки в течение 8 часов.

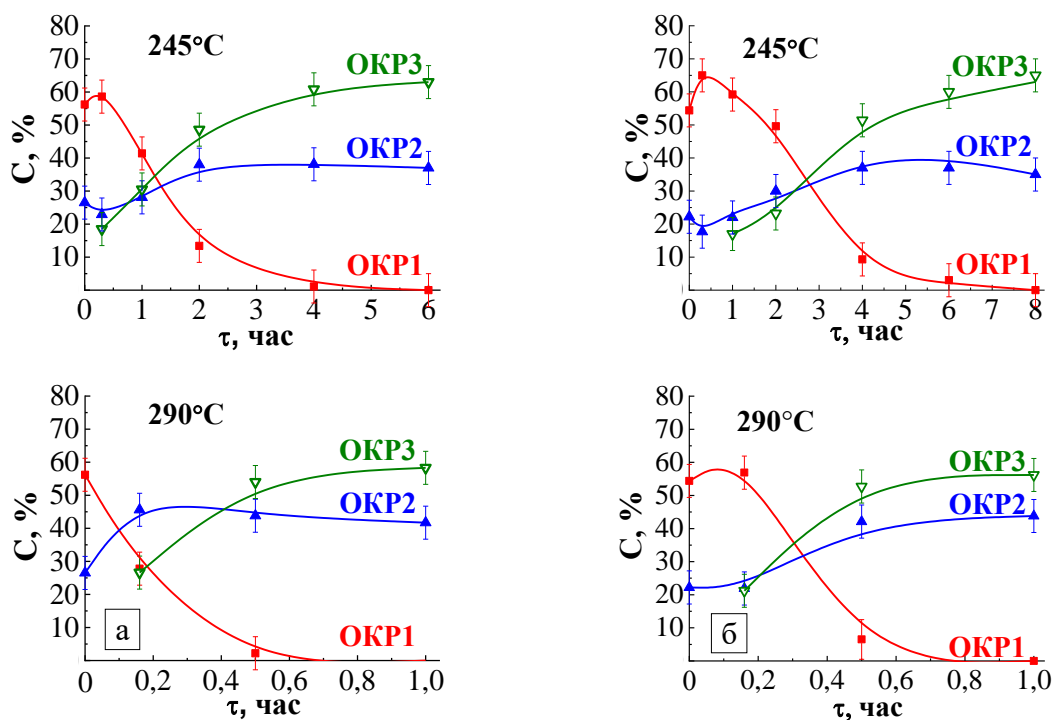


Рис.6. Пример изменения фазового состава нитей ПАН¹ (а) и ПАН² (б) в процессе термообработки при нагрузке 0,6 г/текс

Повышение температуры окислительной термостабилизации приводит к ускорению структурных превращений материала полиакрилонитрильной нити (рис. 5, 6). Формирование новой фазы (ОКР3) развивается более активно, наблюдается также сокращение времени, в течение которого происходит диспергирование крупных ОКР1. Продолжительность обработки при 290°C, по истечении которой материал нити переходит в двухфазное состояние, сокращается в ~6 раз. Однако несмотря на то, что формирование новой высокодисперсной составляющей структуры термостабилизированного волокна (ОКР3) протекает при более высоких температурах, средние размеры ОКР2 и ОКР3 в конце процесса для всех проведенных температурных режимах обработки волокон ПАН¹ и ПАН² оказались порядка 1 нм.

Увеличение механического вытягивающего воздействия на жгут от 0,2 до 1,0 г/текс при 255°C также обуславливает ускорение структурных превращений. Индекс ароматичности материала после 4 часов ТМО при вытягивающих нагрузках $P = 0,2$ и $1,0$ г/текс увеличивается с 48% (ПАН¹) и 44% (ПАН²) до 57% (ПАН¹) и 48% (ПАН²).

Текстурные исследования выполнены на волокнах, прошедших ТМО при температурах 255, 265 и 275°C и отличающихся вытягивающей нагрузкой 0,2, 0,6 или 1,0 г/текс. Материал исходной ПАН² нити более текстурирован по сравнению с таковым ПАН¹, значение Z составляет 4,35 и 5,0 град соответственно (рис.7). На начальном этапе термообработки, совпадающем с

временным интервалом пластического течения полимера, наблюдается повышение текстуры материала, по-видимому, в результате упорядочения макромолекул ПАН вдоль оси нити. После 20 мин ТМО (255 °С, вытягивающая нагрузка 0,2 г/текс) параметр Z уменьшается до 3,85 (ПАН²) и 4,0 (ПАН¹) град.

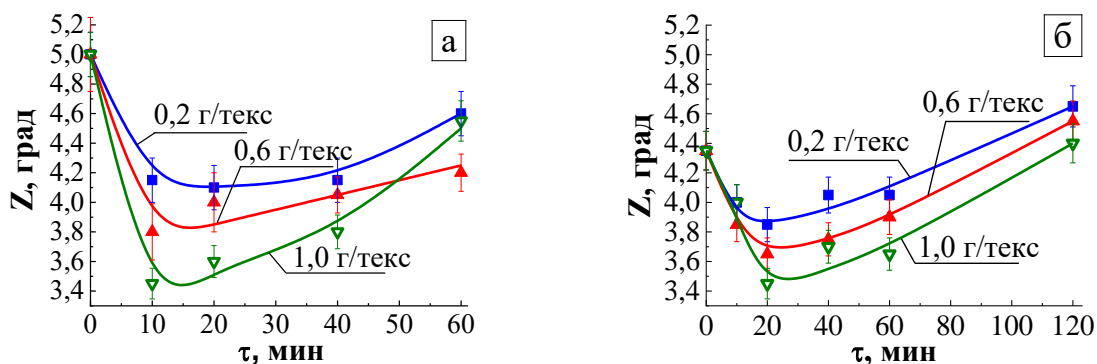


Рис.7. Влияние вытягивающей нагрузки на изменение параметра текстуры Z в процессе изотермической обработке при 255°С: а) ПАН¹, б) ПАН²

Повышение вытягивающей нагрузки обуславливает увеличение текстуры материала нити на этапе пластического течения, при этом минимальное значение параметра Z достигается за более короткий промежуток времени. При этом существенно увеличиваются средние размеры ОКР1, расположенных параллельно оси волокна (рис.8). Так в процессе термообработки средние размеры ОКР1 $L_{\varphi=0^\circ}$, ориентированных вдоль оси нити, возрастают, в зависимости от режима ТМО, приблизительно на 30-40%, в то время как средние размеры $L_{\varphi=5^\circ}$ увеличиваются всего лишь на 10-20%. Наблюдается линейная зависимость средних размеров ОКР1 полиакрилонитрила от угла ориентировки относительно оси нити (рис.9).

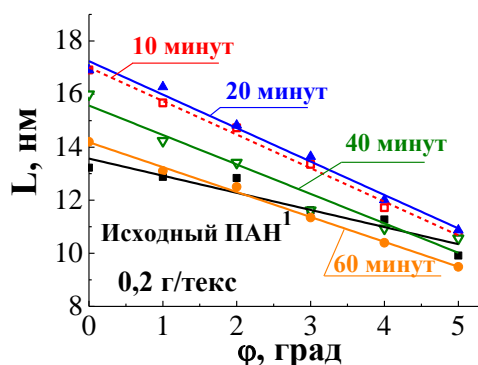


Рис.8. Изменение средних размеров ОКР материала ПАН¹ от угла ориентировки φ относительно оси нити в процессе термообработки при 255°С и вытягивающей нагрузки 0,2 г/текс.

Повышение температуры термостабилизации до 265 и 275°С (0,6 г/текс) также существенно ускоряет текстурные изменения полимера (рис.9). Максимальная текстура ПАН¹ достигается уже после 5 мин ТМО и равна ~3,7 градуса. При этом, как было показано выше, изменение текстуры материала нити ПАН² протекают медленнее. Минимальное значение параметра Z ~3,5 град достигается после ТМО в течение 30 мин.

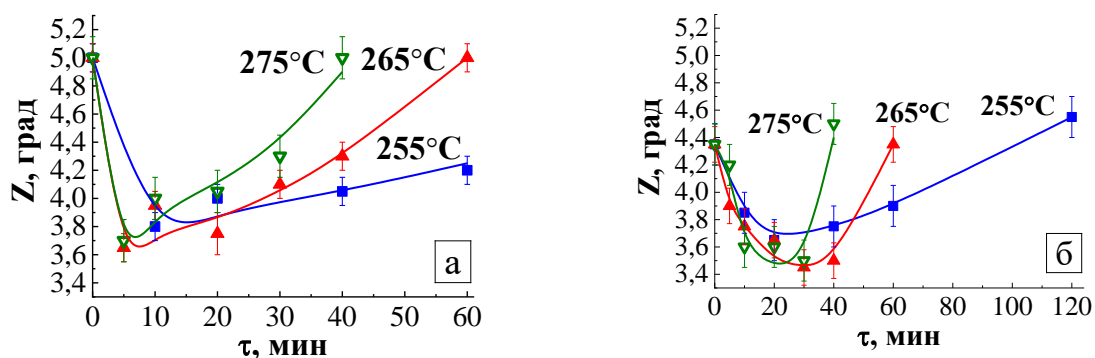


Рис.9. Изменение текстуры материала полиакрилонитрильной нити ПАН¹ (а) и ПАН² (б) в процессе изотермической обработки при температуре 255, 265 и 275°C. Вытягивающая нагрузка на жгут 0,6 г/текс

Продолжение фазового превращения обуславливает постепенное разрушение текстуры материала ПАН нити. При более высокой температуре (275°C) временной интервал, в течение которого параметр Z оставшейся части материала ПАН¹ достигает значения 4,0 град, сокращается в ~2,5 и ~5 раз по сравнению с температурами 265 и 255 °C соответственно. Тектурные изменения в материале нити ПАН² развиваются в ~1,5 раза медленнее.

Исследовано влияние предварительной термообработки на тектурные изменения материала ПАН¹ нити, прошедшей предварительную ТМО в течение 5, 15 и 30 мин при 200°C с последующей термообработкой при 265°C.

Параметр текстуры Z материала ПАН¹ нити равен 3,95°. В процессе предварительной обработки наблюдается вытяжка материала нити, при этом значение Z уменьшается до 3,8° (образцы №1, 2) и 3,5° (образец №3) (рис.10), средние размеры ОКР увеличиваются на ~12% по сравнению с исходным ПАН волокном.

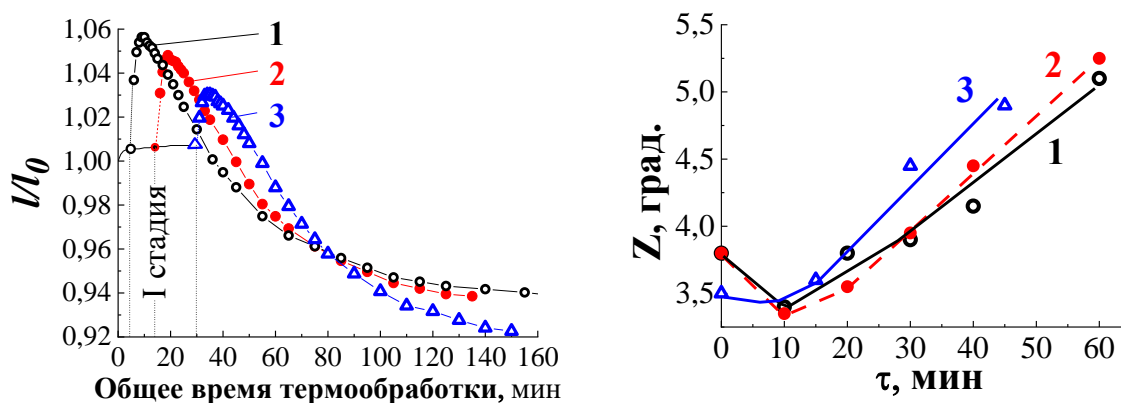


Рис.10. Относительное изменение длины (а) ПАН¹ жгута в процессе термообработки при 200°C в течение 5, 15, 30 минут (1 стадия), и последующей термостабилизации при 265°C (зависимости 1, 2 и 3 соответственно), а также изменение параметры текстуры Z (б) нити при дальнейшей ТМО при 265°C.

На начальном этапе последующей термостабилизации полученных образцов №1, 2 и 3 ПАН¹ нити при более высокой температуре 265°C также наблюдается активное увеличение длины жгутика, материал нити становится более текстурированным. Но при дальнейшей термообработке происходит разрушение текстуры полиакрилонитрильного материала. Этот процесс развивается несколько активнее в волокне, прошедшем предварительную термообработку в течение 30 мин.

Таким образом, увеличение вытягивающей нагрузки и температуры ТМО (в том числе и предварительная термомеханическая обработка) стимулируют повышение текстурированности материала на начальном этапе термостабилизации. При всех исследованных режимах термообработки развитие фазового превращения в материале сопровождается уменьшением текстурированности нити, процесс развивается медленнее в ПАН² нити по сравнению с ПАН¹. Повышение вытягивающей нагрузки оказывает стабилизирующее влияние на сохранение текстуры оставшейся части материала ПАН.

Методом сканирующей электронной микроскопии (СЭМ) фиксируется бобовидная форма сечения термостабилизированной нити (рис.11). На СЭМ изображениях поперечного сечения волокон, прошедших ТМО при 255°C наблюдается формирование структуры «ядро-оболочка» с центральной полостью диаметром до ~1,52 мкм. Образование подобной структуры, по-видимому, обусловлен более активным формированием новой фазы в приповерхностной области нити, вследствие чего способность к термопластической усадке оказалась утраченной. Увеличение вытягивающей нагрузки в процессе ТМО от 0,6 до 1,0 г/текс не оказало заметного влияния на пространственную однородность материала.

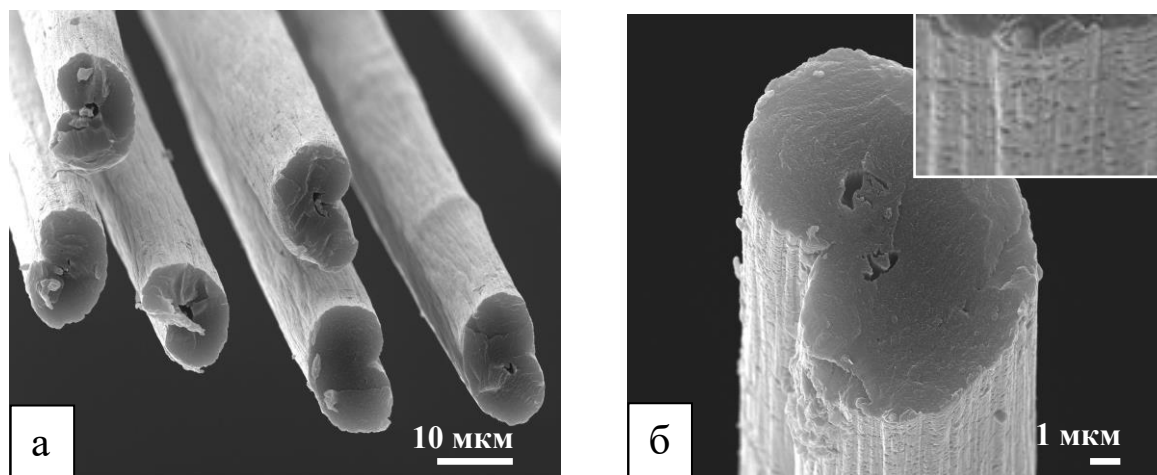


Рис.11. Изображения СЭМ термостабилизированных ПАН¹ нитей при 255 (а) и 290°C (б), $P=0,6$ г/текс. Термообработка в течение 6 и 4 часов соответственно. Значение AI материала нити ~57 и 53% соответственно

Повышение температуры обработки до 290°C также привело к формированию бобовидного сечения волокна (рис.11«б»). Однако на боковой поверхности нити ПАН¹ наблюдается большое количество пор диаметром порядка 0,1-0,2 мкм. В сечении волокна наряду с центральной полостью (до 2

мкм) также видны микропоры диаметром 0,2 мкм. Следует отметить, что при одинаковых режимах ТМО материал ПАН² нити имеет более однородную структуру, количество микропор на боковой поверхности существенно меньше.

В четвертой главе изложены экспериментальные результаты исследования структурных превращений хорошо и трудно графитируемых углеродных материалов в процессе высокотемпературной обработки, изменение тонкой структуры природного графита в процессе механического размола.

Структурные преобразования материала углеродных волокон в процессе высокотемпературной обработки. Профили характерных дифракционных максимумов (002), (004) и (006) углеродных волокон асимметричны и не описываются общепринятыми функциями (Гаусс, Лоренц, Вейт и Пирсон) (рис.12). Новые данные о тонкой структуре материала могут быть получены в результате анализа профиля дифракционного максимума. Как видно на рис.12, асимметрия максимумов (004) и (006) проявляется более четко. Попытка выделить компоненты на кратных максимумах осложнена тем, что согласно формуле Шеррера интегральная ширина $\beta(2\theta)$ растет с увеличением угла дифракции ($\beta(2\theta) \sim 1/\cos(\theta)$). В связи с этим близко расположенные перекрывающиеся и достаточно широкие максимумы экспериментально четко выделить даже на дальних углах не удастся.

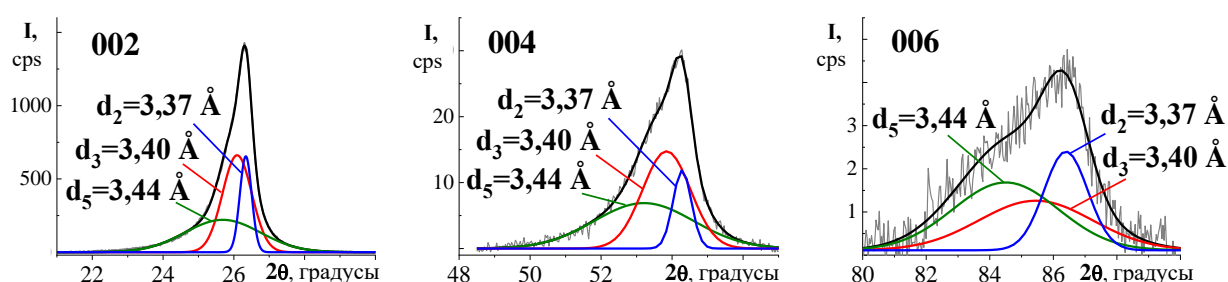


Рис.12. Профили дифракционных максимумов (002), (004) и (006) (ОКР ориентированы под углом $\varphi = 0^\circ$ к оси нити) и результаты разделения на составляющие компоненты. Жгут углеродного волокна получен при $\sim 2600^\circ\text{C}$, плотность борсодержащего раствора $\sim 1,035 \text{ г/см}^3$.

Рассмотрим изменение тонкой структуры материала углеродного волокна, полученных при различных режимах термомеханической обработки. Условия термообработки существенно влияют как на фазовый состав, так и на размеры ОКР метастабильных состояний (табл.1). Так в углеродном волокне №1 выявляются фазы K_4 , K_5 и K_6 в количестве ~ 30 , ~ 43 и $\sim 27\%$ соответственно. Повышение температуры обработки (образцы № 2-5) обусловило формирование фаз K_3 , K_5 и K_6 в количестве ~ 35 , ~ 40 , $\sim 25\%$. Увеличению размеров ОКР соответствует рост модуля упругости волокон от 390 до 490 ГПа.

Значения межплоскостных расстояний фаз углеродного волокна №6, полученного при $\sim 2500^\circ\text{C}$, соответствуют метастабильным состояниям K_3 , K_4 и K_5 . Модуль упругости волокна №7, изготовленного в процессе термомеха-

нической обработки при $\sim 3000^\circ\text{C}$, равен 510 ГПа. Его тонкая структура существенно отличается от волокон №4, 5 и представлена фазами K_1 , K_3 и K_4 (соотношение 38, 34 и 28%).

Таблица 1

Влияние температуры (T), скорости транспортирования жгута (v) и концентрации борсодержащей добавки на модуль упругости (E), фазовый состав и параметры структуры углеродных волокон. Жгуты 8-12 и 13, 14 до высокотемпературной обработки (ВТО) пропитаны борсодержащим раствором плотностью 1,035 и 1,1 г/см³ соответственно

№	T, °C	v, м/ч	E, ГПа	Межплоскостное расстояние ($\varphi = 0^\circ$), Å						Средние размеры ОКР ($\varphi = 0^\circ$), нм					
				d ¹ ₀₀₂	d ² ₀₀₂	d ³ ₀₀₂	d ⁴ ₀₀₂	d ⁵ ₀₀₂	d ⁶ ₀₀₂	L ¹ ₀₀₂	L ² ₀₀₂	L ³ ₀₀₂	L ⁴ ₀₀₂	L ⁵ ₀₀₂	L ⁶ ₀₀₂
1	-	-	300	-	-	-	3,42	3,49	3,65	-	-	-	9,2	5,5	2,7
2	-	-	390			3,40	-	3,44	3,59	-	-	10,4	-	5,4	1,7
3	-	-	440			3,41	-	3,44	3,57			12,0	-	5,9	1,8
4	~ 3000	-	470	-	-	3,41	-	3,45	3,58	-	-	12,0	-	6,0	1,7
5	~ 3000	-	490	-	-	3,41	-	3,44	3,52			14,9	-	7,6	2,3
6	2500	12	-	-	-	3,40	3,42	3,50	-	-	-	14,0	5,6	2,9	-
7	3000	30	510	3,35	-	3,39	3,42	-	-	20,5	-	15,5	5,6	-	-
пропитаны до ВТО борсодержащим раствором															
8	2450	12	330	-	3,38	-	3,41	3,50	-		18,6	-	6,3	3,0	-
9	2500	12	-	-	3,37	-	3,41	3,46	-		14,3		8,0	3,3	-
10	2600	12	-	3,36	-	3,40	-	3,44	-	23,2	-	11,0	-	4,2	-
11	2650	12	500	3,36	-	3,39	-	3,44	-	22,3	-	11,5	-	3,8	-
12	2650	20	-	-	3,37	-	3,41	3,48	-	-	14,3	-	7,5	3,3	-
13	2500	10,5	-	3,35	3,38	3,41	-	-	-	27,9	17,3	6,3	-	-	-
14	2500	12	-	3,36	-	3,39	-	3,45	-	25,0	-	9,8	-	3,1	-

Борсодержащая добавка активизирует структурные преобразования углеродного материала при сравнительно низких (2450-2650°C) температурах. Так в углеродных волокнах №8 и 9, изготовленных при 2450 и 2500°C, наряду с фазами K_4 и K_5 формируется K_2 . Образцы №10 и 11 по фазовому составу и размерам ОКР, ориентированными параллельно оси нити, достаточно близки к волокну №7, полученному при 3000°C (борсодержащая добавка отсутствует). Однако в материале этих волокон третьим метастабильным состоянием является K_5 , в то время как в волокне №7 – фаза K_4 . Сокращение продолжительности термообработки при 2650°C путем увеличения скорости транспортирования жгута с 12 до 20 м/ч (образцы №11 и 12) существенно повлияло на тонкую структуру волокна. Фазовый состав оказался близким к таковому материалу, полученного при $v=12$ м/ч и более низкой (2500°C, образец №9) температуре. Соотношение фаз в этих углеродных волокнах составляет 19, 46, 35% и 18, 45, 37% соответственно.

Повышение концентрации борсодержащей добавки при скорости транспортирования жгута 10,5 м/ч (волокно №13) обуславливает формирование более совершенной структуры углеродного материала, параметры фаз которых равны $d^1_{002}=3,35$, $d^2_{002}=3,379$ и $d^3_{002}=3,406$ Å, размеры ОКР ~ 28 , 17 и

6 нм соответственно. В результате повышения скорости транспортировки жгута до 12 м/ч формируется иной фазовый состав: метастабильные состояния K_1 , K_3 и K_5 .

Профили характерных дифракционных максимумов (002) углеродных волокон, сформированные ОКР, ориентированными относительно оси нити под углом φ (рис.13), равным $0, 1, \dots, 8^\circ$ также асимметричны. Интегральная ширина $\beta(2\theta)$ и асимметрия таких максимумов существенно зависят от условий термомеханической обработки и от угла φ ориентировки ОКР относительно оси нити. По мере возрастания угла ориентировки ОКР φ от 0 до 8° , наблюдается увеличение $\beta(2\theta)$ на $\sim 16\%$ и смещение центра тяжести максимума в сторону меньших углов.

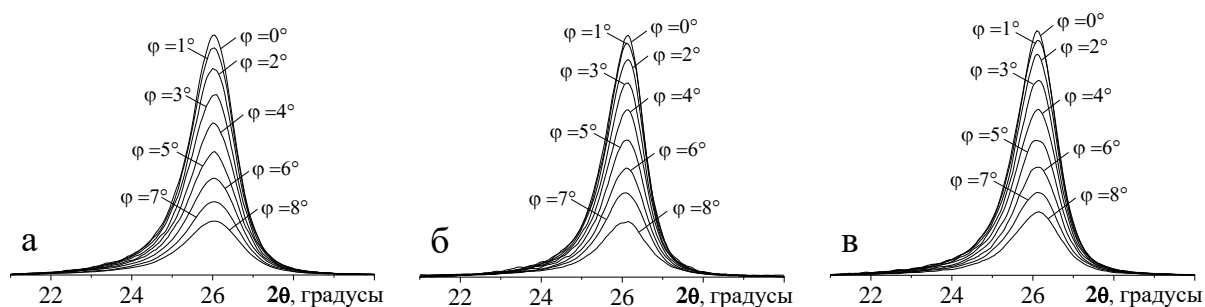


Рис.13. Профили дифракционных максимумов (002), формируемых ОКР, ориентированными относительно оси УВ под углом φ от 0 до 8° . Температура получения волокон: а, б) – порядка 3000°C , модуль упругости 470 и 490 ГПа соответственно; в) – 2650°C в присутствии добавки бора плотностью $1,035\text{ г/см}^3$.

Результаты текстурных исследований приведены в табл.2 и 3. Межплоскостные расстояния d_{002} и размеры ОКР L_{002} метастабильных состояний углеродных волокон №2-5 практически не зависят от угла φ . Наблюдаются достаточно четко фазы K_3 , K_4 и K_5 . При увеличении угла φ до 6° размеры ОКР волокна №2-4 и 5 уменьшаются на $\sim 5-10$ и $10-25\%$ соответственно.

Углеродные волокна №6-14 отличаются от описанных выше существенной зависимостью фазового состава и размеров ОКР от угла ориентировки φ . По мере увеличения угла φ фазовый состав материала волокон смещается в сторону состояний, характеризующихся более высокими значениями межплоскостных расстояний d_{002} .

Методом растровой электронной микроскопии на поперечных срезах волокон, пропитанных борсодержащим раствором высокой концентрации ($1,1\text{ г/см}^3$, образцы № 13, 14, табл.1), от поверхности к центру нити наблюдается формирование пакетов, имеющие слоистую структуру (микрообъемы рекристаллизованного углеродного материала) размером в сечении более 1 мкм . Процесс сопровождается значительным перераспределением вещества, волокно теряет в сечении круглую форму. По мере продвижения от поверхности к центру нити размеры пластинчатых образований постепенно уменьшаются до $\sim 0,05\text{ мкм}$. Это обусловлено тем, что борсодержащую добавку наносят на поверхность волокна, поэтому процесс перекристаллизации угле-

родного материала в периферийной области в присутствии бора развивается более активно.

Таблица 2

Фазовый состав углеродных волокон и параметры структуры ОКР, ориентированных в угловом интервале φ от 0 до 6° .

Углеродное волокно	$\varphi, ^\circ$	Межплоскостные расстояния, Å			Средние размеры ОКР, нм		
		d^3_{002}	d^5_{002}	d^6_{002}	L^3_{002}	L^5_{002}	L^6_{002}
№2, табл.1	0	3,40	3,44	3,59	10,4	5,4	1,7
	1	3,41	3,45	3,57	10,7	5,6	1,8
	2	3,41	3,45	3,58	10,7	5,3	1,7
	3	3,41	3,45	3,59	10,3	5,1	1,7
	4	3,41	3,45	3,57	10,4	5,2	1,7
	5	3,40	3,44	3,55	10,9	5,8	1,9
	6	3,41	3,45	3,56	9,3	5,0	1,6
№5, табл.1	0	3,41	3,44	3,52	14,9	7,6	2,3
	1	3,41	3,44	3,53	14,2	7,2	2,2
	2	3,41	3,44	3,53	14,1	7,1	2,2
	3	3,41	3,44	3,54	13,4	6,7	2,0
	4	3,41	3,44	3,53	12,8	6,9	2,2
	5	3,41	3,45	3,54	11,9	5,9	1,9
	6	3,41	3,45	3,54	11,7	5,8	1,8

Таблица 3

Изменение компонентного состава и параметров структуры ОКР при увеличении угла ориентировки φ к оси нити углеродного волокна

Углеродное волокно	$\varphi, ^\circ$	Межплоскостные расстояния, Å					Средние размеры ОКР, нм				
		d^1_{002}	d^2_{002}	d^3_{002}	d^4_{002}	d^5_{002}	L^1_{002}	L^2_{002}	L^3_{002}	L^4_{002}	L^5_{002}
№7, табл.1	0	3,35	-	3,39	3,42	-	20,5	-	15,5	5,6	-
	1	3,36	-	3,40	3,43	-	20,5	-	14,0	4,5	-
	2	3,36	-	3,40	-	3,44	19,0	-	12,0	-	3,5
	3	3,36	-	3,41	-	3,44	18,0	-	13,0	-	4,0
	4	-	3,37	3,41	-	3,46	-	17,0	11,0	-	3,0
	5	-	3,37	3,41	-	3,47	-	17,0	9,5	-	3,0
	6	-	3,38	-	3,43	3,49	-	14,0	-	8,0	2,0
№11, табл.1	0	3,36	-	3,39	-	3,44	22,3	-	11,5	-	3,8
	1	3,36	-	3,39	-	3,43	25,1	-	12,3	-	4,3
	2	3,36	-	3,40	-	3,45	20,5	-	11,0	-	3,6
	3	-	3,37	3,40	-	3,46	-	19,2	9,8	-	3,1
	4	-	3,37	3,41	-	3,51	-	16,2	7,7	-	2,2
	5	-	3,38	3,41	-	3,50	-	15,2	7,6	-	2,1
	6	-	3,38	3,40	-	3,48	-	16,6	8,2	-	2,6
№14, табл.1	0	3,36	-	3,39	-	3,45	25,0	-	9,8	-	3,1
	1	3,36	-	3,40	-	3,47	24,0	-	9,3	-	2,9
	2	3,36	-	3,40	-	3,47	23,0	-	9,4	-	2,9
	3	3,36	-	3,40	-	3,47	20,8	-	8,9	-	2,7
	4	-	3,37	3,41	-	3,49	-	16,2	7,6	-	2,3
	5	-	3,37	-	3,42	3,49	-	16,1	-	7,4	2,2
	6	-	3,38	-	3,42	3,49	-	13,7	-	6,8	2,0

С целью более детального исследования изменения тонкой структуры углеродного волокна рассмотрено влияние высокотемпературной обработки в интервале 2900-3100°C на структурные превращения материалѳ.

На рис. 17 приведены профили асимметричных дифракционных максимумов (002), (004), а также (100) и (110), полученных при температурах, соответствующих относительному удлинению от 5,5 до 7,5%. Как следует из данных, приведенных в табл. 4, средние размеры ОКР L_{002} , L_{100} и L_{110} , вычисленные по интегральной ширине и центру тяжести асимметричных максимумов, по мере повышения температуры термомеханической обработки (увеличения относительного удлинения при постоянной нагрузке) постепенно возрастают на ~27, ~48 и ~69% соответственно. Одновременно уменьшается среднее значение d_{002} от 3,495 до 3,414 Å, а d_{100} и d_{110} увеличивается от 2,109 до 2,125 и от 1,222 до 1,231 Å соответственно. Повышение температуры обработки обуславливает уменьшение параметры текстуры Z материала УВ от 4,6° до 3°, табл.4. Показано, что повышение температуры обработки в условиях действия вытягивающей нагрузки стимулирует массоперенос – наблюдается достаточно плавное увеличение средних размеров ОКР, при этом среднее значение межплоскостного расстояния d_{002} уменьшается, происходит существенное текстурирование материала.

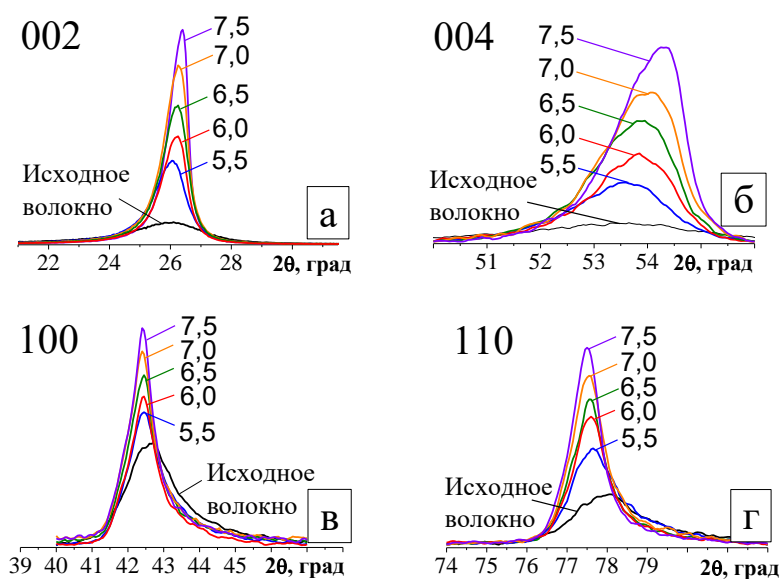


Рис.17. Профили дифракционных максимумов (002) (а), (004) (б), (100) (в) и (110) (г), формируемых ОКР, ориентированными относительно оси углеродного волокна под углом $\varphi = 0^\circ$. Относительное удлинение волокон l/l_0 в процессе высокотемпературной обработки 7,5, 7,0, 6,5, 6,0 и 5,5%.

Рассмотрим результаты анализа профилей асимметричных дифракционных максимумов (002) (табл.5). В результате термомеханической обработки при более высокой температуре, соответствующей вытяжке жгута на 7,5%, в УВ формируются ОКР, значения межплоскостных расстояний d_{002} которых в угловых интервалах φ от 0 до 2° и от 3 до 6°, наиболее близки к фазам K_2 , K_4 , K_5 и K_3 , K_4 , K_5 соответственно.

Таблица 4

Средние значения параметров структуры, вычисленные по центру тяжести и интегральной ширине асимметричных дифракционных максимумов (002), (100), (110) и параметр текстуры Z . Угол ориентировки ОКР относительно оси нити $\varphi = 0^\circ$

Вытяжка УВ, %	d_{002} , Å	L_{002} , нм	d_{100} , Å	L_{100} , нм	d_{110} , Å	L_{110} , нм	Z , град
Исходное УВ	3,495	3,1	2,109	6,2	1,222	3,1	6,1
5,5	3,459	7,1	2,116	8,8	1,225	9,3	4,6
6,0	3,435	7,3	2,121	10,5	1,228	12,5	4,0
6,5	3,433	7,6	2,120	10,4	1,229	13,5	4,0
7,0	3,429	8,6	2,121	10,8	1,229	13,5	3,7
7,5	3,414	9,0	2,125	13,0	1,231	15,7	3,0

Таблица 5

Структурные параметры метастабильных состояний углеродных волокон, полученных при температурах, обуславливающих вытяжку жгута при постоянной нагрузке от 5,5 до 7,5%.

Вытяжка (%) и компоненты разложения	$\varphi = 0^\circ$		$\varphi = 2^\circ$		$\varphi = 4^\circ$		$\varphi = 6^\circ$		
	d , Å	L , нм	d , Å	L , нм	d , Å	L , нм	d , Å	L , нм	
7,5	K_2	3,38	34,3	3,38	24,3	-	-	-	-
	K_3	3,41	16,6	3,41	13,5	3,39	18,8	3,40	14,1
	K_4	-	-	-	-	3,42	10,6	3,43	8,3
	K_5	3,44	6,7	3,45	5,3	3,47	4,5	3,49	3,5
7,0	K_2	3,38	21,1	3,39	20,1	-	-	-	-
	K_3	-	-	-	-	3,40	16,2	3,40	17,5
	K_4	3,42	12,1	3,42	11,2	3,42	9,0	3,43	8,5
	K_5	3,45	4,9	3,46	3,8	3,48	3,7	3,48	3,5
6,5	K_3	3,40	20,0	3,40	17,7	3,41	15,0	3,41	13,8
	K_4	3,42	11,0	3,43	10,0	-	-	-	-
	K_5	3,46	4,4	3,48	4,0	3,44	7,2	3,45	6,5
	K_6	-	-	-	-	3,51	2,8	3,50	3,2
6,0	K_3	3,39	24,1	3,39	20,7	3,40	15,6	3,41	13,4
	K_4	3,42	12,2	3,42	10,9	3,43	8,7	3,43	7,4
	K_5	3,46	5,0	3,47	4,4	3,49	3,6	-	-
	K_6	-	-	-	-	-	-	3,50	3,2
5,5	K_3	3,41	18,9	-	-	-	-	-	-
	K_4	-	-	3,42	12,1	3,42	11,4	3,42	9,9
	K_5	3,44	8,3	3,46	6,2	3,45	6,0	3,46	5,1
	K_6	3,51	3,5	3,56	2,3	3,56	2,3	3,57	2,1

В процессе термообработки УВ при относительном удлинении жгута 6,0% в исследованном угловом интервале φ от 0 до 6° формируются метастабильные состояния, две из которых по значениям d_{002} и, учитывая достаточно большие размеры ОКР при φ равном 4 и 5° , можно отнести к K_3 и K_4 . Третьей фазой являются K_5 или K_6 в угловом интервале φ от 0 до 3° и от 4 до 6° соответственно. При самой низкой температуре дополнительной обработки ($l/l_0 = 5,5\%$) фаза K_3 сформировалась только при ориентировке ОКР параллельно

оси нити. Углеродный материал волокна в угловом интервале ориентировок φ от 1 до 6° состоит из ОКР, которые по значениям d_{002} можно отнести к метастабильным состояниям K_4 , K_5 и K_6 . Следует отметить, что во всех исследованных образцах УВ наблюдается тенденция уменьшения размеров ОКР одной и той же компоненты в направлении (002) по мере увеличения угла φ .

Наблюдается асимметрия дифракционных максимумов (100) и (110) УВ, которые достаточно уверенно разлагаются на две симметричные компоненты. Положение наиболее интенсивных выделенных максимумов соответствует рассеянию рентгеновского пучка ОКР, межплоскостные расстояния которых d_{100} и d_{110} близки к табличным значениям (2,1319 и 1,2308 Å, № 00-056-0159, PDF-2), табл.6. Размеры таких ОКР $L_{100} \sim 11-15$ нм, $L_{110} \sim 12-17$ нм. Размеры ОКР второй компоненты в 2,5-3 раза меньше. Значения соответствующих межплоскостных расстояний на 0,5-1,5% меньше табличных. По мере повышения температуры обработки количество этой компоненты уменьшается. Результаты анализа асимметричных профилей максимумов (100) и (110) позволяют предположить, что в углеродном материале формируются структуры, параметры которых в направлениях (100) и (110) отличаются от таковых значений графита.

Таблица 6

Влияние температуры термомеханической обработки на гетерогенную структуру углеродного волокна

Вытяжка УВ, %	d_{100} , Å	L_{100} , нм	Содержание компонент, %	d_{110} , Å	L_{110} , нм	Содержание компонент, %
7,5	2,134	15,1	56	1,233	16,9	83
	2,121	5,1	44	1,229	5,8	17
7,0	2,135	13,3	57	1,231	16	57
	2,111	4,5	43	1,222	5,5	43
6,5	2,133	13,0	58	1,231	16,7	59
	2,110	4,9	42	1,223	5,4	41
6,0	2,133	13,6	55	1,231	16,6	48
	2,116	4,8	45	1,224	6,1	52
5,5	2,133	11,0	53	1,229	11,9	45
	2,102	4,9	47	1,213	3,8	55
Исходное УВ	2,126	8,6	51	1,227	7,9	45
	2,093	3,7	49	1,209	3,2	55

Таким образом, полученные данные по анализу профиля характерных дифракционных максимумов указывают на то, что материал исследованных углеродных волокон, полученных по существенно отличающимся режимам, гетерогенен, его фазовый состав определяется режимами термомеханической обработки и наличием борсодержащей обработки, а также зависит от угла φ ориентировки ОКР относительно оси нити. Повышение как температуры, так и продолжительности обработки обуславливает формирование в материале углеродного волокна компонент, которым соответствуют меньшие значения межплоскостных расстояний. Увеличение количества борсодержащей добавки активизирует массоперенос, обуславливает формирование в том числе ОКР

метастабильных состояний, значение d_{002} которых соответствует графиту. Следует также отметить, что вычисленные значения d_{002} компонент исследованных углеродных волокон, как правило, находятся в достаточно хорошем соответствии с приведенными в литературе данными.

Наблюдаемая зависимость компонентного состава от температуры и продолжительности термообработки, а также от угла ориентировки ОКР относительно оси нити позволяет предположить, что процесс перехода углеродного материала волокон в более равновесное состояние, по-видимому, развивается через ряд метастабильных. Формирование ОКР компонент с меньшим межплоскостным расстоянием и увеличение их количества обуславливает постепенное смещение экспериментально наблюдаемого дифракционного максимума 002 в сторону увеличения угла 2θ .

Рассмотрим особенности структурных превращений углеродных материалов, отличающихся природой кокса, в процессе высокотемпературной обработки. Профили дифракционных максимумов (002) и (004) образцов графитирующегося углеродного материала, изготовленных на основе нефтяного кокса и прошедших термообработку при 1200-2600°C как правило не симметричные (рис.18).

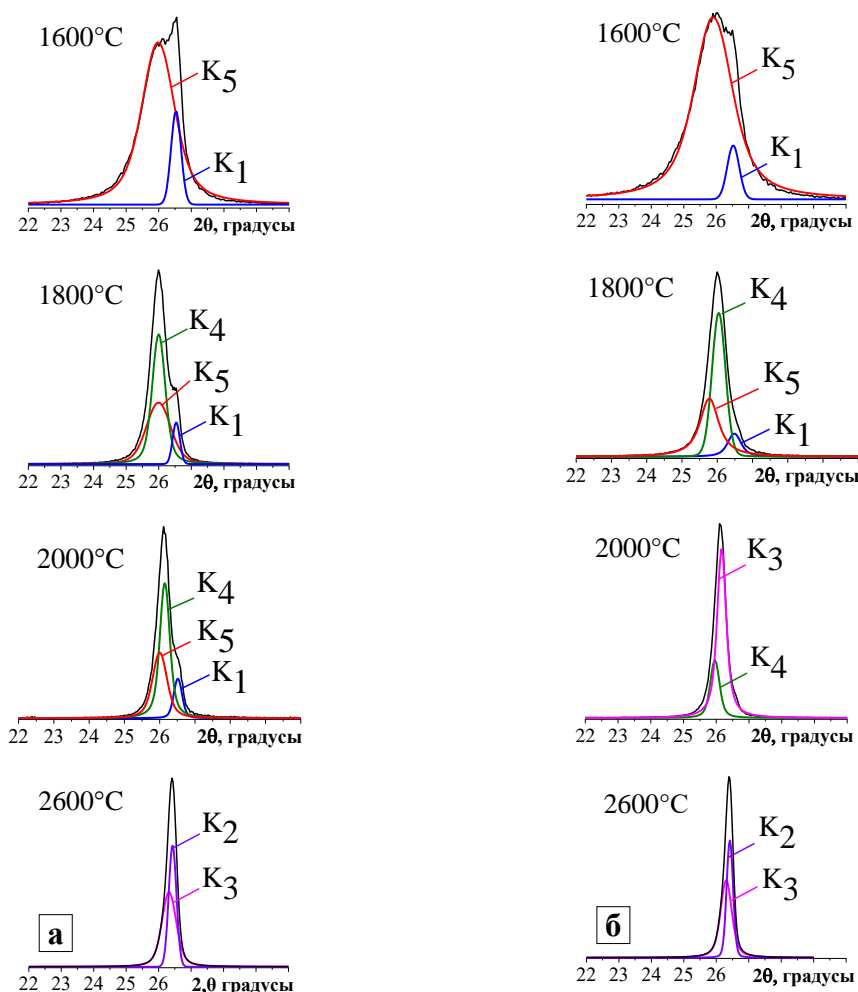


Рис.18. Профили дифракционных максимумов (002) образцов углеродного материала, прошедших термообработку при 1600, 1800, 2000 и 2600°C без добавки (а) и содержащих добавку Fe_2O_3 (б).

Дифракционный максимум может быть представлен в виде суперпозиции не более трех компонент, описываемых симметричными функциями. Рис.19 иллюстрирует изменение компонентного состава исследуемых материалов в процессе высокотемпературной обработки. Так в углеродном материале, прошедшем термообработку при 1200 и 1400°C, наблюдаются две фазы K_5 ($d_{002} \sim 3,438 \text{ \AA}$) и K_6 ($d_{002} \sim 3,579 \text{ \AA}$), размеры ОКР (L_{002}) которых увеличиваются от 4 до 6 нм и от 2 до 4 нм соответственно. Содержание компонент 60/40 и 80/20% соответственно. Повышение температуры до 1600°C обуславливает увеличение размеров ОКР фазы K_5 до ~ 8 нм. Одновременно появляется фаза K_1 , которой соответствует $d_{002} \sim 3,360 \text{ \AA}$ и $L_{002} \sim 25$ нм. После термообработки при 1800 и 2000°C углеродный материал трехкомпонентен, наряду с фазами K_1 и K_5 , наблюдается метастабильное состояние K_4 . При температурах 2200°C и выше реализуются метастабильные состояния K_2 и K_3 , межплоскостные расстояния которых составляют $d_{002} \sim 3,373 \text{ \AA}$ и $d_{002} \sim 3,390 \text{ \AA}$ соответственно. Одновременно наблюдается увеличение количества вещества K_2 от ~ 30 до $\sim 40\%$.

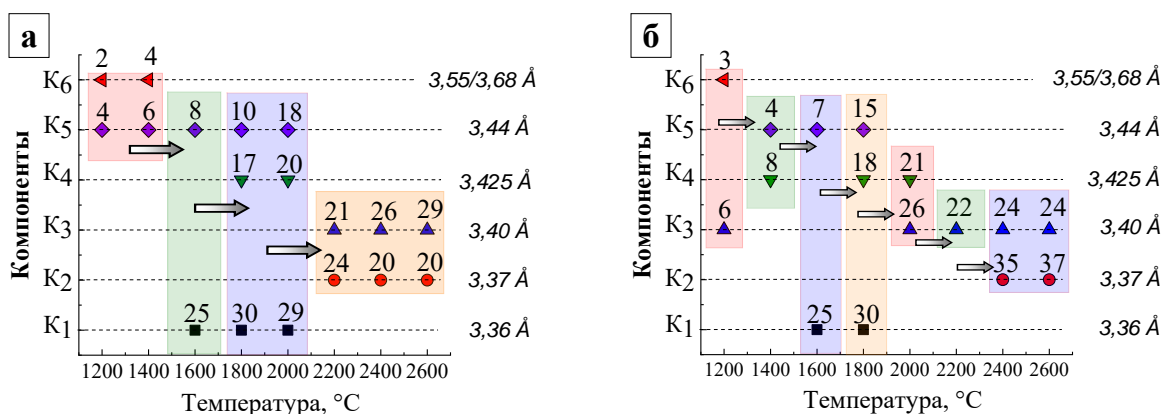


Рис. 19. Последовательность изменения компонентного состава углеродного материала, изготовленного на основе нефтяного кокса, по мере повышения температуры обработки от 1200 до 2600°C (а) и содержащего добавку 0,75 масс.% Fe_2O_3 (б). Над маркером обозначены размеры ОКР компонент (L , нм).

Последовательность изменения фазового состава углеродного материала, содержащего добавку дисперсного оксида железа, несколько отличается от описанной выше (рис.19«б»). В образцах, прошедших термообработку при 1200 и 1400°C, регистрируются фазы K_3 , K_6 и K_4 , K_5 соответственно. Фазовый состав исследуемых образцов, без добавки и содержащего Fe_2O_3 , после термообработки при 1600 и 1800°C одинаковый, однако размеры ОКР метастабильных состояний K_4 и K_5 во втором случае оказались больше. При увеличении температуры обработки до 2000°C формируются фазы K_3 и K_4 размеры ОКР которых ~ 26 и ~ 21 нм соответственно. После термообработки при 2200°C дифракционный максимум (002) симметричен, образец оказался однокомпонентным (K_3), значение $d_{002} \sim 3,394 \text{ \AA}$. Повышение температуры до 2400°C и выше обусловило формирование второй фазы K_2 со значением $L_{002} \sim 37$ нм.

Структурная неоднородность углеродных материалов прослеживается и методом спектроскопии комбинационного рассеяния (КР). Важным параметром при анализе КР спектров является соотношение интенсивностей I_D/I_G (линия D в области $\sim 1350\text{ см}^{-1}$, «defects, disorder», и линия G (в области $\sim 1580\text{ см}^{-1}$, «graphite»), определяющее степень разупорядоченности материала и размеры кристаллитов La [4] (рис.20«а»). В процессе картографирования по образцу наблюдается разброс значений I_D/I_G (рис.20«б»), что свидетельствует о существенной неоднородности материала. Средние размеры ОКР La, вычисленный по данным КР спектроскопии, на начальных этапах термообработки (до 1600°C) практически не изменяются и составляют порядка 23 нм (рис.20«в»). Повышение температуры обработки приводит к резкому росту средних размеров ОКР. При этом более активная перекристаллизация фиксируется в углеродном материале, не содержащего дисперсный оксид железа. Так после термообработки при 2000°C значение La составляет $\sim 48\text{ нм}$ для углеродного материала, не содержащего Fe_2O_3 . В то время как для материала, содержащего добавку Fe_2O_3 , значение средних размеров равно $\sim 42\text{ нм}$.

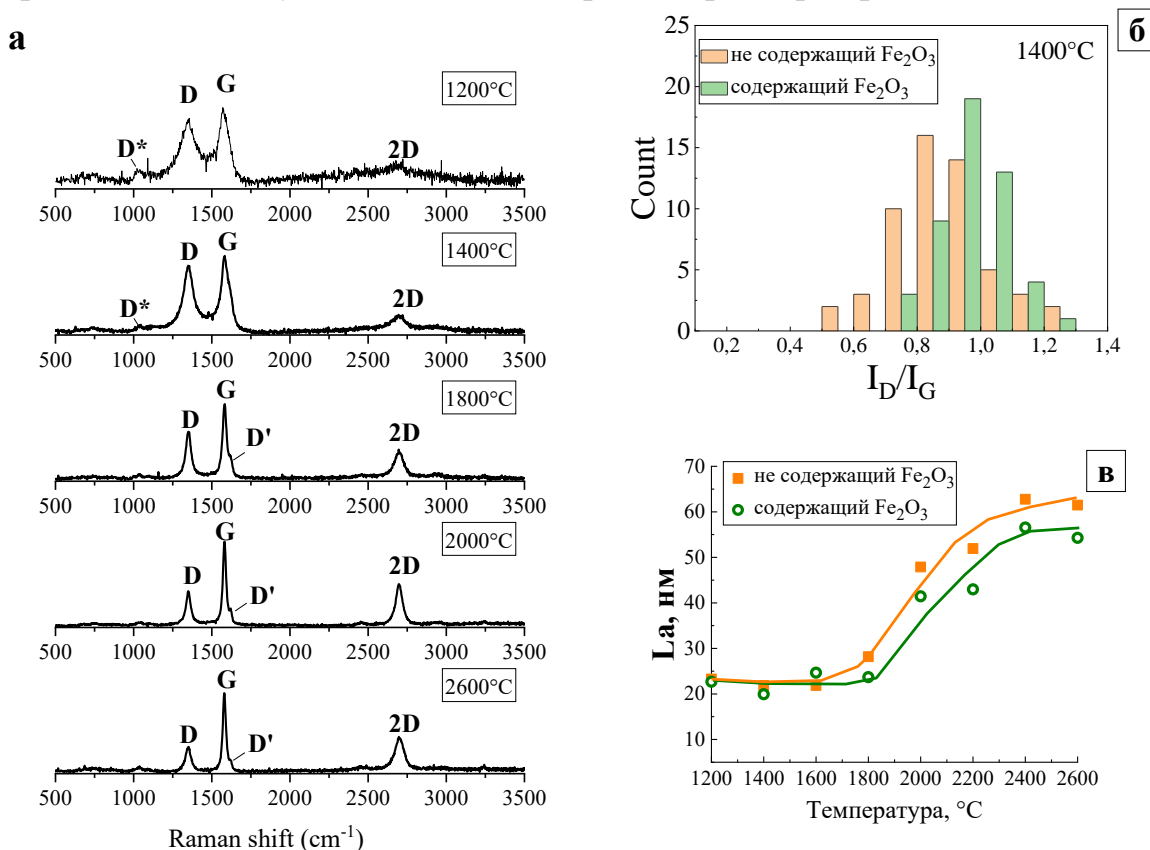


Рис. 20. Изменение спектров КР углеродных материалов, не содержащих Fe_2O_3 , в процессе высокотемпературной обработки (а), пример гистограммы (б) распределения значений отношения I_D/I_G и изменение средних размеров ОКР La (в) углеродных материалах в процессе графитации, полученные по результатам микрокартографирования.

Профиль характерного дифракционного максимума (002) углеродного материала на основе пекового кокса также асимметричен и может быть представлен двумя компонентами (рис.21). В интервале температур обжига $1100-$

1800°C не наблюдается изменение компонентного состава исследуемого материала: метастабильные фазы K_5 ($d_{002} \sim 3,44 \text{ \AA}$) и K_6 ($d_{002} \sim 3,55/3,68 \text{ \AA}$). Повышение температуры обработки обуславливает плавное увеличение средних размеров ОКР L_{002} . После термообработки при температуре 1900°C фазовый состав углеродного материала изменяется. Формируется фаза с достаточно крупными размерами $\sim 22 \text{ нм}$ и значением межплоскостного расстояния $d_{002} \sim 3,424 \text{ \AA}$. При более высокой температуре обработки 2000°C наблюдаются фазы K_5 и K_6 , размеры ОКР которых равны ~ 15 и $\sim 8 \text{ нм}$ соответственно.

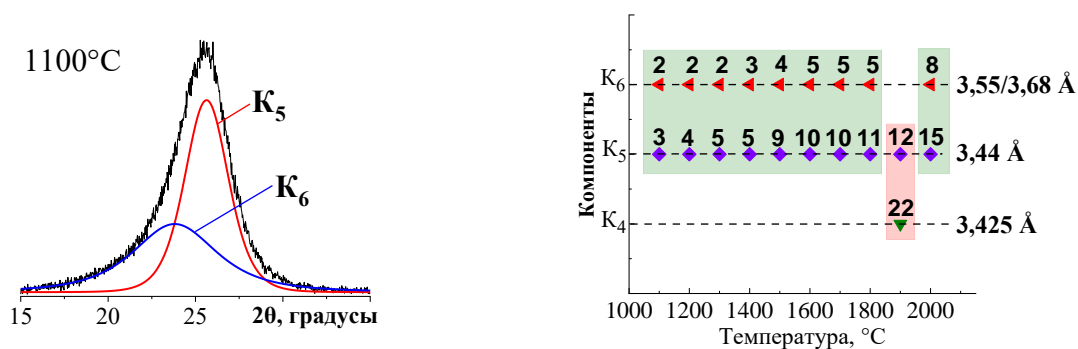


Рис.21. Пример разделения на компоненты профиля дифракционного максимума (002) углеродного материала на основе пекового кокса, прошедшего термообработку при 1100°C (а), изменение компонентного состава углеродного материала в процессе высокотемпературной обработки. Над маркером обозначены размеры ОКР компонент (L_{002} , нм), вычисленные при разложении максимума (002).

Таким образом, анализ профиля характерного дифракционного максимума (002) позволяет выявить тонкую структуру углеродного материала на различных стадиях перехода в графит. Показано, что в углеродном материале в процессе термообработки могут реализоваться метастабильные состояния, межплоскостное расстояние которых достаточно хорошо соответствует приведенным в [1, 2]. При анализе профилей дифракционных максимумов некоторых образцов исследованных графитирующихся материалов может быть несколько вариантов разложения. По-видимому, это связано с тем, что в состав исследуемого материала входит нефтяной высокосернистый кокс и пековый кокс, образующийся при карбонизации пека. Процессы графитации в этих углеродных материалах отличаются, что обуславливает формирование более сложного профиля дифракционных максимумов (002). Согласно данным спектроскопии комбинационного рассеяния также наблюдается структурная неоднородность углеродного материала. Более активное формирование sp^2 углерода в температурном интервале 1600-2600°C наблюдается в углеродном материале, не содержащим добавку дисперсного оксида железа.

Изменение наноструктуры природных графитов в процессе длительного механического диспергирования. Для уточнения последовательности структурных преобразований в углеродных материалах рассмотрен обратный переход - изменение структуры природного графита в процессе перехода в «рентгеноаморфное» состояние. Изменения структуры графита в про-

цессе длительного размола в планетарной мельнице, иллюстрируют рентгенограммы, приведенные на рис.22.

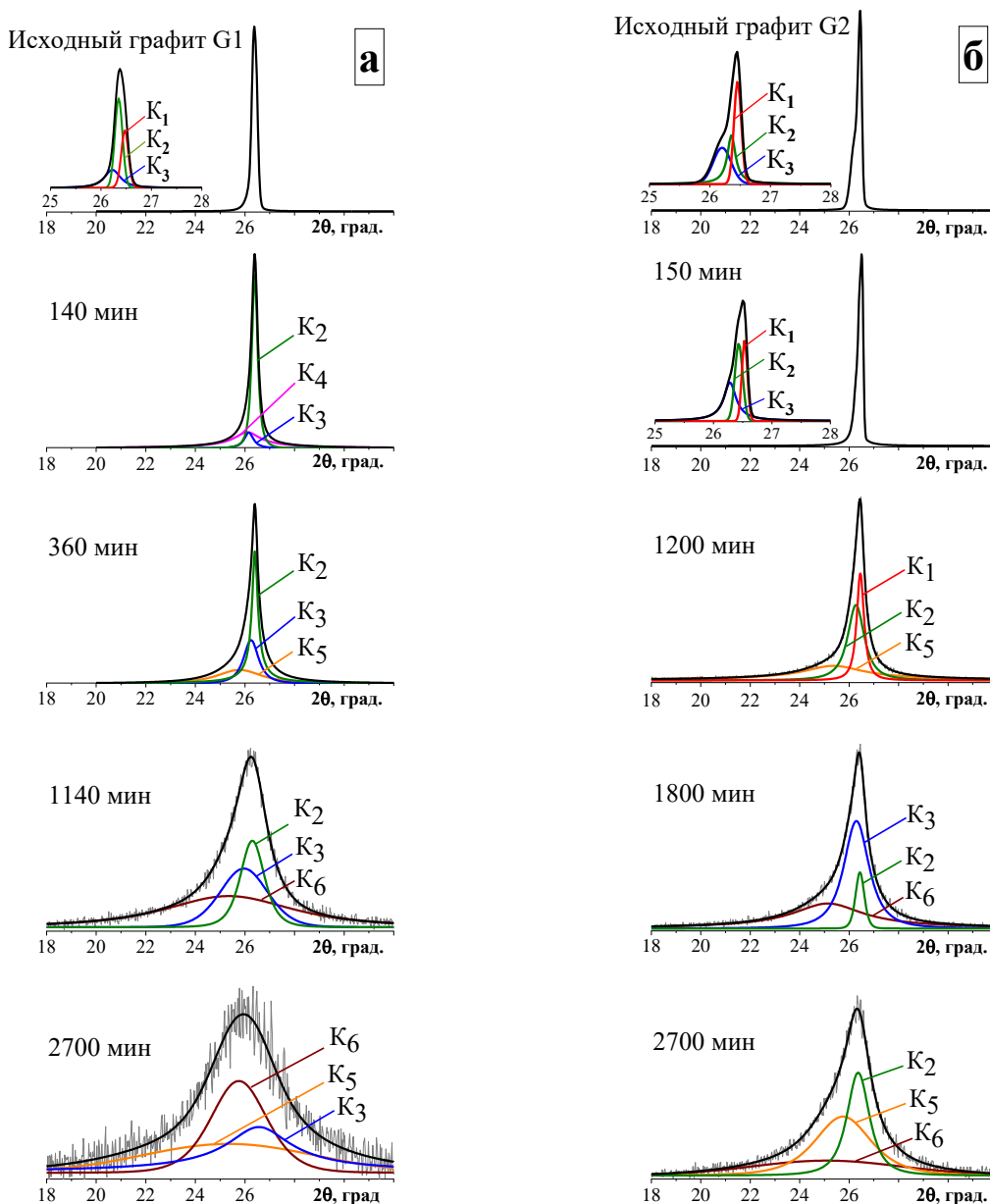


Рис.22. Изменение профиля дифракционных максимумов (002) образцов природного графита G1 (а) и G2 (б) в зависимости от продолжительности диспергирования в атмосфере воздуха и результаты разделения асимметричных максимумов на компоненты.

По мере увеличения продолжительности диспергирования графита G1 на рентгенограммах образцов наблюдается существенное изменение интегральной ширины и асимметрии максимумов (002). По интегральной ширине и центру тяжести таких асимметричных максимумов были вычислены по стандартной методике средние размеры ОКР и средние межплоскостные расстояния d_{002} . На начальном этапе диспергирования графита G1 (до 500 мин) среднее значение L_{002} ОКР углеродного материала практически линейно

уменьшается от ~ 32 до ~ 9 нм, рис.23«а». При этом наблюдается постепенное увеличение d_{002} от $\sim 3,37$ до $\sim 3,42$ Å (рис.23«б»). Увеличение продолжительности диспергирования обуславливает постепенное замедление изменения L_{002} , значение d_{002} практически не изменяется и находится в пределах $\sim 3,425$ Å. В процессе дальнейшего диспергирования средние размеры ОКР L_{002} плавно уменьшаются от ~ 8 до ~ 3 нм. Значение средних межплоскостных расстояний достаточно резко увеличивается первоначально до $\sim 3,44$ Å, затем (после диспергирования в течение ~ 1500 мин) до $\sim 3,47$ Å.

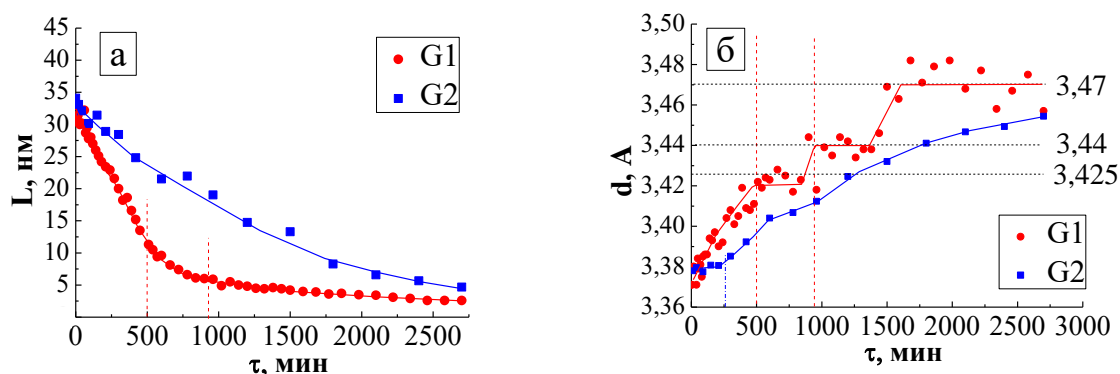


Рис.23. Изменение средних размеров ОКР L_{002} (а) и среднего значения межплоскостного расстояния d_{002} (б) графитов G1 и G2 в зависимости от продолжительности диспергирования в атмосфере воздуха.

Вычисленные значения средних размеров ОКР практически линейно уменьшаются в течение всего процесса диспергирования (до 2700 мин) от ~ 34 до ~ 5 нм, рис.23«а». Зависимость изменения среднего значения d_{002} от продолжительности диспергирования графита G2 отличается от описанной выше. Первоначально, при диспергировании графита в течение до ~ 250 мин, значение межплоскостных расстояний остаются почти неизменными и составляют $\sim 3,38$ Å. По мере дальнейшего увеличения продолжительности диспергирования до 2700 минут значения d_{002} постепенно возрастают до $\sim 3,45$ Å, рис.23«б».

В процессе диспергирования графита G2 в атмосфере $\text{Ar}+10\%\text{CH}_4$ в течение первых 40-50 мин наблюдается активное уменьшение средних размеров L_{002} от ~ 34 до ~ 18 нм, рис.24 «а». В этом же временном интервале наблюдается резкое увеличение среднего значения межплоскостного расстояния d_{002} от $\sim 3,38$ до $\sim 3,41$ Å, рис.24«б». Дальнейшее продолжение механического диспергирования углеродного материала сопровождается постепенным уменьшением средних размеров ОКР L_{002} до ~ 5 нм. При этом среднее значение межплоскостного расстояния d_{002} плавно увеличивается до $\sim 3,45$ Å.

Рассмотрим изменение тонкой структуры природных графитов в процессе механического диспергирования. Асимметричные дифракционные максимумы (002) графита G1, прошедшего диспергирование в течение до 105 мин, можно представить тремя компонентами (значение $R^2 \sim 0,999$), межплоскостные расстояния d_{002} которых $\sim 3,364$, $\sim 3,376$ и $\sim 3,392$ Å (рис.25) и

оказались близкими к значениям метастабильных состояний K_1 , K_2 и K_3 , приведенных выше.

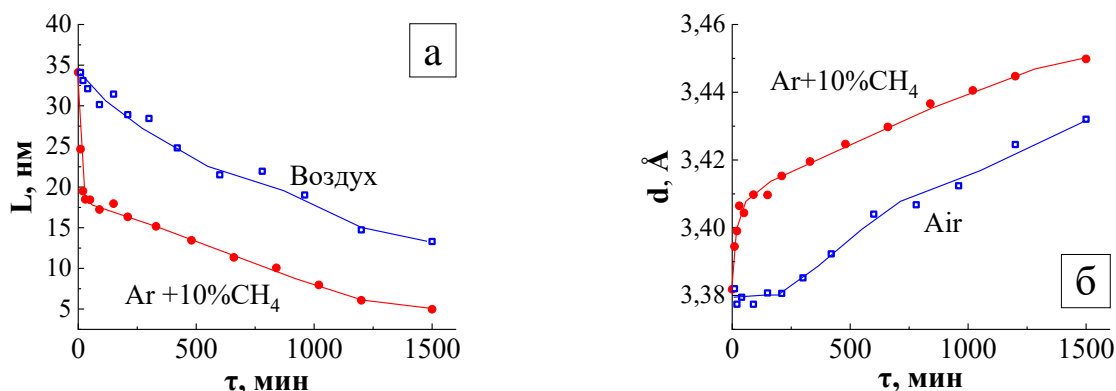


Рис.24. Изменение средних размеров ОКР L_{002} (а) и межплоскостного расстояния d_{002} (б) графита G2 в процессе диспергирования в атмосфере воздуха и газовой среде Ar+10%CH₄.

Во временном интервале диспергирования от ~ 120 до ~ 300 минут появляется K_4 (рис.25 «а»). При дальнейшем продолжении диспергирования вместо компоненты K_4 (длительность диспергирования от ~ 330 до ~ 600 мин) формируется компонента K_5 , затем компонента K_6 (от ~ 660 до ~ 1260 мин). В следующем временном интервале диспергирования графита (от ~ 1260 до ~ 2700 мин) асимметричные максимумы (002) также раскладываются на три компоненты K_3 , K_5 и K_6 , межплоскостные расстояния которых 3,40, 3,444 и 3,55/3,68 Å, коэффициент R^2 в пределах 0,978-0,991. Отметим, в процессе диспергирования углеродного материала наблюдается активное уменьшение размеров L_{002} ОКР компонент K_1 , K_2 и K_3 (рис.25«б»).

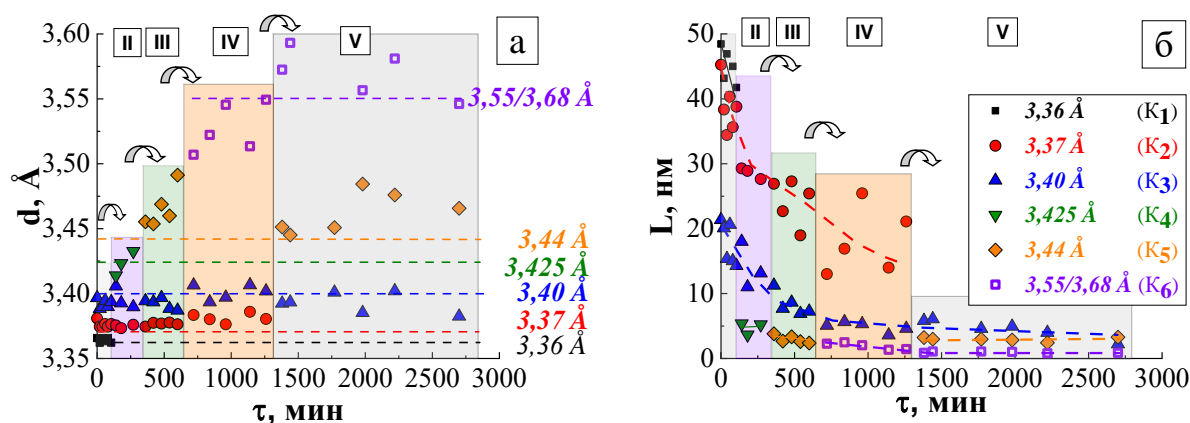


Рис.25. Последовательность изменения компонентного состава (а) и размеров ОКР L_{002} (б) компонент разложения асимметричных максимумов (002) природного графита G1 в зависимости от продолжительности диспергирования в атмосфере воздуха.

При диспергировании графита G2 также наблюдается ступенчатый переход изменения тонкой структуры (рис.26«а»). При диспергировании гра-

фита до ~1000 мин в атмосфере воздуха межплоскостные расстояния компонент разложения близки к значениям 3,36, 3,37 и 3,40 Å (коэффициент R^2 находится в пределах от 0,994 до 0,998), что соответствует компонентам K_1 , K_2 и K_3 . При дальнейшем диспергировании углеродного материала наблюдаются появления метастабильных состояний с увеличенными значениями межплоскостных расстояний. Первоначально вместо компоненты K_3 формируется компонента K_5 . Затем, при продолжительности диспергирования графита от 1500 до 2500 мин, в углеродном материале формируются компоненты K_2 , K_3 и K_6 со значениями межплоскостных расстояний ~3,37, 3,40 и 3,55 Å. В следующем временном интервале диспергирования вместо компоненты K_3 появляется компонента K_5 , фазовый состав представлен компонентами K_2 , K_5 и K_6 со значениями d_{002} ~3,37, 3,44 и 3,55 Å.

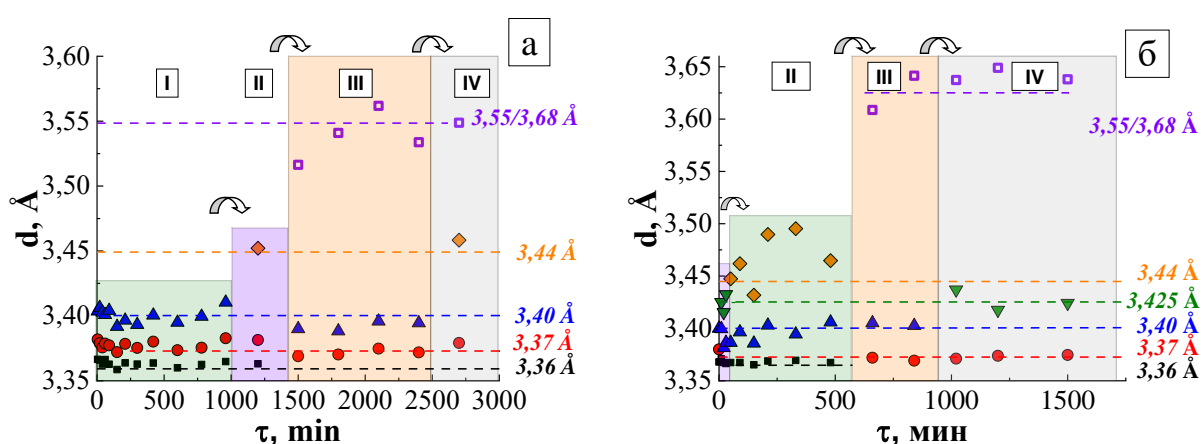


Рис.26. Последовательность изменения компонентного состава природного графита графита G2 в зависимости от продолжительности диспергирования в атмосфере воздухе (а) и $Ar+10\%CH_4$ (б).

На начальном этапе диспергирования графита G2 в газовой среде $Ar+10\%CH_4$ наблюдаются существенные изменения в компонентном составе материала, рис.26«б». Дифракционный максимум (002) графита, прошедшего диспергирование в течение первых 10 мин, содержит компоненты со значениями межплоскостных расстояний 3,36, 3,40 и 3,425 Å (метастабильные состояния K_1 , K_3 и K_4). Этот компонентный состав сохраняется в течение ~30 минут диспергирования. Увеличение продолжительности диспергирования до 480 мин обусловило появление компоненты K_5 (d_{002} ~3,44 Å) вместо K_4 . В следующем временном интервале диспергирования до ~840 мин компоненты K_1 и K_5 не наблюдаются, формируются новые K_2 и K_6 (образец содержит метастабильные состояния K_2 , K_3 и K_6 , значение R^2 ~0,992). После диспергирования в интервале 1020-1500 мин фазовый состав углеродного материала представлен компонентами K_2 , K_4 и K_6 .

Таким образом, процесс диспергирования не сводится только к уменьшению размеров частиц графита. Наблюдается формирование ОКР с увеличенным значением межплоскостного расстояния d_{002} . Это обуславливает появление асимметрии максимумов (002), постепенное смещение центров тя-

жести в сторону уменьшения брэгговского угла 2θ . Среднее значение d_{002} , вычисленное по центру тяжести таких асимметричных максимумов, постепенно увеличивается. Показано, что замена атмосферы воздуха на $Ar+10\%CH_4$ оказывает наиболее существенное влияние на последовательность изменения компонентного состава графита в первые ~40 мин.

Пятая глава посвящена обсуждению экспериментальных результатов.

В работе исследовано изменение структуры углеродсодержащих материалов в процессе термостабилизации ПАН и дальнейшей карбонизации УВ при температурах до $3000^\circ C$, а также графитации хорошо графитирующихся углеродных материалов и обратный переход графит – рентгеноаморфное состояние. При исследовании структурных преобразований ПАН в процессе термостабилизации установлено что: 1) – вновь образующаяся фаза термостабилизированного волокна ОКРЗ сосуществует с исходной; 2) – средние размеры вновь образующейся фазы ОКРЗ порядка 1 нм и не изменяются в процессе ТМО; 3) – режимы ТМО не влияют на размеры вновь образующейся фазы ОКРЗ; 4) – увеличение количества вновь образующейся фазы обуславливает диспергирование ОКР1 и разрушение текстуры материала ПАН нити.

Таким образом, экспериментальные данные, полученные взаимодополняющими методами, позволяют утверждать, что фазовый переход полиакрилонитрила в промежуточную высокодисперсную фазу развивается в локальных (порядка 1 нм) микрообъемах ПАН волокна. Можно предположить, что процесс инициируется химическими преобразованиями. Начавшиеся реакции циклизации и окисления сопровождаются тепловыми эффектами, величина которых порядка 30-45 ккал/моль и при быстром протекании процесса достаточна даже для локального «плавления» полимера. Аналогично стимулирующему влиянию на фазовое превращение теплоты, выделяющейся при переходе аморфное – кристаллическое состояние, или роли теплоты при протекании реакций самораспространяющегося высокотемпературного синтеза, в нашем случае теплота процесса также стимулирует термостабилизацию полиакрилонитрильной нити.

Поскольку процесс развивается в твердой фазе, в гетерофазной системе результатом взаимодействия является формирование ОКР новой фазы, ориентированных относительно структуры исходного ПАН волокна (вновь образующаяся структура термостабилизированного волокна наследует текстуру исходного ПАН). Можно предположить, что образующаяся в этих условиях плоская лестничная структура начинает формировать кластер – зародыш новой структуры. Этот процесс сопровождается удалением летучих продуктов реакций циклизации и присоединения кислорода, а также существенными объемными изменениями материала. Возможно, что, как и при мартенситовых превращениях, объемные изменения определяют размеры локальной микрообласти, испытывающей фазовое превращение.

Развитие фазового превращения в исследуемой системе определяется увеличением числа таких локальных микрообъемов. Естественно, формирование кластеров новой фазы будет сопровождаться деформационными эф-

фектами структуры и постепенным уменьшением размеров ОКР1 исходной фазы. Следствием диспергирования ОКР1 (увеличения в объеме ОКР1 числа микрообъемов, испытавших фазовый переход) является рост количества высокодисперсной составляющей ПАН - ОКР2.

В работе исследовано изменение структуры в процессе графитации УВ и хорошо графитирующихся углеродных материалов, а также обратный переход графит – рентгеноаморфное состояние. Как показано в главе 1.3 авторы ряда работ [4] полагают, что в процессе высокотемпературной обработки углеродного материала происходит монотонное изменение размеров L_{002} ОКР и значения межплоскостного расстояния d_{002} . В то же время имеются литературные данные [1, 3, 6], согласно которым структурная перестройка (в том числе изменение значений межплоскостных расстояний) углеродных материалов в процессе графитации, протекает ступенчато, в процессе структурных превращений формируются «переходные состояния», отличающиеся значениями межплоскостных расстояний.

Проведенные исследования в настоящей работе показали, что материал углеродных волокон на всех стадиях высокотемпературной обработки неоднороден, включает несколько метастабильных «переходных» состояний (фаз, отличающихся значением d_{002}). Фазовый состав УВ определяется условиями получения (температурой и продолжительностью обработки, наличием борсодержащей добавки). Средние размеры L_{002} ОКР по мере перехода к фазам, соответствующим меньшим значениям d_{002} , увеличиваются. Также показано, что материал высокомодульных УВ текстурирован, повышение температуры термомеханической обработки до $\sim 3000^\circ\text{C}$ существенно стимулирует текстурирование. При этом в условиях действия вытягивающей нагрузки на углеродный жгут происходит более активный рост размеров областей когерентного рассеяния, ориентированных параллельно оси нити. При увеличении угла φ ориентировки ОКР относительно оси нити наблюдается изменение компонентного состава в сторону образования метастабильных «переходных» состояний, соответствующих большим значениям d_{002} . Таким метастабильным состояниям соответствуют меньшие размеры областей когерентного рассеяния.

В образцах, изготовленных на основе нефтяного и пекового кокса и прошедших термообработку в интервале температур $1100\text{-}2600^\circ\text{C}$, также одновременно присутствуют несколько метастабильных состояний, углеродный материал гетерогенен. Так по мере повышения температуры обработки образцов на нефтяном высокосернистом коксе первоначально наблюдается только увеличение размеров ОКР фаз. Затем, при температурах десульфурзации в образцах формируются метастабильные состояния (в том числе и ОКР графита, $d_{002} = 3,36\text{А}$), соответствующие переходу углеродного материала в энергетически более выгодное состояние. Как показано на рис. 19, наблюдается четкая последовательность изменения компонентного состава метастабильных состояний. Анализ профиля дифракционного максимума (002) позволил отчетливо проследить влияние добавки дисперсного оксида железа как на состав метастабильных состояний, так и на последовательность

изменения компонентного состава образцов по мере повышения температуры обработки. Во-первых, в присутствии добавки изменения компонентного состава углеродного материала начинаются уже при 1400°C. И во-вторых – процесс активной гетерогенной графитации (образования фазы графита, $d_{002} = 3,36 \text{ \AA}$), обусловленный удалением серы [3, 7], оказывается подавленным. Углеродный материал на основе пекового кокса после термообработки при 1800°C в течение 3 часов находится в особом состоянии, об этом свидетельствуют заметные изменение компонентного состава (рис.21«б»).

Разрушение структуры графита по мере увеличения продолжительности диспергирования развивается путем последовательного образования ОКР, отличающихся увеличенным значением межплоскостного расстояния. Области существования метастабильных состояний определяются условиями механического воздействия на графит. Размеры областей когерентного рассеяния углеродного материала по мере перехода к метастабильным состояниям, соответствующим увеличенным значениям d_{002} , уменьшаются.

Таким образом, углеродный материал, полученный в процессе высокотемпературной обработки и механического диспергирования графита, гетерогенен, его компонентный состав определяется режимами обработки. Повышение температуры обработки углеродсодержащих материалов приводит к формированию компонент со значением межплоскостных расстояний близких к таковым значениям графита. Увеличение продолжительности механического диспергирования обуславливает формирование в углеродном материале компонент, которым соответствуют увеличенные значения межплоскостных расстояний. Оказалось также, что вычисленные значения d_{002} метастабильных состояний, определенные по центрам тяжести компонент разложения асимметричных максимумов углеродных материалов, как правило, находятся в достаточно хорошем соответствии с приведенными в литературе [1, 2] данными. Природа существования таких углеродных фаз впервые была рассмотрена в работах В.Г. Нагорного [8]. Автором проанализированы возможные угловые сопряжения графитовых плоскостей, в результате которых получены значения межплоскостных расстояний, отличающихся по величине от значений d_{002} идеального графита: $d_{G0} = 0,365 \text{ нм}$, $d_{G1} = 0,344 \text{ нм}$ (турбостратная структура), $d_{G2} = 0,3354 \text{ нм}$ (графитовая структура), $d_{G3} = 0,334 \text{ нм}$.

Наблюдаемая зависимость состава метастабильных состояний от продолжительности обработки позволяет предположить, что процесс перехода углеродного материала в термодинамически равновесное состояние, наряду с аморфизацией структуры, по-видимому, развивается через ряд метастабильных состояний, подчиняющийся правилу ступенчатых переходов Оствальда.

ВЫВОДЫ

1. Впервые методом рентгеноструктурного анализа показано, что структура кристаллической составляющей исходной полиакрилонитрильной нити представлена двумя видами областей когерентного рассеяния, отличающимися на порядок средними размерами. Материал текстурирован. Установлена зависи-

мость размеров областей когерентного рассеяния от угла ориентировки относительно оси нити.

2. Впервые установлены качественные и количественные закономерности эволюции параметров тонкой структуры материала полиакрилонитрильной нити в процессе термомеханической обработки в широком интервале температур и вытягивающих нагрузок. Показано, что на начальной стадии изотермической термомеханической обработки наблюдается совершенствование структуры, в том числе текстуры материала нити, при этом происходит наиболее активный рост размеров областей когерентного рассеяния, ориентированных параллельно оси нити. Фазовый переход полиакрилонитрила в новую наноструктурированную фазу термостабилизированного волокна сопровождается диспергированием крупных областей когерентного рассеивания. Предложена модель преобразования структуры исходного полиакрилонитрильного волокна в структуру термостабилизированного волокна в процессе низкотемпературной термомеханической обработки;

3. Впервые установлены закономерности структурных превращений трудно графитируемого материала углеродного волокна в процессе высокотемпературной термомеханической обработки. Показано, что предложенный в работе подход к анализу профилей асимметричных дифракционных максимумов позволяет получить новые данные о тонкой структуре углеродных волокон. В процессе высокотемпературной термомеханической обработки развивается рекристаллизация углеродного материала, сопровождающаяся формированием метастабильных состояний, структурные параметры которых зависят от температуры обработки. Повышение температуры обработки в условиях действия вытягивающей нагрузки стимулирует более активный рост размеров областей когерентного рассеяния, ориентированных параллельно оси нити, углеродный материал волокон становится более гетерогенным.

4. Впервые выполнены детальные систематические текстурные исследования углеродных волокон на различных стадиях получения. Показано, что увеличение температуры термообработки способствует повышению текстуры волокна. При увеличении угла ориентировки относительно оси нити наблюдается уменьшение размеров областей когерентного рассеяния компонент, а также изменение компонентного состава в сторону образования метастабильных состояний, соответствующих большим значениям d_{002} .

5. Установлено, что в процессе графитации материала нефтяных и пековых коксов наблюдается последовательное формирование метастабильных состояний, отличающихся значениями межплоскостных расстояний и размерами областей когерентного рассеяния. В высокосернистых углеродных материалах в температурном интервале десульфуризации наблюдается образование фазы графит. Введение добавки железа существенно ингибирует этот процесс. Полученные данные позволяют предположить, что процесс графитации углеродного материала, по-видимому, развивается через ряд метастабильных состояний.

6. Детально исследован обратный переход природного графита в рентгеноаморфное состояние при длительном механическом диспергировании. Пока-

зано, что процесс многостадийен, сопровождается формированием в углеродном материале компонент, межплоскостное расстояние d_{002} которых приближается к таковому турбостратного углерода.

7. Практическое значение работы состоит в том, что результаты исследования могут быть использованы при разработке новых и оптимизации существующих технологий получения углеродных волокон и функциональных графитированных материалов.

Статьи в журналах, рекомендованных ВАК для публикации результатов диссертаций на соискание ученой степени доктора наук и приравненных к ним:

1. Fazlitdinova, A.G. Changes of polyacrylonitrile fiber fine structure during thermal stabilization / A.G. Fazlitdinova, V.A. Tyumentsev, S.A. Podkopayev, G.P. Shveikin// Journal of Materials Science. – 2010. – V.45. – P.3998-4005.

2. Тюменцев, В.А. Особенность инфильтрации под действием капиллярных сил расплава кремния на большую глубину пористого углеродного материала/ В.А. Тюменцев, А.Г. Фазлитдинова, А.Б. Либерзон// Журнал технической физики. – 2024. Т.94 (2). – С.207-215.

3. Тюменцев, В.А. Влияние температуры термомеханической обработки на гетерогенную структуру углеродного волокна/ В.А. Тюменцев, А.Г. Фазлитдинова, С.А. Подкопаев// Журнал технической физики. – 2019. Т.89 (12). – С.1862-1867.

4. Тюменцев, В.А. Взаимосвязь режимов получения и тонкой структуры углерода волокна/ В.А. Тюменцев, А.Г. Фазлитдинова// Журнал технической физики – 2016. – Т.86 (3). – С.62-69.

5. Фазлитдинова, А.Г. Влияние температуры термостабилизации на изменение текстуры полиакрилонитрильного волокна / А.Г. Фазлитдинова, В.А. Тюменцев // Журнал технической физики – 2015. – Т.85 (11). – С.133-136.

6. Фазлитдинова, А.Г. Фазовые превращения материала полиакрилонитрильной нити в процессе термомеханической обработки/ А.Г. Фазлитдинова, В.А. Тюменцев// Журнал технической физики. – 2011. – Т. 81 (12). – С.70-76;

7. Фазлитдинова, А.Г. Изменение тонкой структуры природного графита в процессе механического диспергирования / А.Г. Фазлитдинова, В.А. Тюменцев // Российские нанотехнологии. – 2024. – Т.19 (2) – С. 214-220.

8. Фазлитдинова, А.Г. Исследование структурных превращений высокосернистого углеродного материала в процессе графитации методами спектроскопии комбинационного рассеяния и рентгеноструктурного анализа/ А.Г. Фазлитдинова, В.А. Тюменцев// Известия высших учебных заведений. Серия «Химия и химические технологии». – 2024. – Т.67 (10) – С. 114-121.

9. Фазлитдинова, А.Г. Структурные превращения графита при диспергировании / А.Г. Фазлитдинова, В.А. Тюменцев // Челябинский физико-математический журнал. – 2022. – Т.7 (3). – С.375-383.

10. Тюменцев, В.А. Фазовые превращения углеродного материала в процессе высокотемпературной обработки / В.А. Тюменцев, А.Г. Фазлитдинова// Из-

вестия высших учебных заведений. Серия «Химия и химические технологии». – 2022. – Т.65 (3) – С. 6-13.

11. Тюменцев, В.А. Исследование структуры волокнистых углеродных материалов методом рентгеновской дифрактометрии / В.А. Тюменцев, А.Г. Фазлитдинова // Заводская лаборатория. Диагностика материалов. – 2019. Т.85 (11). – С. 31-36.

12. Букалов, С.С. Исследование строения углеродного волокна, полученного путем высокотемпературной термомеханической обработки полиакрилонитрильной нити, методами спектроскопии комбинационного рассеяния и рентгеновской дифрактометрии / С.С. Букалов, Л.А. Лейтес, А.С. Головешкин, В.А. Тюменцев, А.Г. Фазлитдинова // Известия академии наук. Серия химическая. – 2018. – Вып. 6. – С.1002-1009.

13. Fazlitdinova, A.G. Influence of the thermal stabilization conditions on the structural transformation of the polyacrylonitrile fiber / A.G. Fazlitdinova, V.A. Tyumentsev // Materials Science Forum – 2016. – V.845 – P. 251-254.

14. Дегтярь, В.Г. Оценка влияния степени графитации на обгарные формы наконечников летательных аппаратов из углерод-углеродных материалов с использованием данных рентгеноструктурных измерений / В.Г. Дегтярь, В.Н. Савельев, С.Т. Калашников, В.И. Хлыбов, Г.Ф. Костин, В.А. Тюменцев, А.Г. Фазлитдинова // Конструкции из композиционных материалов. – 2016. – №4 (144). – С. 44-51.

15. Tyumentsev, V.A. X-ray diffraction application for the study of the fine structure of carbon fibers / V.A. Tyumentsev, A.G. Fazlitdinova // Materials Science Forum – 2016. – V.845 – P. 243-246.

16. Tyumentsev, V.A. Use of X-ray structure analysis to study the fine structure of carbon and polyacrylonitrile fibers / V.A. Tyumentsev, A.G. Fazlitdinova, A.N. Seleznev, E.I. Kramarenko, V.V. Kulakov // Fibre Chemistry. – 2016. –V. 47(6). – P.509-513.

17. Тюменцев, В.А. Влияние условий изотермической обработки на фазовое превращение материала полиакрилонитрильной нити в структуру термостабилизированного волокна / В.А. Тюменцев, А.Г. Фазлитдинова, Е.А. Данилина // Журнал прикладной химии. – 2014. – Т.87 (9). – С.1351-1354.

18. Тюменцев, В.А. Тонкая структура полиакрилонитрильных и углеродных волокон / В.А. Тюменцев, А.Г. Фазлитдинова, С.А. Подкопаев, В.В. Чуриков // Известия высших учебных заведений. Серия «Химия и химические технологии». – 2013. – Т 56 (7). – С.83-87.

19. Тюменцев, В.А. Рентгеноструктурный анализ тонкой структуры углеродного волокна / В.А. Тюменцев, А.Г. Фазлитдинова // Журнал прикладной химии. – 2013. – Т.86 (5). – С.813-817.

20. Фазлитдинова, А.Г. Структурные и химические превращения материала полиакрилонитрильной нити в процессе термомеханической обработки / А.Г. Фазлитдинова, В.А. Тюменцев // Известия высших учебных заведений. Серия «Химия и химические технологии». – 2012. – Т. 55 (6). – С.51-56.

21. Фазлитдинова, А.Г. Влияние режимов термомеханической обработки на формирование наноструктуры термостабилизированного полиакрилонит-

рильного волокна / А.Г. Фазлитдинова, В.А. Тюменцев, Е.П. Маянов, С.А. Подкопаев // Журнал прикладной химии. – 2011. – № 4. – С.666-672.

22. Фазлитдинова, А.Г. Влияние режимов термомеханического воздействия на изменение линейных размеров полиакрилонитрильного волокна в процесс термостабилизации / А.Г. Фазлитдинова, В.А. Тюменцев // Вестник Челябинского государственного университета. Серия «Физика». – 2011. – Вып. 10, № 15 (230). – С.5-10.

23. Фазлитдинова, А.Г. Изменение тонкой структуры полиакрилонитрильной нити в процессе термостабилизации / А.Г. Фазлитдинова, В.А. Тюменцев, С.А. Подкопаев // Вестник Челябинского государственного университета. Серия «Физика». – 2009. – Вып. 4, № 8(146). – С.48-53.

другие публикации:

1. Фазлитдинова, А.Г. Особенности фазового превращения материала полиакрилонитрильной нити в структуру термостабилизированного волокна / А.Г. Фазлитдинова, В.А. Тюменцев // Журнал «Письма о материалах». – 2011. – Т.1. – С.47-50.

2. Фазлитдинова, А.Г. Влияние предварительной термообработки на структурные преобразования материала полиакрилонитрильной нити / А.Г. Фазлитдинова, В.А. Тюменцев // Труды Кольского научного центра РАН. Серия «Химия и материаловедение». – 2018. – Вып. 2, № 9(2). – С.767–771.

3. Fazlitdinova, A.G. Structural transformations of graphite during dispersion / A.G. Fazlitdinova, V.A. Tyumentsev // AIP Conference Proceedings. – 2022. – 2533 (020011).

4. Tyumentsev, V.A. Relationship between the thermomechanical treatment regimes and heterogeneous structure of carbon fiber / V.A. Tyumentsev, A.G. Fazlitdinova, S.A. Podkopaev // Materials Today: Proceeding – 2018. – V.845 (12P3) – P. 25921-25927.

5. Fazlitdinova, A.G. Phase and Structural Transformation of Polyacrylonitrile Fiber During Two-stage Thermal Stabilization / A.G. Fazlitdinova, V.A. Tyumentsev // Journal of Materials Science and Chemical Engineering. – 2020. – V.8 (11). – P. 54-63.

6. Tyumentsev, V.A. Investigation of changes in the fine structure of graphitizing carbon materials during heat treatment by X-ray diffraction analysis / V.A. Tyumentsev, A.G. Fazlitdinova // Journal of Materials Science and Chemical Engineering. – 2020. – V.8 (10). – P. 11-20.

Цитируемая литература:

1. Lachter, J. Interstitials in graphite and disordered carbons / J. Lachter, R.H. Bragg // Phys. Rev. B. 1986. Vol. 33. N. 12. P. 8903-8905.

2. Aladekomo, J.B. Structural transformations induced in graphite by grinding: Analysis of 002 x-ray diffraction line profiles/ J.B. Aladekomo, R.H. Bragg // Carbon. 1990. V. 28. N. 6. P. 897- 906.

3. Фиалков, А.С. Углеродистые материалы / А.С. Фиалков. – М.: Энергия, 1979. – 320 с.;

4. Liu, F. Effect of microstructure on the mechanical properties of PAN-based carbon fibers during high-temperature graphitization. / F. Liu, H. Wang, L.Xue, L. Fan, Z. Zhu // J. Mater. Sci. 2008. V. 43. P. 4316-4322.
5. Pimenta, M.A. Studying disorder in graphite-based systems by Raman spectroscopy / M.A. Pimenta, G. Dresselhaus, M.S. Dresselhaus, L.G. Cancado, A. Jorio, R. Saito// Physical Chemistry Chemical Physics. 2007. V.9. P.1276-1291.
6. Шулепов, С.В. Физика углеродных материалов / С.В. Шулепов. – Челябинск: Metallurgy, 1990. – 335 с.
7. Сюняев, З.И. Производство, облагораживание и применение нефтяного кокса / З. И. Сюняев. – М.: Химия, 1973. – 295 с.
8. Нагорный, В.Г. Некоторые типы дефектов структуры и процесс графитации углерода. Конструкционные материалы на основе углерода / В.Г. Нагорный // Сб. научн.тр. М.: Metallurgy. 1980. №5. С.32-46.

Подписано в печать ____ . ____ . ____
Усл. печ. л. ____ . Уч.-изд. л. ____ .
Тираж ____ экз. № заказа ____

Челябинский государственный университет
454001 Челябинск, ул. Братьев Кашириных, 129

Отпечатано в издательстве
Челябинского государственного университета
454021 Челябинск, ул. Молодогвардейцев, 576