

ФЕДЕРАЛЬНОЕ ГОСУДАРСТВЕННОЕ БЮДЖЕТНОЕ
ОБРАЗОВАТЕЛЬНОЕ УЧРЕЖДЕНИЕ ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ
«ЧЕЛЯБИНСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ»

На правах рукописи

Фазлитдинова Альфия Габдиловна

**ОСОБЕННОСТИ СТРУКТУРНЫХ ПРЕВРАЩЕНИЙ
УГЛЕРОДСОДЕРЖАЩИХ МАТЕРИАЛОВ**

Специальность 1.3.8. Физика конденсированного состояния

Диссертация на соискание ученой степени
доктора физико-математических наук

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

Челябинск – 2024

СОДЕРЖАНИЕ

ВВЕДЕНИЕ	4
ГЛАВА I. СТРУКТУРНЫЕ ПРЕОБРАЗОВАНИЯ НАНОДИСПЕРСНЫХ УГЛЕРОДСОДЕРЖАЩИХ МАТЕРИАЛОВ	13
1.1. Получение полиакрилонитрильных углеродных волокон.....	13
1.2. Изменение тонкой структуры полиакрилонитрильной нити в процессе низкотемпературной обработки.....	21
1.3. Закономерности структурных превращений графитируемых углеродных материалов в процессе термомеханической обработки.....	30
1.4. Рентгеноструктурные исследования изменения структуры углеродсодержащих материалов.....	39
1.5. Постановка задачи.....	45
ГЛАВА II. ОБЪЕКТЫ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ	48
2.1. Методика и режимы термостабилизации полиакрилонитрильных волокон.....	48
2.2. Режимы термомеханической обработки углеродсодержащих материалов и диспергирования природного графита.....	50
2.3. Рентгеноструктурный метод исследования.....	52
2.4. Методика подготовки образцов волокнистых материалов для рентгеноструктурных исследований.....	53
2.5. Методика проведения текстурных исследований волокнистых материалов.....	56
2.6. Методика обработки рентгеноструктурных экспериментальных результатов и используемое программное обеспечение.....	59
2.6.1. Анализ профиля характерных дифракционных максимумов.....	59
2.6.2. Определение степени кристалличности и индекса ароматичности материала.....	62
2.7. Другие методы исследования.....	65
ГЛАВА III. ФАЗОВЫЕ ПРЕВРАЩЕНИЯ МАТЕРИАЛА ПОЛИАКРИЛОНИТРИЛЬНОЙ НИТИ В ПРОЦЕССЕ ТЕРМОМЕХАНИЧЕСКОЙ ОБРАБОТКИ	69
3.1. Изменение структуры полиакрилонитрильной нити в процессе одностадийной термостабилизации.....	70
3.1.1. Влияние режимов термообработки на изменение линейных размеров полиакрилонитрильной нити.....	70
3.1.2. Фазовые превращения материала полиакрилонитрильной нити в процессе одностадийной термостабилизации.....	80
3.1.3. Влияние вытягивающей нагрузки на фазовый переход полиакрилонитрила в структуру термостабилизированного волокна...	94

3.1.4. Влияние режимов изотермической термомеханической обработки на изменение размеров областей когерентного рассеивания и фазового состава материала.....	100
3.1.5. Текстурные исследования материала нити в процессе термостабилизации.....	107
3.1.6. Влияние механического воздействия на изменение средних размеров областей когерентного рассеивания.....	113
3.1.7. Влияние температуры изотермической обработки на изменение средних размеров областей когерентного рассеивания.....	120
3.2. Влияние предварительной термообработки на структурные превращения материала ПАН нити в процессе термостабилизации.....	126
3.3. ИК-исследования структурных преобразований материала полиакрилонитрильной нити в процессе термостабилизации.....	132
3.4. Калориметрические и термогравиметрические исследования материала полиакрилонитрильной нити.....	135
ГЛАВА IV. ИЗМЕНЕНИЕ ТОНКОЙ СТРУКТУРЫ УГЛЕРОДНЫХ МАТЕРИАЛОВ	138
4.1. Взаимосвязь режимов термомеханической обработки и тонкой структуры углеродного волокна.....	138
4.2. Структурные превращения графитируемых углеродных материалов в процессе высокотемпературной обработки.....	148
4.3. Изменение тонкой структуры природного графита в процессе механического диспергирования.....	169
ГЛАВА V. ФАЗОВЫЕ И СТРУКТУРНЫЕ ПРЕВРАЩЕНИЯ УГЛЕРОДСОДЕРЖАЩИХ МАТЕРИАЛОВ В ПРОЦЕССЕ ТЕРМОМЕХАНИЧЕСКОЙ ОБРАБОТКИ И МЕХАНИЧЕСКОГО ДИСПЕРГИРОВАНИЯ ГРАФИТА	185
5.1. Влияние режимов изотермической термомеханической обработки на изменение размеров областей когерентного рассеивания и фазового состава материала полиакрилонитрильной нити.....	186
5.2. Влияние режимов термомеханической обработки на изменение текстуры материала ПАН нити в процессе термостабилизации.....	192
5.3. Модель процесса формирования структуры термостабилизированного волокна.....	194
5.4. Последовательность структурных превращений материала углеродных волокон в процессе высокотемпературной обработки.....	196
5.5. Закономерности рекристаллизации в углеродном материале.....	206
ЗАКЛЮЧЕНИЕ И ВЫВОДЫ.....	216
СПИСОК ПУБЛИКАЦИЙ.....	220
СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ.....	225

ВВЕДЕНИЕ

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 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 ~3000°С.

Рассмотрены закономерности структурных преобразований графитирующихся углеродных материалов, отличающихся природой коксов, в процессе высокотемпературной (до 2800°С) 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;

6. 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. В работах, опубликованных в соавторстве, автору принадлежат результаты исследований, сформулированные в защищаемых положениях и выводах.

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, 2024); 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.

Первая глава носит обзорный характер. Во второй главе описаны объекты и методы исследования. В третьей и четвертой главах излагаются результаты исследования. В пятой главе приведено обсуждение экспериментальных результатов.

Глава I. Структурные преобразования нанодисперсных углеродсодержащих материалов

В настоящей главе приведен критический обзор структурных превращений полимерных углеродсодержащих материалов, хорошо и трудно графитируемых углеродных материалов, протекающих в процессе высокотемпературной и термомеханической обработки. Рассмотрено влияние режимов термообработки, входящих в структуру примесей на фазовый переход как в более равновесное состояние материала, так и в рентгеноаморфное.

Глава завершается постановкой научной задачи исследования.

1.1. Полиакрилонитрильные углеродные волокна

Углеродные волокна с высокими упруго-прочностными характеристиками получают путем термостабилизации нитей из полиакрилонитрила (ПАН) и последующей высокотемпературной термомеханической обработки [1-4]. Окислительная термостабилизация исходного волокна является одним из важнейших этапов технологического процесса, влияющего на формирование конечной структуры углеродного волокна и сопровождается протеканием химических реакций циклизации, дегидрогенизации и окисления. Следует также отметить, что уникальные физико-механические свойства углеродного волокна во многом определяются высокой текстурой материала [5-7], которая закладывается уже на этапе формования исходной ПАН нити. Протекающие химические реакции определяют эксплуатационные свойства углеродного волокна (рис.1.1) [1-4, 8-17].

Процесс получения высокопрочного или высокомодульного углеродного волокна многостадийен и включает в себя [1-3, 8-24]:

- формование исходной нити из прядильного раствора;
- окислительную термостабилизацию;
- высокотемпературную термообработку ($<1600^{\circ}\text{C}$, «карбонизация»);

- дополнительную высокотемпературную обработку, обеспечивающую получение высокопрочного волокна ($>2000^{\circ}\text{C}$, «графитация»).

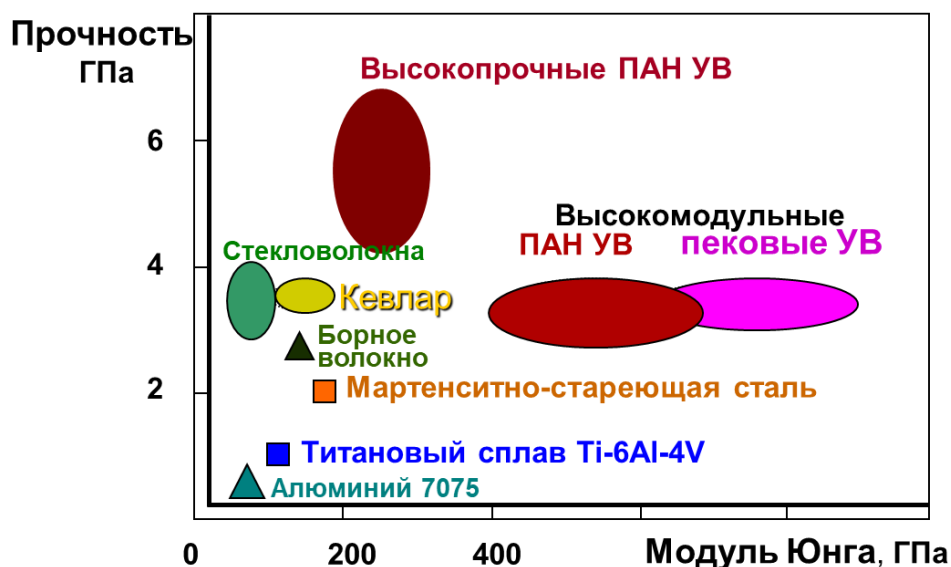


Рис. 1.1. Сравнительные упруго-прочностные характеристики углеродных материалов.

Прядильные растворы для формования полиакрилонитрильных нитей могут быть получены путем растворения готового полимера в растворителе или же непосредственной полимеризацией акрилонитрила в растворителе с одновременным получением прядильного раствора [17-20]. В качестве растворителя наиболее широко используют диметилформамид, диметилсульфоксид, роданид натрия [18, 19, 24-27].

Для понижения температуры стеклования полимера (с 120 до $80-90^{\circ}\text{C}$) применяются двухкомпонентные и трехкомпонентные сополимеры полиакрилонитрила, содержащие молекулярные звенья сомономеров. Наиболее распространенными сомономерами являются метилакрилат, метилметакрилат, винилацетат, итаконовая кислота, винилпиридин, металлилсульфонат. Содержание сомономеров в полимере варьируется в диапазоне 5-15% [18, 19, 21, 28-35]. Показано, что применение метилакрилата обуславливает получение высокопрочного волокна с улучшенными свойствами [32-34].

Способ формования исходной ПАН нити влияет на дальнейшие структурные превращения материала в процессе термообработки [36, 37]. В настоящее время наиболее распространенный способ – метод мокрого формования – выдавливание готового прядильного раствора через фильеры в ванну с осадительным раствором (рис.1.2). Фильерные блоки имеют большое количество отверстий, размер которых варьируется от 50 до 100 мкм в зависимости от назначения волокна. В качестве осадительного применяют раствор используемого растворителя в воде. При контакте с охлажденным осадительным раствором (температура раствора поддерживается в интервале 10-12°C) более нагретой струи прядильного раствора происходит тепло- и массообмен (удаление растворителя из прядильного раствора в осадительный) вследствие чего развивается ее коагуляция и формируется ПАН нить.

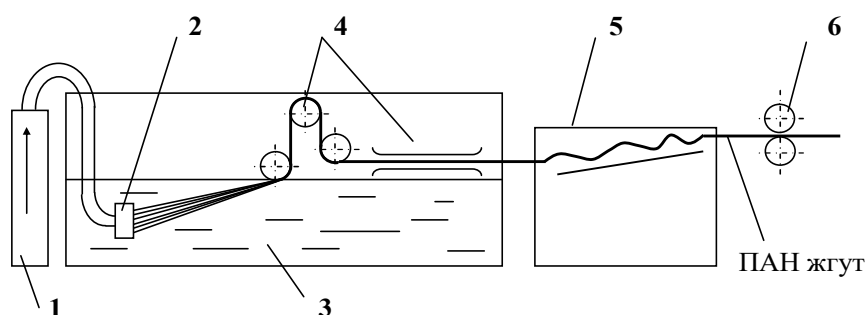


Рис.1.2. Схема прядильно-отделочного агрегата для формования волокна по мокрому способу [19]: 1 – емкость с прядильным раствором, 2 – фильера, 3 – осадительная ванна, 4 – механизм для вытяжки волокна, 5 – промывное корыто, 6 – барабанная сушилка.

В дальнейшем волокно проходит стадию вытяжки для придания дополнительной ориентации молекулярных цепей вдоль оси нити. Действие вытягивающей нагрузки обуславливает повышение степени ориентации макромолекул в волокне (текстурированность материала) [19].

Термостабилизация является одной из определяющих стадий в процессе производства углеродных волокон [38-51] и проводится в температурном интервале 200-300°C в атмосфере воздуха для превращения

термопластичного материала волокна в так называемое «термостабилизированное» состояние.

Высокотемпературная обработка осуществляется в атмосфере инертного газа в интервале температур 1000-3000°C [1-4, 28, 29-59]. Газовая среда азота в основном применяется при температурах ниже 2000°C, в свою очередь аргон при более высоких температурах. Также в работах [3, 28, 29] показано, что повышение количества sp^2 -углерода достигается путем карбонизации термостабилизированного ПАН волокна в атмосфере паров соляной кислоты.

В процессе высокотемпературной обработки наблюдается изменение физико-механических параметров углеродного волокна [58, 60-64], фиксируется повышение прочности и модуля упругости материала. При температурах выше 1500°C прочность волокна начинает уменьшаться, в то время как значение модуля Юнга продолжает увеличиваться (рис.1.3). Данную закономерность применяют для получения высокопрочных углеродных волокон (ТМО ниже 1500°C) или высокомодульных – термообработка выше 2000°C.

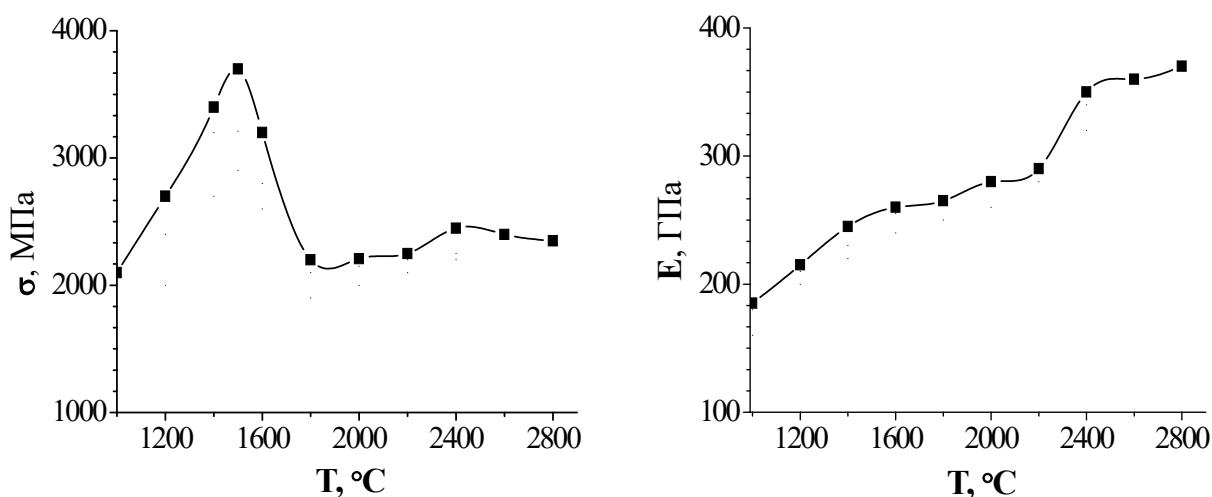


Рис.1.3. Изменение предела прочности (σ) и модуля упругости (E) материала волокна в процессе высокотемпературной обработки [64].

Рассмотрим химические и объемные изменения, протекающие в материале полиакрилонитрильной нити, в процессе низкотемпературной обработки (термостабилизация).

По литературным данным [1, 3, 28, 29, 41, 44, 45, 64-71, 76-78] в процессе низкотемпературной обработки протекают химические реакции циклизации, дегидрогенизации и окисления, преобразующие структуру исходной нити в структуру лестничного полимера (промежуточное стабилизированное состояние). Дегидрогенизация (поглощение кислорода и дальнейшее удаление воды) приводит к образованию двойных углеродных связей (C=C), укрепляющие структуру стабилизированных ПАН волокон.

В процессе циклизации линейная структура полимера ПАН нити преобразуется в ароматическую с образованием гетероциклов, за счет преобразования тройных (C≡N) связей в двойные (C=N) (рис.1.4). Степень зациклизованности молекул ПАН в процессе термостабилизации характеризуется индексом ароматичности материала (AI) ПАН нити [29, 70, 78]. По литературным данным [29, 78] значение индекса ароматичности оптимально стабилизированной нити составляет ~50-60%.

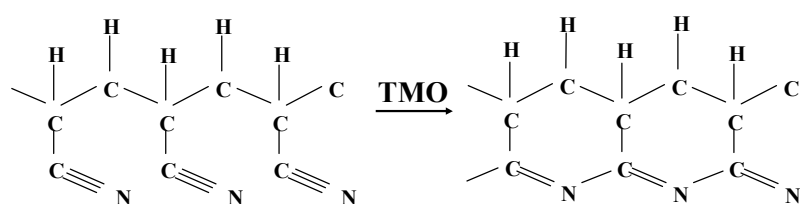


Рис.1.4. Схема циклизации молекул полиакрилонитрила в процессе термостабилизации [3].

Кислород участвует в реакциях сшивания молекулярных цепочек и удалении гетероатомов. Отмечено, что в присутствии кислорода происходит смещение экзоэффекта реакции циклизации для гомополимера ПАН в сторону больших температур на $\sim 30^\circ\text{C}$ (рис.1.5). В то время как для сополимера ПАН наблюдается увеличение интенсивности и ширины

максимума экзоэффекта [9, 71-78]. На положение максимума экзоэффекта и его ширину также влияет предварительная обработка в инертной атмосфере. В работе [72-75] показано, что предварительная обработка в атмосфере азота приводит к снижению влияния экзоэффекта на структуру термостабилизированного ПАН волокна. Согласно литературным данным [3, 8, 20, 63, 64, 69] оптимальное содержание кислорода в материале термостабилизированного волокна составляет 8-12%.

В работе [9] проведена оценка энергии активации химических реакций. Так для гомополимера ПАН, термообработанного в атмосфере воздуха и азота, энергия активации реакции циклизации равна 33,8 и 30,1 ккал/моль соответственно. Значение энергии для сополимера ПАН составляет 26,6 и 25,5 ккал/моль. Авторами [71, 79] получено значение энергии активации циклизации 100-145 кДж/моль. В свою очередь энергия активации процесса окисления составляет 35-55 ккал/моль, при этом экзотермический эффект реакции окисления особенно велик при смене атмосферы ТМО от азота к кислороду [9].

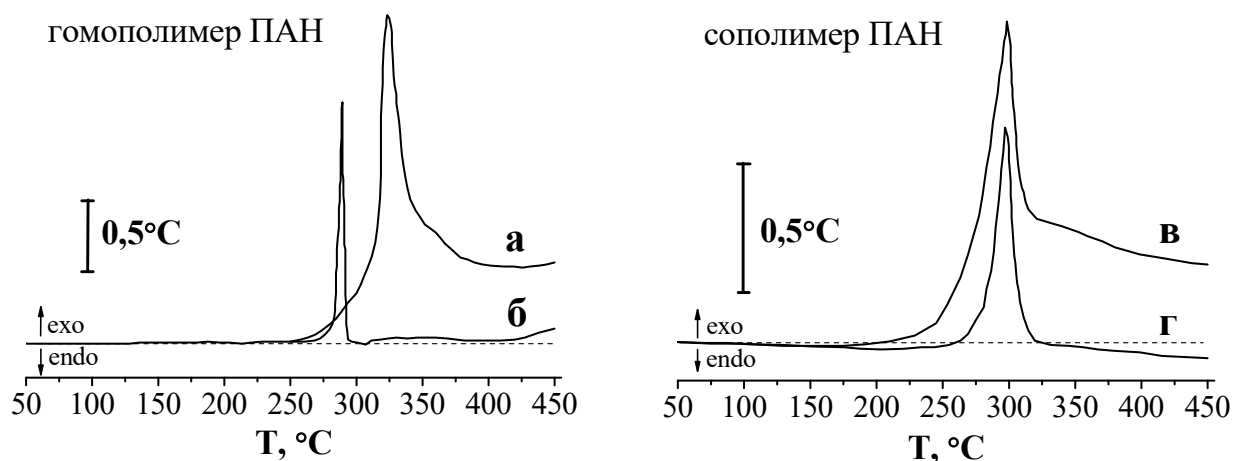


Рис.1.5. Кривые ДТА гомополимера и сополимера (5 вес.% метилакрилата) ПАН, термообработанных в атмосфере воздуха (а, в) и азота (б, г) [9].

При резком повышении температуры термостабилизации ПАН нити наблюдается формирование структуры «ядро-оболочка» [54, 74, 80]. По мнению авторов, данный процесс происходит в результате неравномерной диффузии кислорода, наличия градиента концентрации кислорода от периферии к центру волокна. Однородное распределение кислорода (гомогенная по сечению структура волокна) возможно при длительной низкотемпературной обработке.

Вместе с тем в работах [81, 82] показано, что при предварительном облучении исходной ПАН нити возможно уменьшение теплового эффекта, протекающего в процессе циклизации ПАН нити. В результате наблюдается сокращение продолжительности термостабилизации нити и получение однородного по сечению волокна. Отрицательное влияние теплового эффекта на структурные превращения нити также достигается за счет проведения термостабилизации в несколько этапов [83, 84]: предварительная термообработка при температурах ниже температуры инициации реакции циклизации ПАН.

Существенное воздействие на циклизацию оказывает и кристалличность материала [70, 85]. В работе [70] показано, что реакции циклизации инициируются в материале с меньшей кристалличностью. Повышение кристалличности материала приводит к формированию неоднородной структуры по типу «ядро-оболочка» в поперечном сечении, наблюдается пустотелый канал в центре волокна.

Протекающие химические преобразования материала нити на стадии термостабилизации обуславливают объемные изменения ПАН волокна: уменьшение длины и диаметра нити, а также изменение массы материала [14, 29, 38]. Изменения линейных размеров полиакрилонитрильной нити, наблюдаемые на стадии термостабилизации, зависят от исходного сырья (содержание сомономеров), а также от продолжительности ТМО, скорости нагрева, вытяжки и т.д. [47, 63, 79, 86-93].

В процессе термостабилизации протекает физическая (первичная) и химическая (вторичная) усадка нити [2, 79, 92, 93]. Физическая усадка наблюдается в температурном интервале 40-180°C и не зависит от температуры и газовой среды [79]. В свою очередь химическая усадка связана с циклизацией нитрильных групп и наблюдается при температурах 180-230°C. Согласно работам [79, 86, 91] на конечные свойства углеродного волокна влияют как физическая, так и химическая усадка. Активная физическая усадка [64, 79] приводит к уменьшению предпочтительной ориентации макромолекул ПАН вдоль оси волокна, поэтому для получения УВ с высокими прочностными свойствами необходимо до минимума сократить физическую с одновременным увеличением химической усадки.

В результате протекания реакций дегидрогенизации, циклизации и окисления на стадии термостабилизации наблюдается изменение химического состава материала, выделение летучих побочных продуктов. Основными летучими продуктами являются H_2O , CO_2 и HCN (рис.1.6).

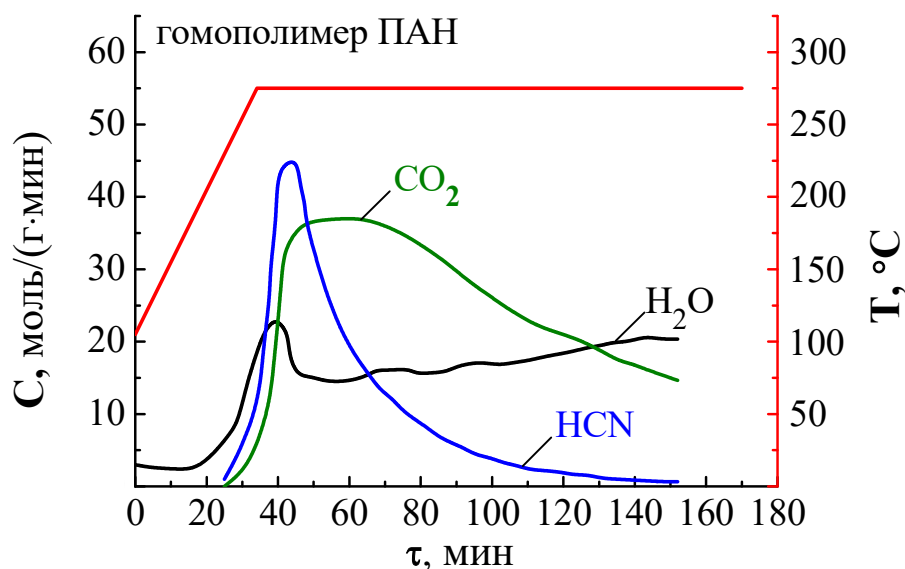


Рис.1.6. Выделение летучих веществ в процессе термостабилизации материала полиакрилонитрильной нити [64].

1.2. Изменение тонкой структуры полиакрилонитрильной нити в процессе низкотемпературной обработки

Рассмотрим структурные превращения материала прекурсора углеродсодержащего материала (ПАН нить) в процессе термостабилизации.

Структура исходной ПАН нити представляет собой фибриллярную морфологию [2, 96-98]. Фибриллярная структура формируется в процессе формования нити из прядильного раствора, дополнительное вытягивающее воздействие приводит к ориентации фибрилл вдоль оси волокна. Каждая фибрилла диаметром от 100 до 1000 Å на молекулярном уровне представляет собой совокупность спиралеобразных макромолекул C_3H_3N , предпочтительно вытянутых вдоль оси волокна (рис.1.7), образующих своего рода цилиндр диаметром 6 Å [97]. В пределах каждого цилиндра наблюдается различная ориентировка нитрильных ($-CN$) групп макромолекулы полиакрилонитрила относительно оси фибриллы. Между нитрильными группами соседних макромолекул действуют как силы отталкивания, так и притяжения. При образовании дипольных связей между нитрильными группами смежных макромолекул образуются упорядоченные области (фаза). Размеры упорядоченной фазы составляют порядка 8-10 нм. Такого рода образования можно представить на надмолекулярном уровне как совокупность (стопку) цилиндров. Помимо упорядоченных областей в пределах фибрилл формируются и разупорядоченные, так называемая аморфная фаза, размерами ~ 4 Å. Неупорядоченные области (аморфные) не гомогенны по своей структуре и характеризуются различной степенью ориентации и конфигурацией макромолекул. Данные области представляют собой петлеобразные молекулы, концы макромолекул, пустоты, дефекты и т.п. За счет смещения между цилиндрами соседних упорядоченных областей наблюдается слоистая текстура, т.е. каждый слой представляет собой стопку цилиндров, при этом слои, соединенные аморфными областями, смещены относительно друг друга.

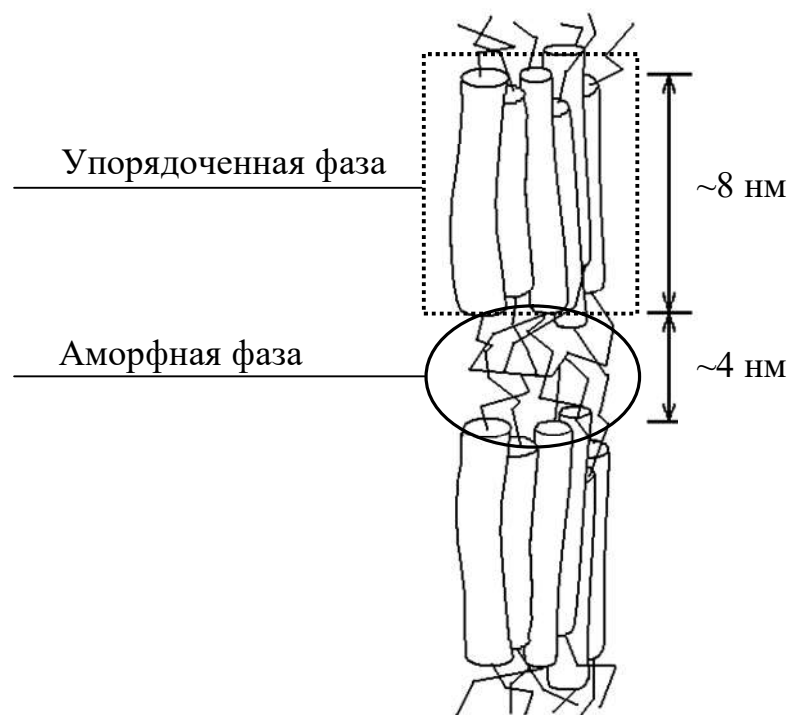


Рис.1.7. Надмолекулярная модель структуры полиакрилонитрильной нити [2, 97].

Атомы углерода в пределах кристаллических областей регулярно упорядочены. В литературе имеются мнения о ромбоэдрической ($a = 2,148$ нм, $b = 1,155$ нм, $c = 0,710$ нм) и гексагональной структуре элементарной ячейки полиакрилонитрила [2].

Методами рентгеновской дифракции зафиксированы характерные для кристаллической структуры полиакрилонитрила максимумы при значениях $2\theta \sim 17$ и ~ 29 градусов, соответствующие дифракции от семейства плоскостей (010) и (300) (PDF № 00-048-2119). Одновременно присутствует широкий дифракционный максимум в области $2\theta \sim 26^\circ$, обусловленный, по мнению авторов [42, 97-101], рассеянием излучения так называемой нанодисперсной фазой, межплоскостное расстояние которой достаточно близко к структуре турбостратного углерода и составляет $\sim 0,340$ нм (рис.1.8). Размеры областей когерентного рассеяния, вычисленные по ширине дифракционного

максимума 010, не превышают $\sim 15,0$ нм. В то время как размеры аморфной фазы значительно меньше и составляют $\sim 1,0-2,0$ нм.

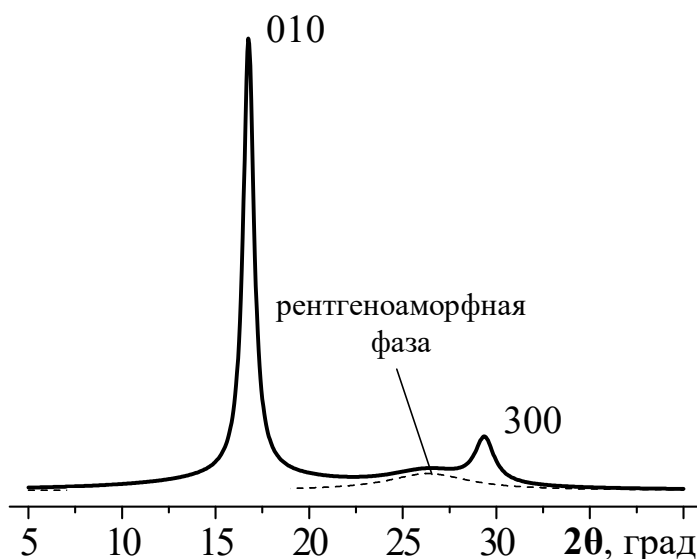


Рис.1.8. Рентгенограмма полиакрилонитрильной нити, сформованной с применением диметилсульфоксида [102].

По мнению авторов [43] структурные преобразования на начальных этапах термостабилизации протекают в аморфной (разупорядоченной) фазе. По мере повышения температуры или продолжительности термообработки преобразования начинают развиваться и в кристаллических областях.

Рассмотрим последовательность структурных преобразований материала полиакрилонитрильной нити, протекающих в процессе термостабилизации, на основе рентгеноструктурных данных.

Согласно литературным данным [53-55, 63, 70, 94, 102-108] в процессе термообработки наблюдается смещение характерного для полиакрилонитрила дифракционного максимума при значении брэгговского угла $\sim 16,8$ градусов в сторону меньших углов дифракции (рис.1.9). Одновременно увеличивается интенсивность данного максимума и уменьшается интегральная ширина. Дальнейшая термообработка обуславливает постепенное уменьшение интенсивности максимума (010), при этом наблюдается увеличение его интегральной ширины.

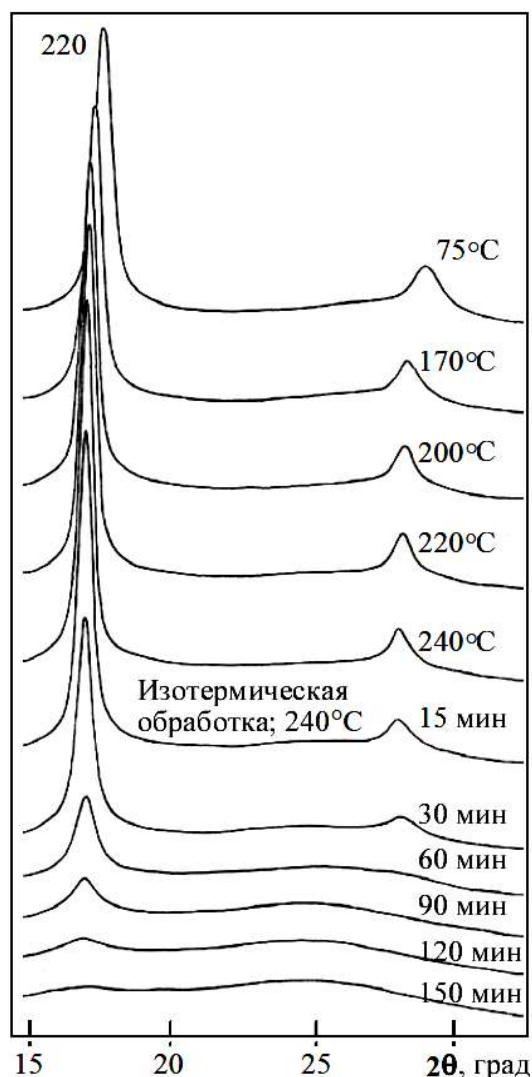


Рис.1.9. Фрагменты рентгенограмм в процессе температурных *in situ* исследований структурных преобразований материала ПАН нити, сформированной с применением диметилсульфоксида [104, 105].

Анализ экспериментальных результатов указывает на то, что на начальных этапах термостабилизации увеличивается количество и средние размеры областей когерентного рассеивания (010). Возможно, это связано с кристаллизацией разупорядоченных областей материала нити.

Продолжение термообработки обуславливает развитие структурных преобразований, что приводит к уменьшению интенсивности максимума $2\theta \sim 16,8$ градусов (уменьшение количества ОКР). По-видимому, наблюдается деструкция исходного кристаллического полиакрилонитрила. Одновременно появляется широкий дифракционный максимум вблизи углов дифракции $2\theta \sim 25,0$ градусов, обусловленный рассеянием нанодисперсной фазой. По завершению термостабилизации нити дифракционный максимум $2\theta \sim 16,8$ градусов практически не наблюдается. На рентгенограмме

термостабилизированного волокна фиксируется максимум при значении брегговского угла $\sim 25,0$ градусов.

Особенностью фазовых превращений полиакрилонитрильной нити на стадии термостабилизации является возможность появления промежуточных фаз в виду сложности процессов, протекающих при температурной обработке [49, 50, 55, 106, 109, 110].

В работе [55] показано, что наряду с дифракционными максимумами $2\theta \sim 17$ и ~ 26 градусов наблюдается максимум вблизи 13 градусов (рис.1.10 «а»). Повышение температуры обработки обуславливает схожее изменение интенсивностей максимумов вблизи ~ 17 и ~ 26 градусов, описанное выше. При этом происходит увеличение интенсивности максимума $2\theta \sim 13$ градусов.

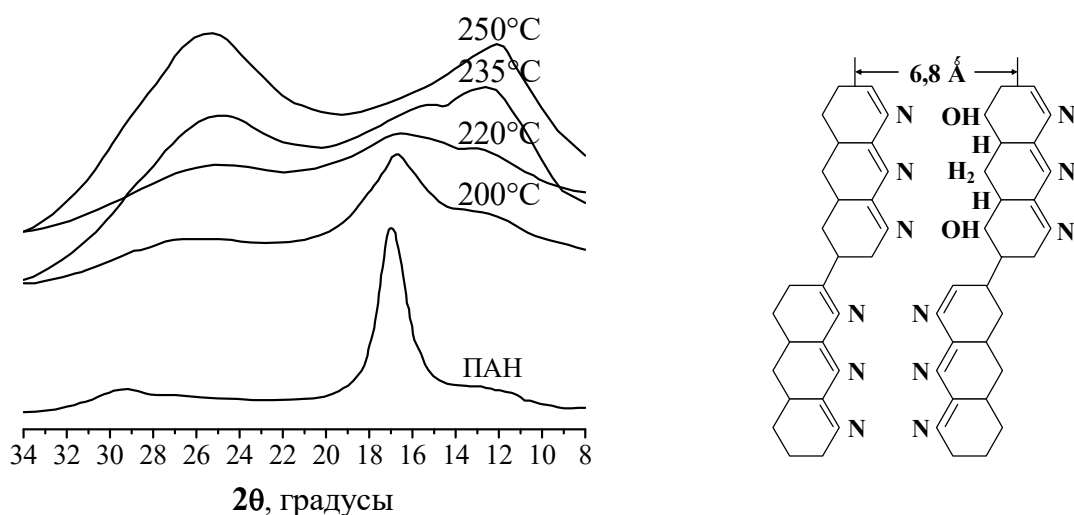


Рис.1.10. Фрагмент рентгенограммы волокна Куртель, термообработанного в атмосфере воздуха при температурах 200, 220, 235 и 250°C (а) [55] и структура термообработанного ПАН волокна [49].

По мнению авторов, появление нового дифракционного максимума при $2\theta \sim 13$ градуса связано с отражением первого порядка (001), наряду с наблюдаемым максимумом (002) при $2\theta \sim 25,5$ градусов. Однако в предположении гексагональной структуры ПАН наличие отражений (00ℓ) невозможно при нечетных значениях ℓ. Согласно [49], в процессе термостабилизации молекулярные цепи, испытывающие циклизацию, могут

образовывать пакеты структурных единиц, расположенные друг относительно друга на расстоянии $6,8 \text{ \AA}$ (рис.1.10 «б»).

Появление нового дифракционного максимума на рентгенограмме зафиксировано и в работе [50]. На рис.1.11 представлены рентгенограммы исходной ПАН нити (итаконвая кислота) и термостабилизированных в течение 40 и 60 минут с пошаговым нагревом в диапазоне от 190 до 270-290°C. В процессе термостабилизации появляется максимум при $2\theta \sim 23$ градуса, с одновременным уменьшением интенсивности максимумов $2\theta \sim 17$ и 29 градусов. Повышение температуры ТМО обуславливает полное исчезновение данных максимумов, при этом все еще наблюдается дифракционный максимум $2\theta \sim 23$ градуса.

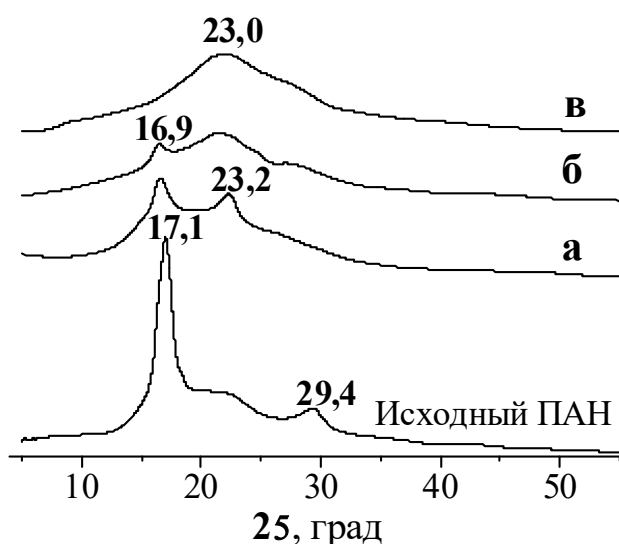


Рис.1.11. Рентгенограммы исходного ПАН и термостабилизированных волокон в атмосфере воздуха при режимах: а) 40 минут, 190-270°C; б) 60 минут, 190-270°C; в) 60 минут, 190-290°C [50].

Авторами [50, 106] с помощью метода трансмиссионной электронной микроскопии высокого разрешения показано, что зародыши новой фазы образуются и в дальнейшем увеличиваются в размерах на кристаллитах исходного материала (рис.1.12). При этом в объеме материала можно выделить участки, испытавшие структурные преобразования, а также переходные области, трансформирующиеся в новую структуру.

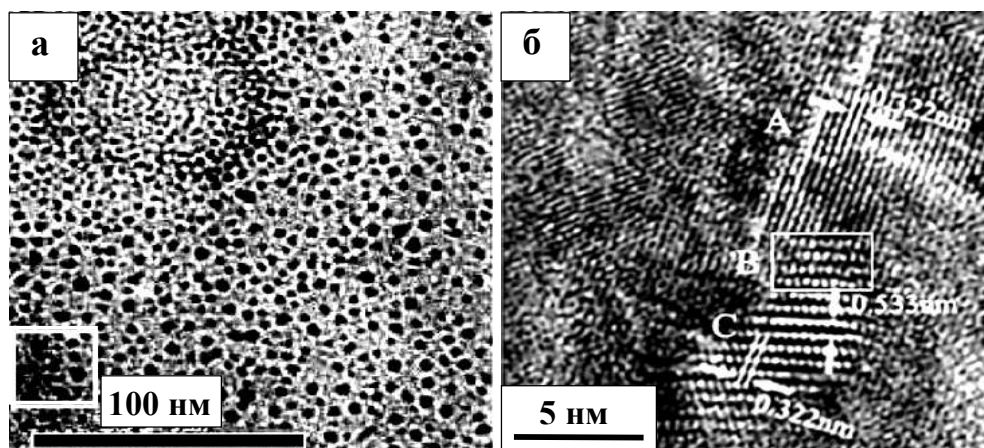


Рис.1.12. Микрофотография (а) термостабилизированного в течение 40 минут при 190-270°C волокна, полученная с помощью электронной микроскопии высокого разрешения (200 кВ). Увеличенной изображением (б), выделенного участка на рис.(а) [50].

Исследования особенностей структурных преобразований, протекающих в разупорядоченных областях (микропоры, микропустоты) ПАН нити, проводились с помощью метода малоуглового рентгеновского рассеяния [97, 111-114]. На рис.1.13 представлены типичные кривые малоуглового рассеяния сополимера ПАН (6 вес.% метилакрилата + 1 вес.% итаконовой кислоты) и термостабилизированных волокон при 220°C. В процессе термообработки появляется максимум при $2\theta = 60'$. Дальнейшее продолжение термообработки обуславливает уменьшение интенсивности максимума и смещение его центра тяжести в область малых углов.

Авторами [112] исследована конфигурация микропустот (микропор) в полиакрилонитриле и их трансформация в процессе термообработки. Согласно проведенным исследованиям микропустоты имеют продолговатую форму и ориентированы предпочтительно вдоль оси нити. Содержание микропустот в исходном волокне не превышает 1 об.%, длина пор находится в диапазоне 30-40 нм, а диаметр 2-3 нм. В процессе термообработки содержание микропустот увеличивается до 20 об.%, при этом длина и диаметр составляет 40 и 0,5 нм соответственно.

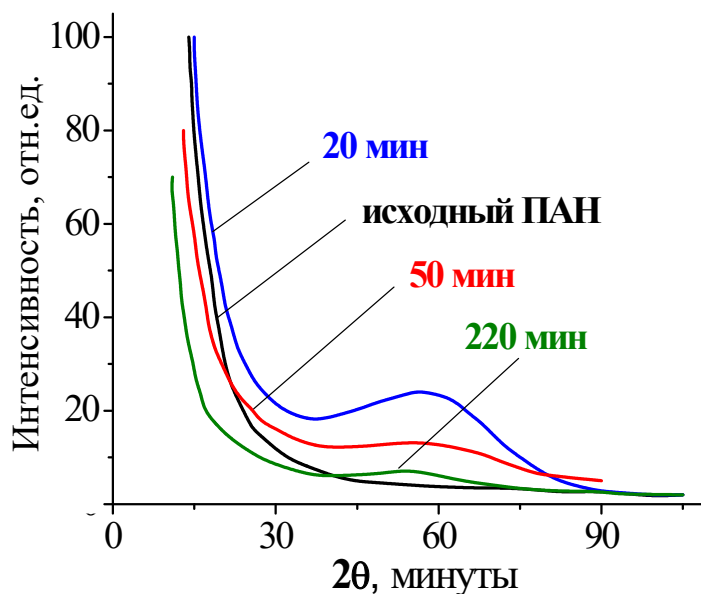


Рис.1.13. Кривые малоуглового рентгеновского рассеяния исходного и термостабилизированных волокон. Продолжительность термообработки 20, 50 и 220 минут при 220°C [97].

Углеродные волокна являются высокотекстурированным материалом [5-7, 90, 115]. Согласно экспериментальным данным ориентация пакетов упорядоченных слоев относительно оси УВ влияет на модуль упругости (от 5 до 900 ГПа), удельное сопротивление ($10^{-1-3} - 10^{-4}$ Ом/см²) и в определенных пределах увеличивает их прочность. Наблюдается наследственность текстуры конечных углеродных волокон от исходной нити [7, 115]. Текстура волокон на основе ПАНа высока во всем интервале температур и определяется сохранением ориентации исходного волокна в процессе окислительной термостабилизации. Рассмотрено влияние газовой среды на изменение текстуры материала в процессе термостабилизации (табл.1.1) [7].

Термообработка в атмосфере аргона приводит к быстрому нарушению ориентации исходного волокна при нагревании выше температуры стеклования. На воздухе из-за образования сшивок между молекулами ПАНа ориентация сохраняется значительно лучше, пока не разрушается исходная структура и не образуются зародыши лестничного полимера. Проведение обработки волокна в изометрических условиях уменьшает разориентацию в

аргоне и сохраняет исходную ориентацию до образования лестничного полимера при нагреве на воздухе, но и при переходе в структуру лестничного полимера потеря ориентации меньше.

Таблица 1.1

Изменение показателя текстуры (F) волокон на основе ПАН в процессе термостабилизации [7]

Температура термообработки, °C	Гомополимер ПАН, $F = 14^\circ$				Сополимер ПАН, $F = 11^\circ$	
	А		В		А	В
	аргон	воздух	аргон	воздух	воздух	воздух
200	-	18,0	-	17,0	20,0	14,0
220	21,0	17,5	16	13,5	18,0	13,0
230	20,5	-	15	12,0	21,0	12,0
240	31,0	-	28	15,0	31,0	12,5
250	30,0	24,0	25	16,0	31,0	16,0
260	-	28,5	-	-	-	-

Таким образом, из приведенного обзора литературы следует, что термостабилизация ПАН волокна является одной из важнейших стадий в формировании структуры высококачественных углеродных волокон. Фазовый переход при такой низкотемпературной (200-300°C) обработке сложен, сопровождается протеканием ряда химических реакций, в результате в объеме исходного полиакрилонитрила формируется новая структура термостабилизированного волокна. Процесс контролируется не только химической стадией, но и образованием термодинамически устойчивых кластеров новой фазы. Как следует из приведенного обзора литературы, при исследовании закономерностей преобразования структуры ПАН в структуру термостабилизированного волокна установлены лишь общие закономерности процесса. Однако остается не ясным, из каких микропроцессов складывается макроскопический процесс формирования структуры термостабилизированного волокна, влияющей на дальнейшее структурообразование конечного углеродного волокна.

1.3. Закономерности структурных превращений графитируемых углеродных материалов в процессе термомеханической обработки

Графитированные материалы, углеродные волокна и углерод-углеродные композиты широко применяются в передовых областях, обеспечивающих технический прогресс. Физико-механические свойства этих материалов во многом определяются кристаллической структурой, формирующейся в процессе получения.

Углеродные волокна (УВ) относятся к так называемым трудно графитируемым материалам. УВ, изготовленные на основе полиакрилонитрильных (ПАН) нитей, по сравнению с вискозными и пековыми, занимают доминирующее положение на рынке [1166-1188]. Высокая прочность, термическая и химическая стойкость, высокий модуль упругости в сочетании с низкой плотностью обуславливают широкое их применение в качестве армирующего материала в высокоэффективных углерод-полимерных и углерод-углеродных композитах. Характеристики углеродных волокон определяются условиями термомеханической обработки исходной ПАН нити на стадии термостабилизации и высокотемпературной обработки. При температуре от ~ 220 до $\sim 270^\circ\text{C}$ в объеме полимерной матрицы развивается формирование структуры термостабилизированного волокна [50, 102, 1199-1211]. В процессе дальнейшей перекристаллизации материала термостабилизированной нити в инертной среде при высокой ($1500-3000^\circ\text{C}$) температуре формируется конечная структура, определяющая свойства УВ. Значительное число работ посвящено исследованию взаимосвязи режимов термомеханической обработки и структурных характеристик (средних размеров областей когерентного рассеяния, межслоевого расстояния d_{002} и параметров текстуры), а также структуры и упруго-прочностных свойств волокна [3, 4, 37, 120, 121, 1244-1344]. Так, авторами [125] приведены данные по взаимосвязи плотности углеродного волокна и прочности, модуля упругости, параметра текстуры и средних размеров ОКР L_{002} . В [126,127] рассмотрено изменение d_{002} , размеров L_{002} и

L_{110} , упруго-прочностных свойств и параметра текстуры от температуры обработки в интервале от 1800 до 3000°C, а также влияние вытягивающей нагрузки на изменение d_{002} , L_{002} и L_{110} при 2400°C. В работе [131] рассмотрено влияние воздействия лазерного облучения на материал волокна в процессе графитации на структуру и свойства конечного УВ.

Для активирования массопереноса при более низких температурах перекристаллизацию углеродного материала можно проводить в присутствии добавки бора [139-141]. В результате такой обработки при температурах до 2800°C удастся получить углеродное волокно, обладающее достаточно высоким модулем упругости.

Структурные превращения в процессе высокотемпературной обработки (до 3000°C) хорошо графитируемых углеродных материалов - изотропных и анизотропных пековых и нефтяных коксов - рассмотрены в большом количестве работ [142-183]. В процессе графитации происходит структурный переход неграфитовых углеродных материалов в состояние с более высокой кристаллографической упорядоченностью, повышается тепло- и электропроводность, химическая инертность, анизотропия свойств. В зависимости от температуры обработки существует гомогенный и гетерогенный механизм формирования структуры графита. На первой стадии гомогенной графитации (до 1700°C) наблюдается двумерное упорядочение вещества путем деструкции нерегулярной периферийной части гексагональных решеток и их взаимное сшивание. Размеры решеток достигают 20 нм. Повышение температуры обработки до 2000-2200°C приводит к дальнейшему росту кристаллических решеток, повышается степень двумерной упорядоченности и увеличивается число слоев в пакетах. На данном этапе идет активное удаление атомов, находящиеся между слоями. При температурах выше 2200°C замедляется линейный рост слоев, уменьшается межслоевое расстояние до 3,44-3,425 Å.

В процессе гетерогенной графитации наблюдается образование углеродных сеток путем испарения и конденсации атомов углерода. По мере

повышения температуры обработки происходит перестройка сформированных углеродных сеток. Такой процесс графитации реализуется при разложении карбидов и кристаллизации углерода из насыщенных углеродом растворов металлов.

На процесс графитации углеродных материалов влияют такие факторы как газовая среда, наличие примесей, давление. Показано, что при увеличении давления возрастает эффективность графитации [41, 145, 157-159]. При этом отмечено, что повышенное давление оказывает стимулирующий эффект графитации и для плохо графитируемых материалов. В процессе низкотемпературной обработки углей (ниже 500°C) под давлением увеличивается концентрация продуктов деструкции исходных макромолекул в углеродном материале, тем самым повышается пластичность. Дальнейшая высокотемпературная обработка приводит к более активной графитации материала. В тоже время, данный эффект наблюдается при высоких скоростях нагрева в процессе низкотемпературной обработки углей, что связано с увеличением выхода продуктов деструкции, стимулирующие гетерогенную графитацию.

Рассмотрено влияние вакуума на процесс графитации различных углеродных материалов. Показано, что переход углерода в равновесное состояние замедляется в вакууме [41, 145].

Исследовано влияние примесей на процесс перехода углеродсодержащих материалов в графит [145-147, 160, 181,183]. В работах [145,160] рассмотрено влияние водорода в структуре антроцитов на фазовый переход в углеродный материал-графит. Увеличение количества водорода и других летучих компонент в метаморфизованных антрацитах обуславливают активную графитацию материала. Отмечено, что при содержании водорода в каменноугольном коксе менее 2% углеродный материал становится плохо графитируемым. Также отмечено, что малое содержание водорода (до 0,2%) сохраняется в коксах до графитации и могут способствовать переходу углерода в равновесное состояние. Вспучивание пекового игольчатого кокса

удалось подавить как пропиткой борной кислотой, так и добавлением оксида железа [161].

Рассмотрены структурные превращения малосернистых (менее 0,5 масс.% серы) и высокосернистых коксов в процессе высокотемпературной обработки [162-167,181]. Отмечено, что для малосернистых коксов характерна гомогенная графитация. В то время как в случае повышенного содержания серы (1 масс.%) графитация развивается гетерогенно, при этом начало формирования кристаллов графита совпадает с температурным интервалом десульфуризации. механизм влияния серы на процесс перехода углерода в графит обсуждался в ряде работ. Отмечено существенное (в 2,5-4 раза) уменьшении энергии активации графитации в интервале температур удаления серы.

Для диагностики изменения структурных параметров углеродных материалов на различных этапах получения, изучения влияния специальных добавок, широко применяют методы рентгеноструктурного анализа, которые позволяют определять степень графитации, дисперсный и фазовый состав, параметры текстуры [126, 140, 153, 168, 169, 172-174, 184-190, 274]. В частности, по данным рентгеноструктурных исследований (например, в [126, 140, 174, 187]) сделан вывод о достаточно плавном уменьшении межслоевого расстояния и увеличении средних размеров областей когерентного рассеяния (ОКР) при повышении температуры графитации (рис.1.14).

Вместе с тем в ряде исследований наблюдали ступенчатое изменение межплоскостного расстояния в процессе термообработки, рис.1.15. В [179, 186,197] сделано предположение о том, что в углеродных материалах могут формироваться метастабильные состояния, отличающиеся значением d_{002} . На основании литературных данных сделано предположение о существовании 5 таких метастабильных состояний, которым соответствуют значения $d_{002} = 3,36, 3,37, 3,40, 3,425$ и $3,44 \text{ \AA}$. В более поздних работах [192-196] приведены данные по исследованию структурных превращений трудно графитируемого углеродного материала (предварительно карбонизованного волокна) при

температурах от 1400 до 2800°C. Исследования проведены с применением широкоугольной рентгеновской дифракции, рамановской спектроскопии и электронной микроскопии. Авторы работы полагают, что структурные преобразований протекают в четыре стадии, которым соответствуют метастабильные состояния с межплоскостными расстояниями d_{002} , равных $\sim 3,45$ и $\sim 3,42$ Å, рис. 1.16.

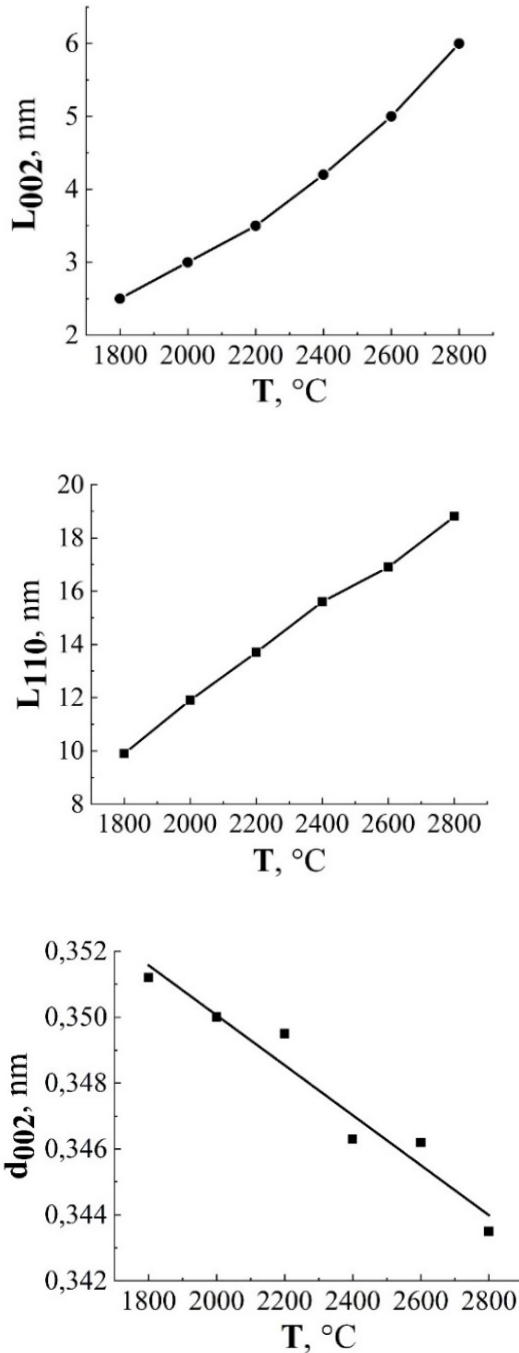


Рис.1.14. Изменение средних значений размеров ОКР и межплоскостных расстояний углеродных волокон в процессе высокотемпературной обработки [126].

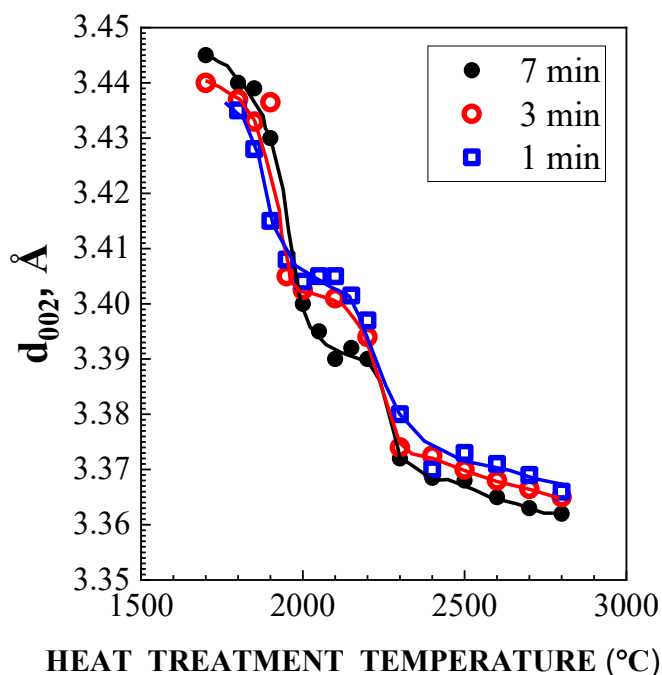


Рис.1.15. Изменение межплоскостного расстояния углеродных материалов в процессе высокотемпературной обработки [186].

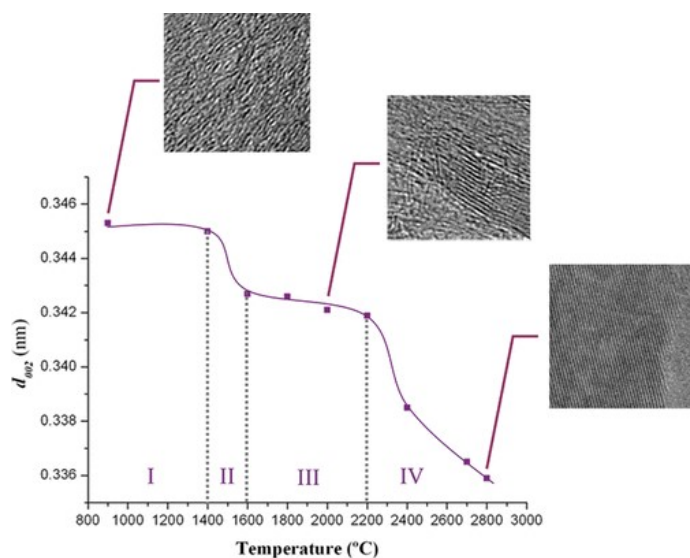


Рис.1.16. Изменение значений межплоскостных расстояний материала углеродного волокна в процессе высокотемпературной обработки [197].

При исследовании обратного перехода графита в высокодисперсное состояние в процессе механического диспергирования или облучения нейтронами [186, 191, 198-210] также отмечается ступенчатое изменение d_{002} , рис.1.17. По данным, приведенным в [191,203], таким метастабильным состояниям в этом случае соответствуют значения $d_{002} \sim 3,38, 3,40, 3,425, 3,44$ и $3,55/3,68 \text{ \AA}$. Увеличение продолжительности диспергирования графита

обуславливает формирование метастабильных состояний, соответствующих увеличивающимся значениям d_{002} , углеродный материал становится гетерогенным по фазовому составу. В результате на рентгенограммах таких образцов появляется асимметрия профилей дифракционных максимумов (002) и (004).

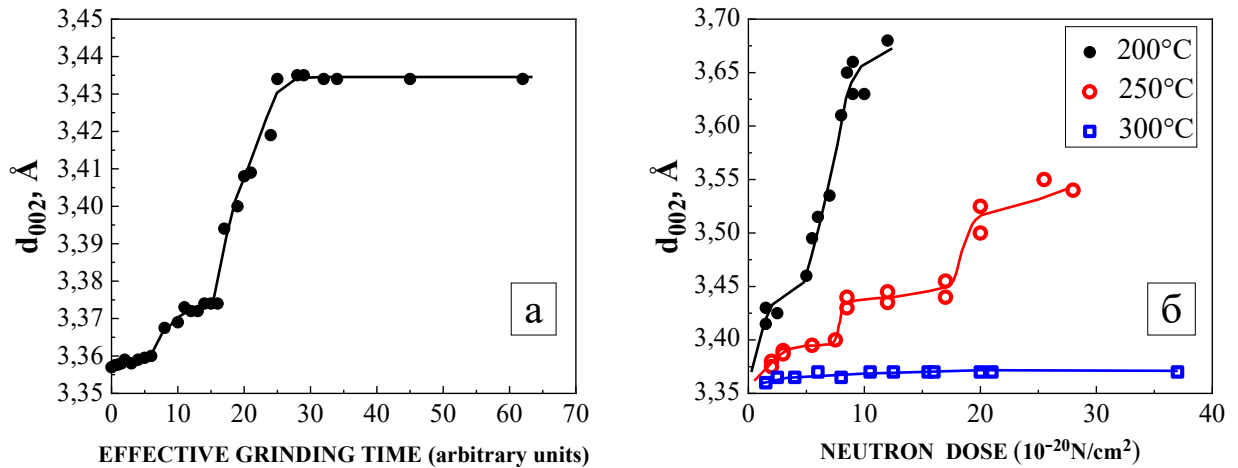


Рис.1.17. Зависимость межплоскостного расстояния графита от продолжительности механического размола (а) и от дозы нейтронного облучения (б) [186].

Значительное число работ посвящено исследованию структурных превращений, происходящих в базисной плоскости углеродных материалов, с помощью спектроскопии комбинационного рассеяния (КР) [211-224]. Показана возможность оценки однородности углеродных материалов, степени разупорядоченности и средних размеров областей когерентного рассеяния в базисных плоскостях. На различных этапах получения углеродных материалов на спектре рассеяния наблюдаются изменения интенсивности двух спектральных максимумов, характерных углероду в sp^2 гибридизации. Линия КР вблизи ~ 1570 cm^{-1} соответствует G-связи («graphite»), характерной для колебаний двойных связей атомов углерода в таких структурах как кольца, цепочки (рис.1.18). В свою очередь

спектральная линия вблизи 1350 см^{-1} именуется как D-связь («defects», «disorder»), отвечающая за правила отбора для менее упорядоченных областей, различных дефектов. Отношение интенсивностей данных спектральных линий I_D/I_G характеризует степень разупорядоченности углеродного материала. Изменение величины I_D/I_G свидетельствует о протекающих структурных превращениях в материале.

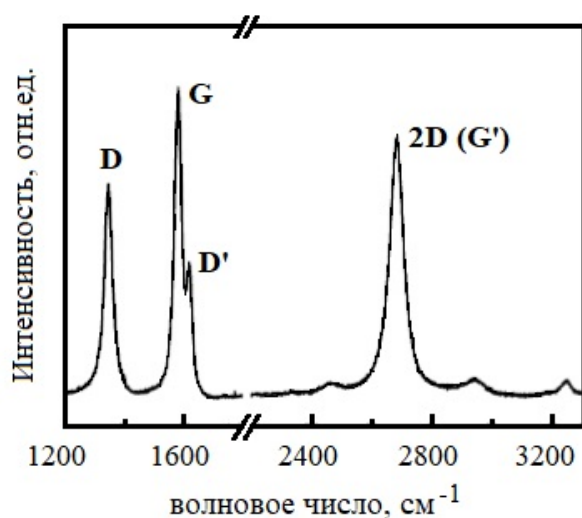


Рис.1.18. Характерный спектр комбинационного рассеяния углеродных материалов.

В работе [218] предложены критерии классификации углеродных материалов с точки зрения анализа параметров линий КР, и возможность применения соотношения Кенинга для оценки размеров кристаллитов в базисных плоскостях (L_a). Показано, что средние размеры ОКР, вычисленные по данным КР спектроскопии, не сопоставимы с таковыми, полученными из рентгеноструктурных исследований. Поэтому применение формулы Кенинга не позволяет оценить количественную сторону размеров, а дает качественную картину изменения значений L_a при сравнении нескольких образцов. Однако в работе [209] отмечается четкое сопоставление значений L_a , вычисленных по данным рентгеновской дифрактометрии и спектроскопии КР, в процессе диспергирования углеродных волокон. Авторами [212,213] предложена формула, связывающая степень разупорядоченности, рассчитанную из I_D/I_G , с размерами ОКР в

базисных плоскостях, зависящую от длины волны возбуждающего лазера. В работе [215,216] также рассматривается возможность вычисления средних размеров L_a через полуширину линии в спектре КР в области $\sim 1580 \text{ см}^{-1}$.

Так в процессе высокотемпературной обработки углеродных материалов наблюдается уменьшение величины I_D/I_G , что указывает на рост концентрации sp^2 -углерода. Одновременно на спектрах КР появляется линия второго порядка 2D в области $\sim 2700 \text{ см}^{-1}$ (в [212] линия обозначается как G'). Повышение температуры или продолжительности графитации приводит к увеличению интенсивности и уменьшению полуширины данной линии. Отмечается появление линии D' ($\sim 1620 \text{ см}^{-1}$), наблюдаемая как плечо на линии G, которую связывают с дефектами решетки графита. Наличие линии D* в интервале $1000\text{-}1100 \text{ см}^{-1}$ согласно работам [217] определяется содержанием кислорода, кислородсодержащих групп в материале.

Высокоэнергетический размол углеродных материалов приводит к увеличению значения I_D/I_G , происходит разупорядочение, разориентация связей. Одновременно наблюдается и смещение D связи в область наименьших значений длин волн.

Таким образом, по литературным данным процесс графитации углеродных материалов и обратного перехода графита в неравновесное состояние изучен достаточно полно взаимодополняющими методами. Рассмотрено влияние режимов термообработки, газовой среды, наличие примесей на структурные превращения углеродсодержащих материалов в процессе высокотемпературной обработки, а также в процессе механического диспергирования графитов и углеродных волокон. Но в тоже время остается неясным вопрос последовательности структурных превращений углеродных материалов в процессе термомеханического воздействия.

1.4. Рентгеноструктурные исследования изменения структуры углеродсодержащих материалов

Разделение профилей линий спектров взаимодействия излучения с веществом широко используется как в ИК-спектроскопии, так и в спектроскопии комбинационного рассеяния [201, 212, 214, 224, 225]. Отмечается применение разделения профилей и в рентгеновской дифракции [109, 173, 184, 185, 191, 203, 208, 211, 226-237].

С помощью метода деления на компоненты профиля рентгеновского рассеяния авторами [238-245,248] проводится оценка кристалличности полимерных материалов и органических пленок, а также аморфных углеродсодержащих материалов. Полная рентгеновская картина формируется рассеянием как кристаллической составляющей, так и рентгеноаморфной. В качестве аппроксимирующей функции в работе предложена функция Гаусса. Дисперсные компоненты, соответствующие диффузным гало, определяют вклад аморфной составляющей. По соотношению площадей под кривыми рассеяния от упорядоченной и аморфной компонент вычисляется кристалличность материала.

В работе [109] проведено разделение профилей характерных максимумов исходной ПАН нити и термостабилизированных волокон для исследования фазового состава конечных углеродных волокон на основе ПАН и мезофазовых пеков. По мнению авторов, конечное углеродное волокно должно наследовать в той или иной степени признаки исходных ПАН волокон при их термической обработке, и этот факт должен проявляться на результатах рентгеноструктурных исследований. Проведено исследование фазового состава углеродных волокон на основе ПАН на различных стадиях термообработки с помощью метода разделения сложных дифракционных профилей на отдельные компоненты. Показана возможность существования так называемой «менее совершенной фазы» наряду с крупнокристаллической фазой полиакрилонитрила (рис.1.19). В табл. 1.2.

представлено изменение структурных параметров компонент разделения дифракционного профиля. По мнению авторов, крупнокристаллическая фаза является результатом рассеяния рентгеновских лучей от внешней высокоориентированной оболочки волокна.

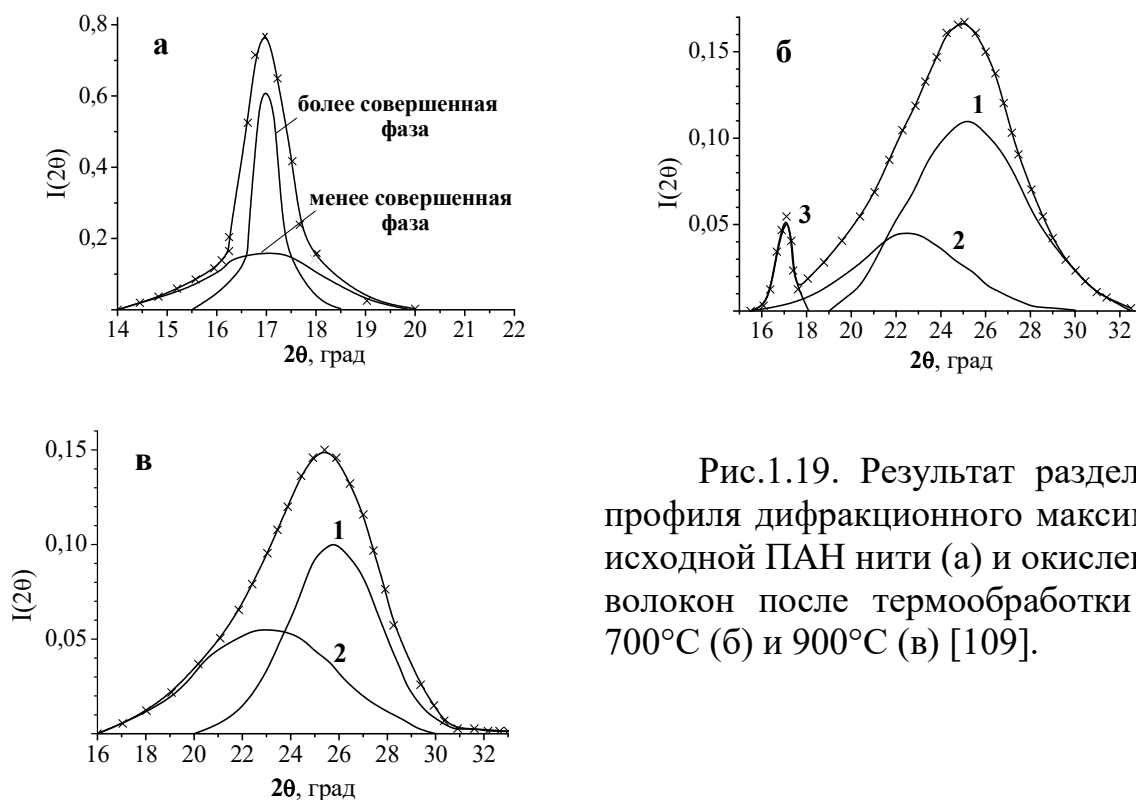


Рис.1.19. Результат разделения профиля дифракционного максимума исходной ПАН нити (а) и окисленных волокон после термообработки при 700°С (б) и 900°С (в) [109].

Таблица 1.2

Межплоскостные расстояния (d), средние размеры (L) и концентрация структурных компонент исходного и термообработанного ПАН волокна [109]

Температура обработки, °С	2θ , градусы	d , Å	Концентрация фаз, %	Размеры L , Å
Исходное волокно	16,865	5,257	54,0	105,467
	16,632	5,333	46,5	33,059
240	16,995	5,217	5,3	-
	23,620	3,767	68,0	-
	26,168	3,405	27,3	-
700	17,900	4,955	2,8	153,867
	22,881	3,886	30,6	14,265
	26,059	3,419	66,3	16,182
900	23,038	3,860	44,2	12,392
	25,988	3,428	54,8	18,615

После термостабилизации при 240°C ПАН волокно подвергается дополнительной термообработке, в результате профиль окисленного на воздухе волокна раскладывается на три компонента (табл. 1.2, рис.1.19«б»). Компонента с межплоскостным расстоянием $d = 5,217 \text{ \AA}$, по мнению авторов, является остатком высокоориентированной фазы исходного ПАН волокна с очень малой концентрацией (~5%). Фазы 1 и 2, отмеченные на рис.1.19, представляют собой турбостратные ароматические пакеты с различной степенью структурного совершенства. Дифракционный максимум при значении $2\theta \sim 23$ градуса, наблюдаемый и в работе [50], присутствует и при дальнейшей термообработке стабилизированного волокна (рис.1.19«в»).

В процессе высокотемпературной обработки углеродсодержащих материалов, а также в процессе диспергирования графита, наблюдается асимметрия характерного дифракционного максимума (002) графита (наряду с максимумами (004) и (006)). С целью получения дополнительной информации о структурных преобразованиях углеродных материалов на различных этапах его получения авторы работ [173, 184, 185, 191, 203, 208, 211, 227, 229, 235-238] провели анализ профиля таких асимметричных дифракционных максимумов (002), (004) и (006).

Авторы работы [211] для анализа изменения значений d_{002} в процессе термообработки различных углерод-углеродных композитов, состоящих из углеродного волокна и углеродной матрицы, провели разделение кратного асимметричного дифракционного максимума (004) на две и три симметричные компоненты, рис.1.20. Показано, что в материале углеродного волокна и углеродной матрицы могут реализовываться два метастабильных состояния. Так в углеродном волокне одна из компонент со значением межплоскостного расстояния $3,40 \text{ \AA}$ соответствует турбостратному графиту. Компонента с большим значением d_{002} именуется как углеродная фаза со средней степенью графитации. Межплоскостное расстояние данной фазы углеродного волокна равно $3,46 \text{ \AA}$. В то же время профиль дифракционного максимума углеродной матрицы раскладывается на две компоненты со

значениями межплоскостных 3,37 и 3,41 Å. По данным исследования в приведенной работе в полученном углерод-углеродном композите наблюдаются три компоненты со значением d_{002} 3,37, 3,40 и 3,46 Å. Метастабильные состояния с наибольшим значением межплоскостного расстояния соответствуют углеродным фазам с низким показателем степени графитации.

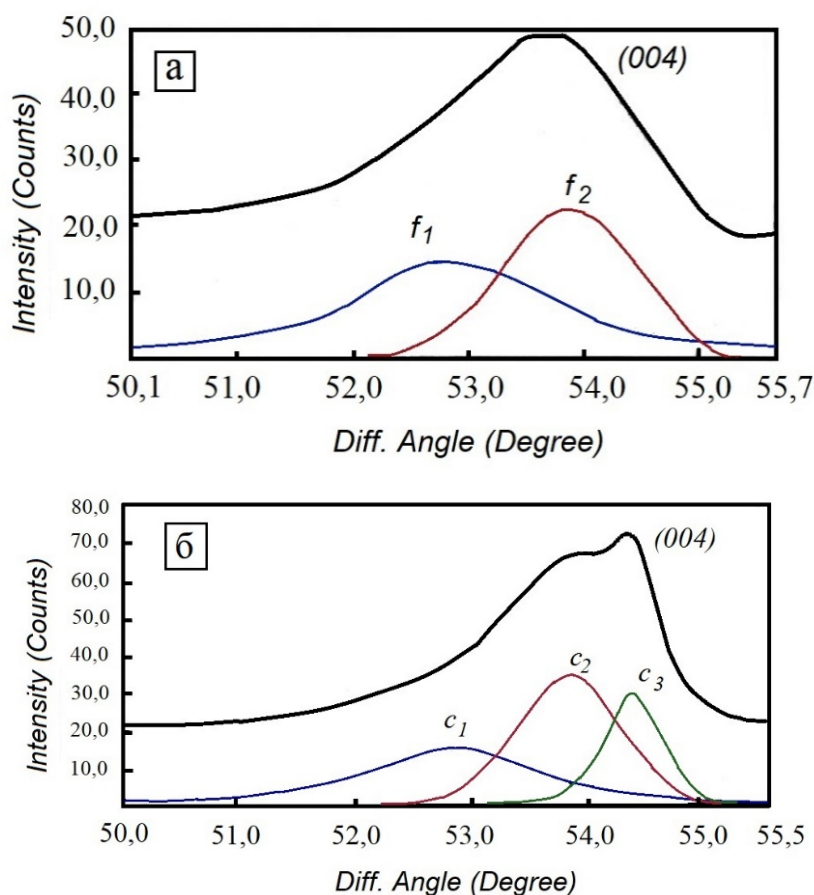


Рис. 1.20. Разделение наблюдаемого дифракционного максимума 004 углеродного волокна (а) и углерод-углеродного композита (б) на компоненты [211].

В работах [203, 208, 227,228] проведен анализ асимметричного дифракционного максимума (002) графита в процессе его высокоэнергетического размола в мельнице. В процессе размола графита наблюдается смещение и уширение дифракционного максимума (002), одновременно проявляется его асимметрия, рис.1.21. Авторы разложили наблюдаемый дифракционный максимум (002) графита на две компоненты,

при этом предварительно не были проведены процедуры удаления инструментального уширения и дуплета $K_{\alpha 2}$. Межплоскостное расстояние одной из компонент изменялось ступенчато по мере увеличения продолжительности диспергирования и принимало значения 3,40, 3,63 и 3,68 Å [203]. Вторая компонента, по мнению авторов, обусловлена рассеянием рентгеновских лучей на аморфной фазе. Также авторы провели высокотемпературную обработку диспергированного в течение 16 часов графита при температуре 1600°C. Профиль дифракционного максимума 002 полученного углеродного материала также имеет уширение и асимметрию. Наличие уширения, по мнению авторов, обусловлено присутствием оксидов или оксинитридов углерода.

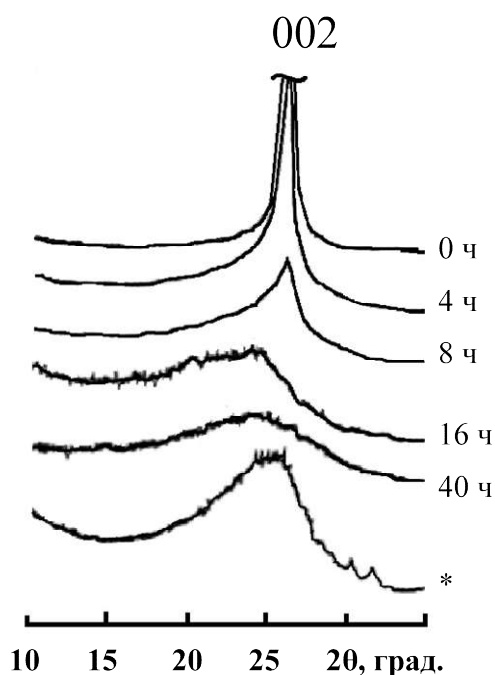


Рис.1.21. Рентгенограммы образцов диспергированного графита, а также углеродного материала (*), диспергированного в течение 16 ч. и дополнительно прошедшего термообработку при 1300°C.

В работе [227] проводят разделение асимметричного дифракционного максимума (002) смеси графит/алмаз (2:1) на 3 и на 4 компоненты. По мнению авторов, асимметрия максимума обусловлена структурным переходом гексагонального графита сначала в состояние турбостратного

углерода, который, по мере увеличения продолжительности диспергирования, переходит в аморфный материал.

Авторы [208] провели анализ асимметричного дифракционного максимума 002 углеродного волокна в процессе длительного диспергирования материала. Показано, что асимметричный максимум 002 может быть разложен на две компоненты, описываемых функцией Гаусса, рис.1.22. По мнению авторов, одна из компонент относится к так называемому менее упорядоченному кристаллическому углероду (LDCC). Межплоскостное расстояние данной компоненты в процессе размола увеличивается с 3,750 до 3,804 Å. Значение d_{002} более упорядоченного кристаллического углерода (MDCC) изменяется 3,310 до 3,435 Å. При этом содержание компоненты LDCC увеличивается по мере увеличения длительности размола.

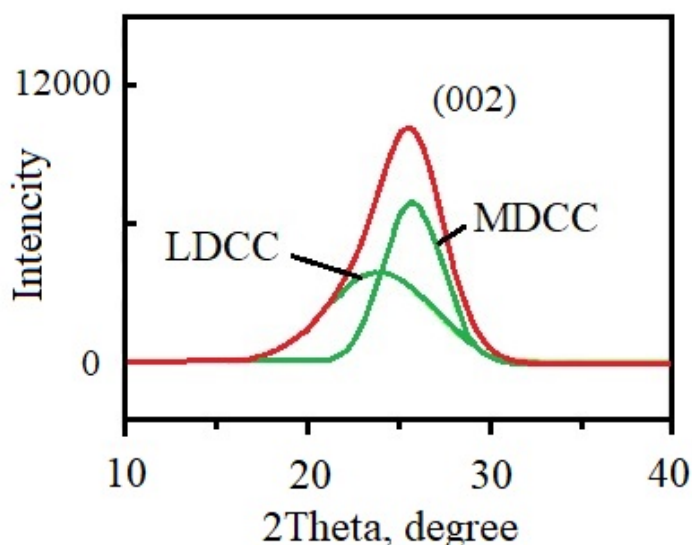


Рис.1.22. Разделение дифракционного максимума (002) диспергированного углеродного волокна: LCDD – менее упорядоченный кристаллический углерод, MDCC – более упорядоченный кристаллический углерод.

Таким образом, асимметрия профилей характерных дифракционных максимумов углеродсодержащих материалов свидетельствует о гетерогенности структуры. Путем выделения компонент из таких

асимметричных максимумов и определения структурных параметров метастабильных фаз можно проследить динамику изменения тонкой структуры материала как в процессе высокотемпературной обработки, так и в процессе перехода графита в аморфное состояние.

1.5. Постановка задачи

Из приведенного литературного обзора следует, что наблюдаются существенные изменения структуры углеродсодержащих материалов в процессе термомеханической и высокотемпературной обработки. По теме исследования собрана обширная библиография. Рассмотрено влияние режимов термообработки, а также вводимых в ультрадисперсную систему примесей, на процесс рекристаллизации и фазовые превращения углеродных материалов.

Показано, что термостабилизация ПАН волокна является одной из важнейших стадий в формировании структуры высококачественных углеродных волокон. Фазовый переход при такой низкотемпературной (200-300°C) обработке сопровождается протеканием ряда химических реакций, в результате в объеме исходного ПАН формируется новая структура термостабилизированного волокна. Процесс контролируется не только химической стадией, но и образованием термодинамически устойчивых кластеров новой фазы. Поэтому можно ожидать появления в исследуемой системе промежуточных состояний, которые могут влиять на формирование структуры углеродного волокна во время высокотемпературной обработки. Как следует из приведенного обзора литературы, при исследовании закономерностей преобразования структуры ПАН в структуру термостабилизированного волокна установлены лишь общие закономерности процесса. Предметом дискуссий остаются вопросы кинетики и механизма фазового превращения при различных режимах термомеханического воздействия.

Показано, что в процессе высокотемпературной обработки, а также при механическом диспергировании и нейтронном облучении углеродсодержащих материалов наблюдается монотонное изменение структурных параметров, таких как межплоскостные расстояния и средние размеры ОКР. При этом изменение таких параметров существенно и составляет порядка 10%. В то же время имеются работы, в которых изменение значений межплоскостных расстояний носит ступенчатый характер, что может свидетельствовать о наличии метастабильных фазовых состояний. Таким образом, можно предположить, что в углеродсодержащих системах реализуется правило ступенчатых переходов Оствальда в процессе структурных превращений.

Дополнительные важные данные о параметрах структуры углеродсодержащих материалов на различных стадиях перехода в равновесное состояние можно получить путем анализа профиля дифракционного максимума, несущего информацию о тонкой структуре материала. Представляется также чрезвычайно важным получение новых экспериментальных данных по изменению текстуры волокнистых углеродных материалов во время термообработки, детальное исследование влияния режимов термомеханической обработки на этот процесс. В литературе этот аспект проблемы, очевидно в связи со сложностью и трудоемкостью экспериментальной работы с наноструктурированными углеродными волокнами, остается слабо изученным.

Задачу настоящей работы составляет установление 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.

Конкретные задачи исследования сводятся к:

– разработке комплекса методик проведения рентгеноструктурных и текстурных исследований волокнистых материалов, обеспечивающих выполнение условия самофокусировки по Брэггу-Брентано, а также методик математической обработки экспериментальных данных;

– исследованию 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;

– выявлению последовательности протекания процессов, приводящих к установлению равновесия по фазовому и дисперсному составу материала полиакрилонитрильной нити, разработка модели механизма формирования структуры термостабилизированного волокна;

– установлению закономерностей изменения наноструктуры трудно графитирующихся материалов в процессе высокотемпературной обработки;

– исследованию закономерностей изменения фазового состава графитирующихся материалов, отличающихся природой коксов, в процессе высокотемпературной обработки;

– систематическому исследованию закономерностей изменения наноструктуры природных графитов в процессе длительной механической «аморфизации» – обратного перехода структуры графита в структуру так называемого рентгеноаморфного материала.

ГЛАВА II. ОБЪЕКТЫ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

2.1. Методика и режимы термостабилизации полиакрилонитрильных волокон

Исследования последовательности структурных преобразований материала полиакрилонитрильных (ПАН) волокон выполнены на нитях (сополимер 95 вес.% полиакрилонитрил + 5 вес.% метилакрилат), изготовленных с применением растворителей диметилсульфоксида (ПАН¹) и диметилформамида (ПАН²). В табл. 2.1 приведены основные физико-механические характеристики исследуемых образцов. окислительную термостабилизацию волокон осуществляли путем термомеханической обработки (ТМО) в атмосфере воздуха исходной ПАН нити в условиях постоянной вытягивающей нагрузки с помощью специально изготовленной лабораторной установки, схема которой приведена на рис.2.1. Установка включает горизонтально расположенную трубчатую печь, регулируемый источник электропитания, ртутный термометр, обеспечивавший контроль температуры с точностью до одного градуса, держатели термостабилизируемой ПАН нити, устройство для контроля изменения длины жгута и блок, через который к жгуту прикладывалась вытягивающая нагрузка.

Таблица 2.1

Физико-механические характеристики исследуемых волокон

Волокно	Линейная плотность, текс	Пикнометрическая плотность, г/см ³	Диаметр, мкм
ПАН ¹	50	1,175	11,2
ПАН ²	50	1,185	13,1

Одностадийную изотермическую ТМО проводили при температурах 245, 255 и 265, 275, 285 и 290°C в атмосфере воздуха с фиксированной

вытягивающей нагрузкой P , которую рассчитывали в соответствии с линейной плотностью жгута («текс» – вес в граммах одного километра нити [35]). Для исследования влияния вытягивающей нагрузки на структурные преобразования материала применяли следующие значения нагрузки P : 0,2, 0,6 или 1,0 г/текс, в условиях постоянной температуры 255°С.

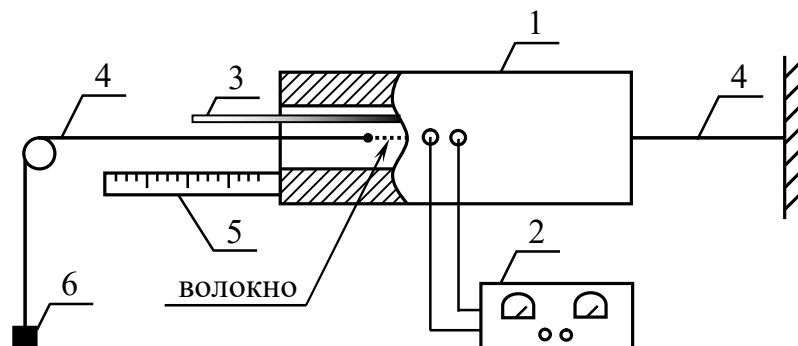


Рис. 2.1. Схема экспериментальной установки для проведения ТМО полиакрилонитрильной нити: 1 – трубчатая печь; 2 – источник питания; 3 – ртутный термометр; 4 – держатели нити; 5 – система контроля изменения длины жгута; 6 – нагрузка.

Двухстадийную термостабилизацию проводили с предварительной изотермической обработкой жгутиков, содержащих 500 филаментов, при 200°С в течение 5, 15 и 30 минут. Последующую изотермическую термообработку осуществляли при температуре 265°С. На протяжении всего процесса двухстадийной термообработки поддерживалась постоянная вытягивающая нагрузка $P = 0,6$ г/текс.

Для проведения термостабилизации ПАН волокна отрезок нити (начальная длина составляла $9 \pm 0,5$ см) в течение 2 – 3 секунд перемещали в заранее нагретую до заданной температуры печь. Сразу после этого (продолжительность не более 5 секунд) фиксировали положение конца ПАН нити, закрепленного к подвижному держателю. Продолжительность изотермической выдержки волокна в печи варьировали от 10 минут до 8

часов. Точность поддержания температуры ± 1 градус (контроль температуры осуществляли с помощью ртутного термометра).

2.2. Режимы термомеханической обработки углеродсодержащих материалов и диспергирования природного графита

Исследования особенностей структурных превращений углеродных материалов в процессе высокотемпературной обработки выполнены на углеродных волокнах, полученных в атмосфере аргона при ~ 2200 , 2500 и $\sim 3000^\circ\text{C}$, а также при 2450 , 2500 , 2600 и 2650°C в присутствии добавки бора. Состав сополимера исходного волокна (прекурсора) – 95% полиакрилонитрил + 5% метилакрилат. Углеродные волокна №1–5 и №6–14, данные о которых приведены ниже в табл. 2.2, изготовлены на основе полиакрилонитрильных нитей, отличающихся условиями формования. Борсодержащую добавку вводили в углеродный материал в процессе высокотемпературной обработки в атмосфере аргона термостабилизированного жгута, предварительно пропитанного водным раствором $5\text{--}10$ масс.% борная кислота + $5\text{--}10$ масс.% тетраборнокислый натрий гидрат и высушенного при 200°C [249]. Плотность борсодержащего раствора составляла $1,035$ и $1,1$ г/см³.

В качестве исходного материала для исследования взаимосвязи удлинения жгута в процессе высокотемпературной обработки и особенностей структурных превращений материала углеродного волокна использовали УВ на основе полиакрилонитрила, полученные при $\sim 2300^\circ\text{C}$. В процессе дополнительной термомеханической обработки в атмосфере аргона при температуре до $\sim 3000^\circ\text{C}$ к жгуту волокна, содержащего 7200 филаментов, была приложена постоянная вытягивающая нагрузка $P = 1,5$ кг. При проведении эксперимента температуру печи устанавливали таким образом, чтобы под действием нагрузки P обеспечить увеличение длины жгута ℓ/ℓ_0 в

интервале 5,5-7,5% (продолжительность термообработки оставалась одинаковой).

Таблица 2.2

Режимы термообработки и модуль Юнга исследуемых углеродных волокон. Жгуты 8-12 и 13, 14 до высокотемпературной обработки пропитаны борсодержащим раствором плотностью 1,035 и 1,1 г/см³ соответственно.

№ волокна	T, °C	v, м/ч	E, ГПа
1	-	-	300
2	-	-	390
3	-	-	440
4	~3000	-	470
5	~3000	-	490
6	2500	12	-
7	3000	30	510
8	2450	12	330
9	2500	12	-
10	2600	12	-
11	2650	12	500
12	2650	20	-
13	2500	10,5	-
14	2500	12	-

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. Часть образцов содержала добавку дисперсного Fe₂O₃ в количестве 0,75 масс.%. Высокотемпературную обработку в интервале 1200 – 2600°C проводили в течение 3 часов, скорость подъема температуры до заданной 300 градусов в час. Термообработку пекового кокса проводили в интервале температур 1100-2000°C. Термообработку пекового кокса проводили в интервале температур 1000-2000°C.

Для исследования изменения тонкой структуры графита в процессе механического диспергирования применены кусковой и порошковый природные графиты, обозначенные G1 и G2 соответственно. Графит G1 диспергировали в два этапа: первоначально путем фрезерования псевдомоноталла алмазным кругом, далее графит измельчали при комнатной температуре в мельнице Fritsch Pulverisette 6 в атмосфере воздуха. Скорость вращения барабана 400 об/мин. Отношение массы мельничных шариков к массе графита составило $\sim 120/1$.

Графит G2 диспергировали в планетарной мельнице в атмосфере воздуха и в газовой среде $\text{Ar}+10\%\text{CH}_4$ (максимальная продолжительность диспергирования 2700 и 1500 минут соответственно) при комнатной температуре.

2.3. Рентгеноструктурный метод исследования

В соответствии с поставленными задачами в качестве одного из основных методов исследования применялся рентгеноструктурный анализ. Структурные исследования выполнены с помощью рентгеновского дифрактометра D8 ADVANCE «Bruker» (гонометр θ - θ , Ni-фильтрованное CuK_α -излучение).

Запись рентгенограмм материала полиакрилонитрильной нити осуществляли в угловом диапазоне 2θ от 5 до 40 градусов, с шагом 0,05 градуса и временем экспозиции, в зависимости от эксперимента, от 4 до 15 секунд на шаг. Для исследования тонкой структуры углеродных материалов записывался профили характерных дифракционных максимумов 002, 004 и 006 графита с шагом сканирования от 0,02 и 0,05 градусов, время экспозиции составляло от 1 до 4 сек/шаг в зависимости от эксперимента. В качестве эталона использовали кварц, инструментальное уширение максимума составляет 0,06 градуса. Выделение линии фона и удаление дуплетности $\text{Cu}_{k\alpha 2}$ проводили с помощью программного пакета Diffraction Plus.

Межплоскостное расстояние и средние размеры ОКР определяли по центру тяжести и интегральной ширине дифракционных максимумов (полагаем, что физическое уширение дифракционного максимума обусловлено только дисперсностью) [92,93]:

$$2 \cdot d \cdot \sin \theta = n \cdot \lambda \quad (\text{формула Вульфа-Брэгга}) \quad 2.1$$

$$L = \frac{k \cdot \lambda}{\beta \cdot \cos \theta} \quad (\text{формула Селякова-Шеррера}) \quad 2.2$$

где d – межплоскостное расстояние,

θ – угол дифракции (брэгговский угол),

λ – длина волны рентгеновского излучения ($\lambda_{\text{Сисред}} = 1,5417 \text{ \AA}$, $\lambda_{\text{CuK}\alpha 1} = 1,5405 \text{ \AA}$),

L – средние размеры областей когерентного рассеяния,

β – интегральная ширина дифракционного максимума,

k и n – константы, взятые за единицу при расчетах, структурных параметров исходной и термостабилизированной ПАН нитей,

$k=0,89$ и $1,84$ – при расчете параметров для характерных дифракционных линий (002) и (100) углеграфитовых материалов.

2.4. Методика подготовки образцов волокнистых материалов для рентгеноструктурных исследований

Особенностью исследований волокнистых материалов методом рентгеновской дифрактометрии является большая глубина проникновения рентгеновских лучей в объем исследуемого образца, которая составляет несколько миллиметров. В результате этого самофокусировка рентгеновских лучей на детекторе по методу Брэгга-Брентано при работе дифрактометра нарушается. Детектор фиксирует дифрагированные лучи, сформированные не только приповерхностным слоем, но и слоями, расположенными на

глубине 0,5-1,5 мм. Следствием этого является искажение профиля дифракционного максимума и его смещение в сторону меньших углов.

Для исследования влияния геометрии получения рентгенограммы на положение и профиль дифракционных максимумов были приготовлены три образца одного и того же углеродного волокна. В первом параллельно уложенные углеродные нити располагались в слое толщиной $\sim 0,1$ мм. Во втором и третьем отрезки жгутов углеродного волокна укладывали параллельно друг к другу в кюветы глубиной 2 и 4 мм.

На рис.2.2 приведены фрагменты рентгенограмм, содержащих дифракционные максимумы (002) углеродного волокна, полученные при толщине слоя нитей $h \sim 0,1$ мм и стопках жгутов в кюветах высотой 2 и 4 мм. Вычисленные по рентгенограммам таких образцов значения межплоскостных расстояний d_{002} и средних размеров L_{002} ОКР существенно отличаются и равны 3,401, 3,449, 3,463 нм и 8,2, 7,34, 7,28 нм соответственно. Таким образом, при проведении рентгеноструктурных исследований материалов, характеризующихся большой глубиной проникновения рентгеновских лучей, необходимо обеспечивать выполнение условия самофокусировки для всего объема образца, формирующего дифрагированный пучок.

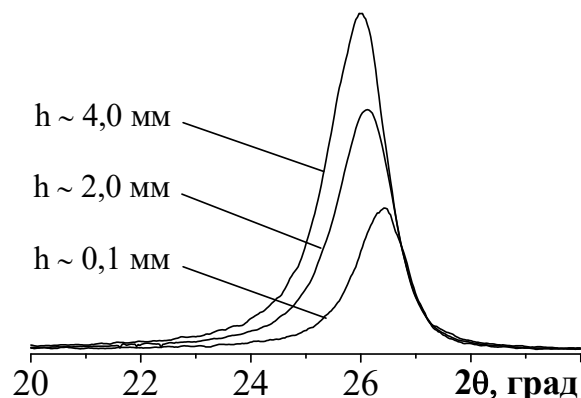


Рис.2.2. Фрагменты рентгенограмм трех образцов углеродного волокна, отличающихся только толщиной (h) слоя углеродных нитей: $h \sim 0,1$ мм, 2, 3 – стопки свободно лежащих жгутов в кювете высотой ~ 2 мм и ~ 4 мм соответственно. Углеродные нити уложены параллельно друг другу.

В работе была разработана и апробирована схема препарирования волокнистого материала для исследования, при которой исследуемое волокно располагается в виде тонкого слоя (толщина до $\sim 0,5$ мм) (рис. 2.3). Высокая чувствительность детектора и повышенная интенсивность первичного пучка рентгеновского излучения дифрактометра D8 ADVANCE позволяет уверенно фиксировать дифракционную картину (рис.2.4).

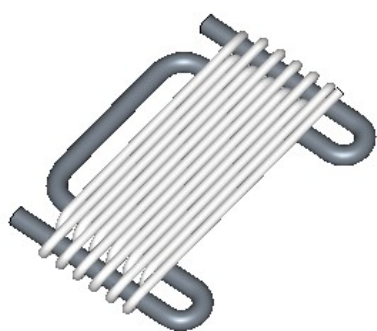


Рис.2.3. Схема укладки волокон для проведения рентгеноструктурных исследований.

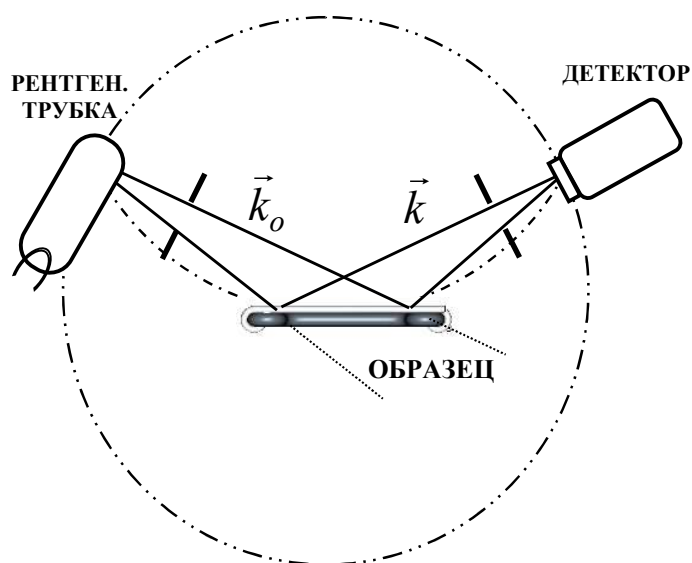


Рис. 2.4. Ход лучей в плоскости фокусировки рентгеновского дифрактометра при исследовании волокнистых материалов: \vec{k}_0 - первичный пучок, \vec{k} - дифрагированный луч.

Для регистрации дифракционных максимумов (110) углеродных материалов были приготовлены образцы, представляющие собой балочки сечением 5×5 мм и длиной 10 мм, состоящие из параллельно уложенных жгутов углеродного волокна (связующее – эпоксидная смола). Для записи

рентгенограмм плоскость образца, которая нормальна оси нитей, совмещали с плоскостью самофокусировки рентгеновского пучка.

2.5. Методика проведения текстурных исследований волокнистых материалов

Детальный анализ текстуры материала выполнен с помощью комплекса рентгеновских измерений. Для вычисления параметров ОКР, ориентированных в угловом диапазоне $\varphi = 0, \pm 1^\circ, \pm 2^\circ, \pm 3^\circ, \dots, \pm 8$ градусов относительно оси нити проводили полное сканирование характерного дифракционного максимума материала при фиксированном положении оси гониометра (рис.2.5).

Параметры съемок характерного дифракционного максимума исследуемого материала:

- дифракционный максимум (010) ПАН нити, угловой диапазон 2θ от 14 до 20 градусов, шаг сканирования по 2θ составляет 0,05 градусов, время экспозиции в зависимости от условий термообработки нити варьировалось от 1,5 до 5 секунд на шаг,

- дифракционный максимум (002) углеграфитовых материалов, угловой диапазон 2θ от 21 до 30, шаг сканирования и экспозиции менялись в зависимости от эксперимента.

С помощью программы XRD_Wizard, входящий в комплект Diffrac Plus, созданы модули команд, позволяющие записывать профили дифракционных максимумов в заданном угловом диапазоне брэгговских углов с шагом изменения положения оси гониометра $\Delta\varphi = 1$ градус, рис.2.6. Предел сканирования по φ (до ± 6 градусов для ПАН волокон и до ± 8 градусов для углеродных материалов) взят с учетом геометрических границ расположения рентгеновской трубки и детектора относительно предметного столика.

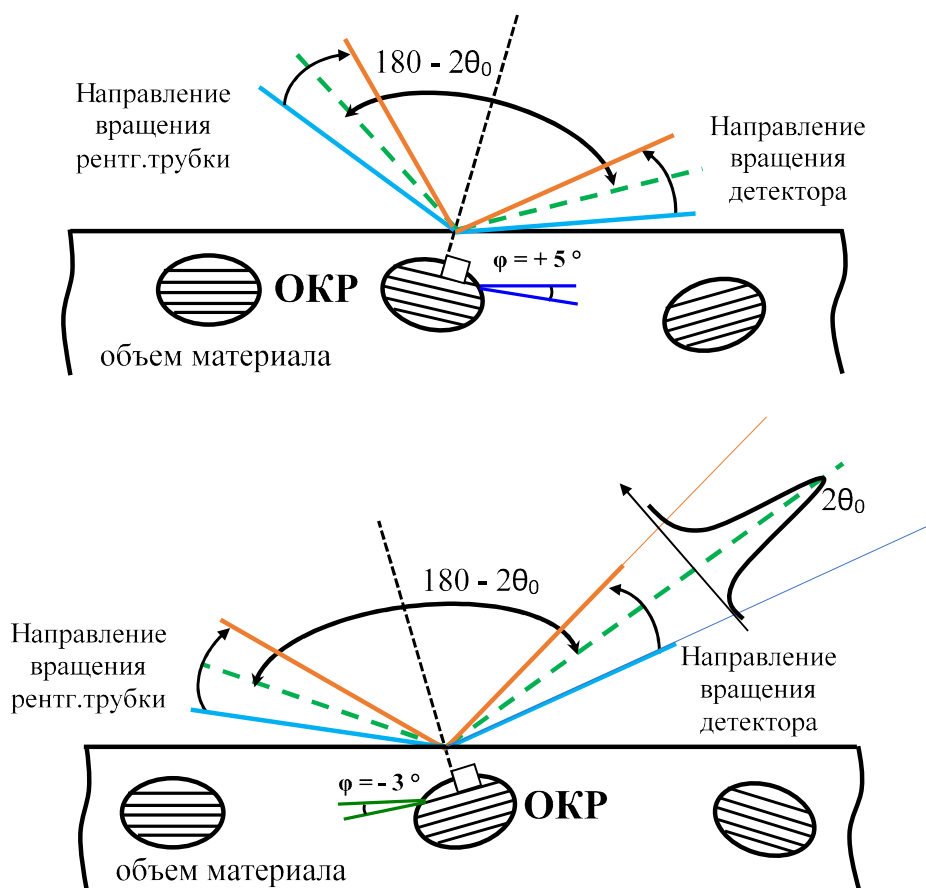


Рис.2.5. Схема вращения рентгеновской трубки и детектора дифрактометра при проведении текстурных исследований материала волокна ($2\theta_0$ – брэгговский угол характерного дифракционного максимум материала).

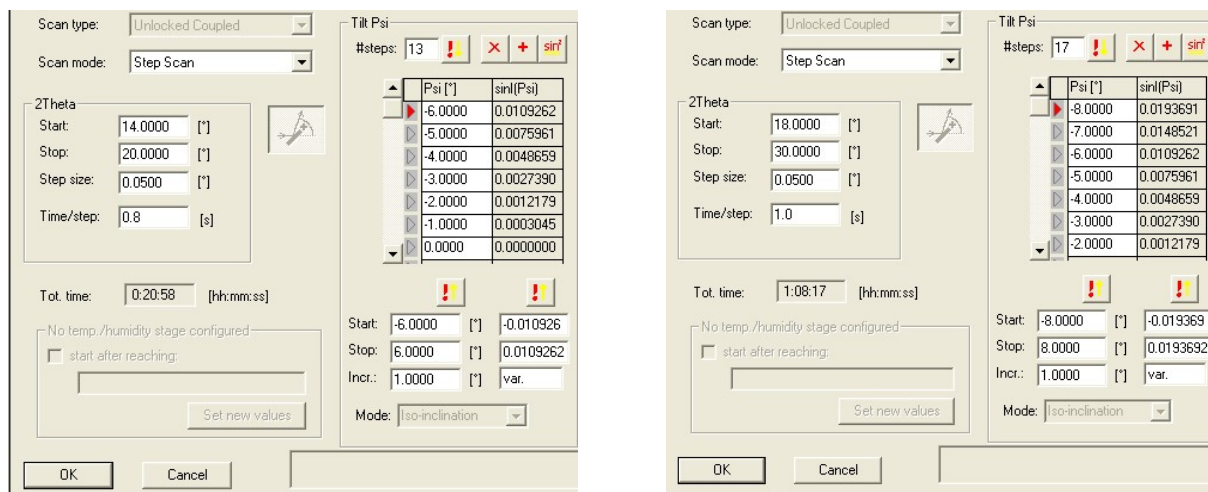


Рис.2.6. Параметры текстурных рентгеноструктурных исследований ПАН волокон (а) и углеродных материалов (б), сформированных в программном пакете XRD_Wizard

Для характеристики текстуры материала, аналогично [7,127], использовали величину $2Z$ – ширину (в градусах) на половине высоты ($h/2$) зависимости интенсивности характерного дифракционного максимума материала от угла φ (рис.2.7). Вычисленное таким образом значение $2Z$ соответствует текстуре, при которой $\sim 75\%$ ОКР исследуемого материала ориентировано относительно оси нити в угловом интервале $\pm Z$.

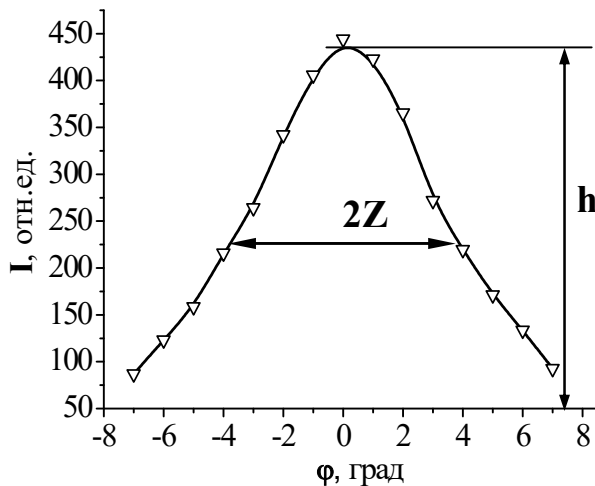


Рис.2.7. Зависимость интенсивности характерного дифракционного максимума материала от угла ориентации φ .

Для вычисления параметра Z проводили съемку характерного дифракционного максимума исследуемого материала. После записи профиля определялось положение максимума и фиксирование значения $2\theta_0$ (максимумы (010) ПАН и (002) углеродных материалов), тем самым фиксировалось взаимное расположение рентгеновской трубки и детектора в рабочей программе XRD_Commander. После фиксации оси гониометра изменяли угловое положение рентгеновской трубки и детектора на $\text{round}(\theta_0)$ в направлении уменьшения угла θ . В режиме Rocking_Curve проводили съемку дифракционной картины исследуемого образца при изменении оси гониометра в угловом диапазоне от $\sim 0,5$ до значения θ_0 с шагом 0,1 градус и временем экспозиции от 4 до 10 секунд на шаг (рис.2.8). Предел сканирования взят также с учетом геометрии в расположении рентгеновской трубки и детектора относительно предметного столика.

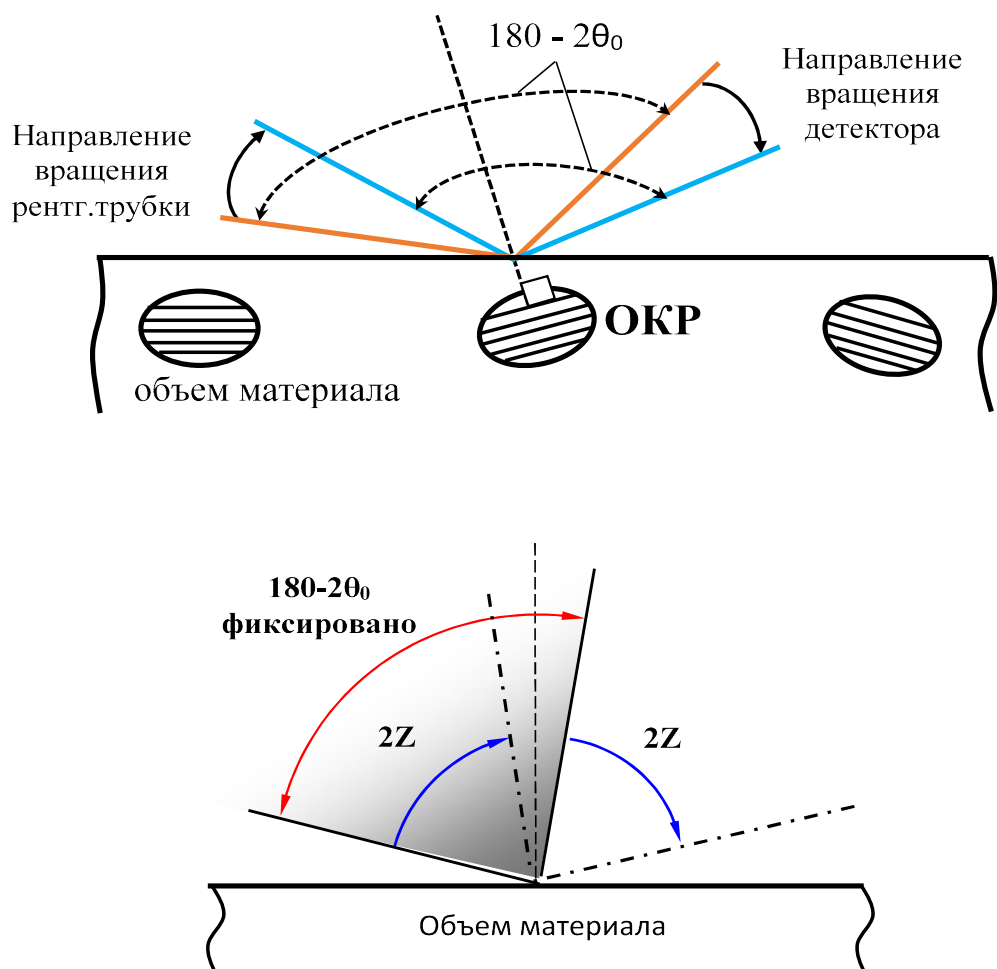


Рис.2.8. Схема проведения текстурных исследований для получения информации о величине Z материала (величина $180-2\theta_0$ – постоянна).

2.6. Методика обработки рентгеноструктурных экспериментальных результатов и используемое программное обеспечение

2.6.1. Анализ профиля характерных дифракционных максимумов

Профили дифракционных максимумов (010) полиакрилонитрила и (002), (004) и (006) углеродных материалов в процессе структурных превращений остаются асимметричными и не описываются базовыми функциями Лоренца или Гаусса. Это может быть обусловлено одновременным существованием в материале областей когерентного рассеивания, отличающихся размерами и межплоскостным расстоянием.

Анализ профиля характерных дифракционных максимумов осуществляли с помощью последовательного применения программ EVA, входящей в комплект программного обеспечения дифрактометра D8 Advance – Diffrac Plus (удаление линии фона и k_α -дуплета), и Origin (разделение профиля на составляющие компоненты). При обработке рентгенограмм задавалось число максимумов (описываемых симметричной функцией), на которое необходимо разделить кривую рентгеновского рассеяния, и их положение по оси 2θ . Программа автоматически подбирала параметры функций, обеспечивающих наилучшую аппроксимацию экспериментальной кривой (коэффициент детерминации R^2 стремится к единице) (рис.2.9). Разделение дифракционных максимумов (010) ПАН ($2\theta \sim 17^\circ$) проводилось из предположений: во-первых, о симметрии составляющих компонент [109], во-вторых, максимум, соответствующий кристаллическому полиакрилонитрилу, состоит из двух составляющих. Одновременно на кривой рентгеновского рассеивания присутствует диффузное гало, характеризующее аморфную фазу в полимере. По результатам деления экспериментально наблюдаемого дифракционного максимума были определены структурные параметры компонент разложения.

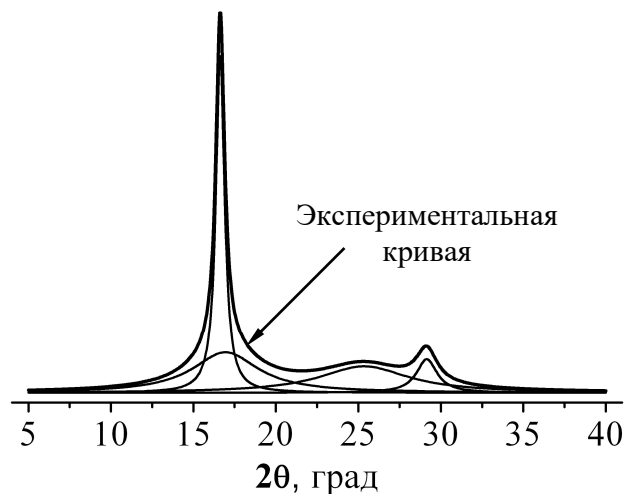
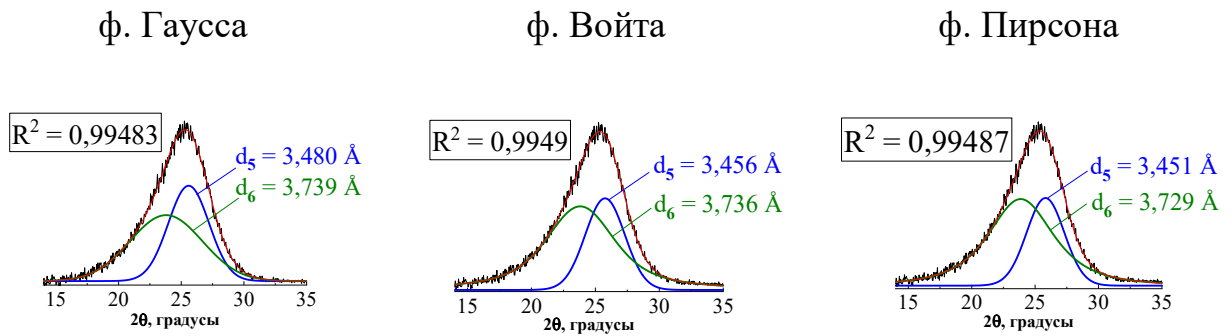


Рис.2.9. Разделение экспериментально наблюдаемого дифракционного максимума на минимальное число максимумов, описываемых симметричной функцией [252,259].

Разделение асимметричных дифракционных максимумов (002), (004) и (006) углеродистых материалов на минимальное количество симметричных осуществляли первоначально на компоненты, описываемые функцией Гаусса. В виду того, что базовые функции Гаусса и Лоренца имеют свою специфику сглаживания (функция Гаусса более широкая в вершине, в то время как вершина функции Лоренца заужена, а основание более широкое), для более уточненного анализа разделение наблюдаемых дифракционных максимумов проводили на симметричные функции, описываемые функциями Войта и Пирсона, являющиеся свертками функций Гаусса и Лоренца. Выбор функции основывается на наилучшей корреляции с экспериментальной кривой. Минимальное количество компонент разложения определяли совпадением профиля суммарного максимума компонент с экспериментально полученным максимумом (приближение коэффициента детерминации R^2 к единице). Межплоскостное расстояние и средние размеры ОКР вычисляли по центру тяжести и интегральной ширине выделенных симметричных компонент (полагали, что физическое уширение максимума обусловлено только дисперсностью). При этом межплоскостные расстояния d_{002} компонент разложения достаточно близки к значениям d_{002} метастабильных состояний (фаз), отмеченных в литературе [191, 203]: $d^1_{002} = 0,336$, $d^2_{002} = 0,337$, $d^3_{002} = 0,340$, $d^4_{002} = 0,3425$, $d^5_{002} = 0,3440$ и $d^6_{002} = 0,355/0,368$ нм. Обозначим в дальнейшем метастабильные состояния (фазы), соответствующие этим значениям межплоскостных расстояний, как K_1, K_2, \dots, K_6 . Количественное соотношение компонент в исследованных углеродных материалах оценивали пропорционально отношению площадей максимумов компонент разложения. Применение различных симметричных функций (Гаусс, Лоренц, Войт и Пирсон) для выделения компонент разложения не привело к существенным отличиям структурных параметров полученных метастабильных состояний (рис.2.10):



d_{002} , Å	L_{002} , нм	d_{002} , Å	L_{002} , нм	d_{002} , Å	L_{002} , нм
3,480	23,6	3,456	24,9	3,451	25,8
3,739	13,3	3,736	14,1	3,729	14,9

Рис.2.10. Пример разделения асимметричного максимума (002) углеродного материала на компоненты, описываемых функциями Гаусса, Войта и Пирсона; межплоскостные расстояния (d_{002} , Å) и размеры (L_{002} , нм) ОКР, полученных компонент разложения.

Следует отметить, что при делении дифракционных максимумов на компоненты программа выдавала несколько вариантов разложения, при этом центр тяжести и интегральная ширина составляющих практически не менялась. Варианты разложения отличались лишь процентным соотношением компонент. Для выбора варианта разложения мы руководствовались большим значением коэффициента детерминации R^2 .

2.6.2. Определение степени кристалличности и индекса ароматичности материала

Степень кристалличности (C) является важной структурной характеристикой волокнистых материалов, определяющая долю упорядоченных областей в исследуемом материале, и влияющая непосредственно на объемные, теплофизические, физико-химические и др. параметры материала [239].

В литературе рассмотрено несколько методик определения степени кристалличности волокнистых материалов методом рентгеновской дифрактометрии, которые основываются на модели аморфно-кристаллической структуры [48, 50, 54, 55, 239-247].

Завадский и др. [241-244] предложили рентгенографический метод определения C , включающий в себя нормировку интенсивностей рассеяния рентгеновских лучей объектом исследования. Согласно данному методу производится запись полной кривой рассеяния рентгеновского излучения образцом (рис.2.11). Имеющееся диффузное гало приписывается аморфной компоненте исследуемого объекта. Степень кристалличности определяется по формуле:

$$C = \frac{A_{\text{обр}}(\Delta 2\theta) - A_{\text{д}}(\Delta 2\theta)}{A_{\text{обр}}(\Delta 2\theta)}, \quad 2.3$$

где $A_{\text{обр}}(\Delta 2\theta)$ – интегральная величина рассеяния исследуемого образца;

$A_{\text{д}}(\Delta 2\theta)$ – интегральная величина диффузного гало (аморфная область).

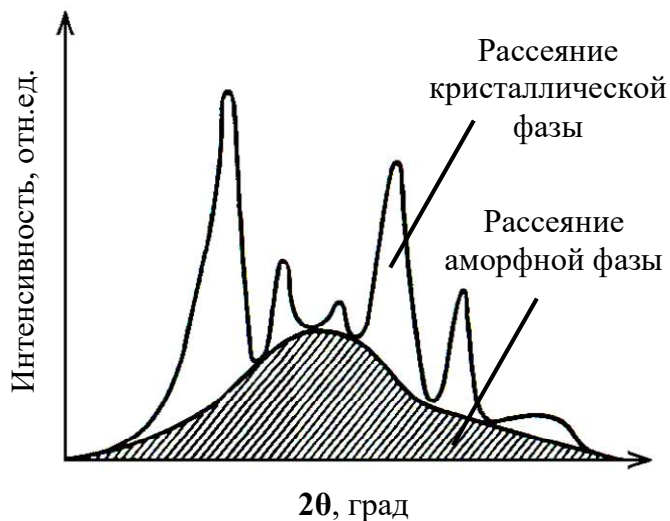


Рис. 2.11. Схема выделения рентгеноаморфной составляющей на полной дифракционной картине исследуемого образца [254].

Индекс ароматичности (AI) полиакрилонитрильных волокон влияет на механические свойства конечных углеродных волокон. Согласно [29, 40, 260-264] данный параметр является одним из критериев завершенности процесса стабилизации волокна, помимо изменения плотности, содержания кислорода и др. Показано, что для получения углеродных волокон с наилучшими прочностными свойствами, значение AI должно составлять ~50-60%.

В литературе предложены несколько методик вычисления значения AI методами рентгеновской дифрактометрии [49, 70, 260], дифференциальной сканирующей калориметрии [261-263] и ИК-спектроскопии [263-265].

С помощью рентгеновской дифрактометрии индекс ароматичности углеродных материалов определяется по формуле:

$$AI = \frac{I_A}{I_A + I_P}, \quad 2.4$$

где I_A – интенсивность максимума, соответствующего ароматизированной структуре углеродного материала при значении брэгговского угла $2\theta \sim 26^\circ$;

I_P – интенсивность дифракционного максимума при значении брэгговского угла $2\theta \sim 17^\circ$.

В работах [264,265] значение индекса ароматичности определяется с помощью ИК-спектроскопии. По мнению авторов, рентгеновская дифрактометрия недооценивает степень ароматизации на начальной стадии окисления, в то время как метод ДСК завышает индекс ароматичности на последних стадиях процесса. Согласно литературным данным метод ИК-спектроскопии подходит для точного определения степени превращения в течение всего процесса термостабилизации. Для окисленных образцов индекс ароматичности, определенный по методу ИК-спектроскопии, вычисляется из интенсивностей линий поглощения:

$$AI = \frac{I_o}{I_o + I_N}, \quad 2.5$$

где I_o – интенсивность линии при 1600 см^{-1} , соответствующая парной связи (C=N), образованной в результате реакции циклизации;

I_N – интенсивность линии при 2240 см^{-1} , соответствующая тройной нитрильной связи (C≡N) и принадлежащая незациклизованной молекуле ПАН.

В отличие от рентгеновской дифрактометрии, с помощью которой определяют изменения, проходящие только в кристаллических областях, метод ИК-спектроскопии чувствителен к «молекулярным» характеристикам.

2.7. Другие методы исследования

Дилатометрические исследования полиакрилонитрильных волокон в процессе термостабилизации проводили с помощью экспериментальной установки, схема которой приведена на рис. 2.1. До помещения исследуемой нити в зону нагрева осуществлялся предварительный замер первоначальной длины нити (ℓ_0) между концами держателей (значение ℓ_0 находилось в пределах от 8,8 до 9,2 см). В дальнейшем осуществлялся контроль длины нити $\ell = \ell_0 + \Delta\ell$ как функция времени изотермической обработки (τ). Изменение линейных размеров ПАН нити в процессе термообработки выражали через коэффициент, характеризующий степень вытяжки (>1) или усадки (<1): ℓ/ℓ_0 (ℓ_0 , ℓ – первоначальная и текущая длина нити) [252, 259], рис. 2.12. Точность измерения длины нити $\pm 0,5$ мм. Кинетика изменения линейных размеров ПАН нити представлена в виде графиков зависимости коэффициента ℓ/ℓ_0 от продолжительности ТМО (τ).

Точность поддержания температуры изотермической обработки ± 1 градус обеспечивала воспроизводимость кинетических кривых при проведении эксперимента (рис.2.12).

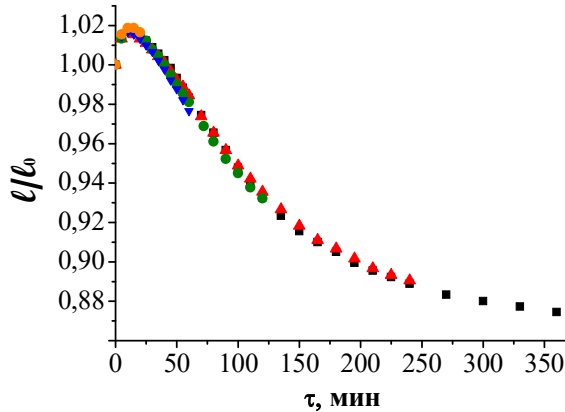


Рис.2.12. Изменение длины (l/l_0) полиакрилонитрильной нити ПАН¹ от продолжительности изотермической обработки (τ) в атмосфере воздуха при 245°C и вытягивающей нагрузке 0,6 г/текс [252].

Для определения пикнометрической плотности волокна γ использовали градиентную трубку с жидкостями толуол – дихлорэтан, обеспечивающую градиент плотности от 0,866 до 2,18 г/см³ [253,254]. Исследуемый образец в виде петли помещался в колонну высотой до 1 м. По всей высоте градиентной колонки имеются реперные точки с известным значением плотности. По отклонению образца относительно данных точек определялось значение пикнометрической плотности исследуемой ПАН нити.

Исследования изменения диаметра полиакрилонитрильной нити в процессе термостабилизации проведены с помощью лабораторного оптического микроскопа «Биолам».

Спектральный анализ углеродных материалов в процессе термомеханической обработки, а также механического диспергирования, проводили с помощью ИК-спектрометра Nicolet 380 и спектрометра комбинационного рассеяния EnSpectr R532, оснащенного микроскопом и цифровой камерой. Сканирование спектра поглощения и рассеяния образцов осуществляли в диапазоне волновых чисел от 4000 до 140 см⁻¹. В качестве эталона использовали чистый KBr, предварительно высушенный в течение

1,5 часов в сушильном шкафу. Для ИК-исследований волокна нарезали на мелкие отрезки (<1 мм), смешивали с порошком чистого KBr (~200 мг) и прессовали в виде таблеток диаметром 1 см. Идентификацию полос поглощения проводили с помощью библиотеки характеристических частот поглощения [255,256]. Спектр комбинационного рассеяния углеродных материалов оценивали по характерным линиям первого порядка вблизи ~1580 и ~1355 см⁻¹ (линии G и D соответственно). Для получения усредненных параметров линий спектра КР проведено микрокартографирование исследуемых образцов с шагом 500 мкм (~ 60 измерений на каждый образец). Средние размеры ОКР (L_a, нм) в базисной плоскости определяли по формуле, предложенной в [212]:

$$L_a = 2.4 \cdot 10^{-10} \cdot \lambda^4 \cdot \left(\frac{I_D}{I_G} \right)^{-1}, \quad 2.6$$

где λ – длина волны излучения в нм (532 нм);

$\frac{I_D}{I_G}$ – отношение интенсивностей линий D и G;

Калориметрические (ДСК) и термогравиметрические (ТГ) исследования были проведены на дериватографе Netzch. Волокна нарезали на мелкие отрезки и помещались в специальную кювету для проведения измерений. Нагрев образца осуществлялся в диапазоне от комнатной температуры до 500°C со скоростью 2,5 град/мин. Анализ полученных ТГ и ДСК кривых проводили по стандартным методикам [257].

Для определения пространственной однородности сечения (наличие микротрещин) материала термостабилизированной полиакрилонитрильной нити и углеродного волокна, а также размерной однородности природного графита в процессе диспергирования применялись растровые электронные микроскопы JSM-6510LA и JSM-7001F, фирмы Jeol. Устранение эффекта электризации нитей под действием пучка электронов (ускоряющее

напряжение 20 кВ) осуществлялось с помощью напыления платины на подложку с исследуемым образцом [251,258]. Увеличение изображения составляло x100, x500, x1000, x2000 и x7000.

ГЛАВА III. ФАЗОВЫЕ ПРЕВРАЩЕНИЯ МАТЕРИАЛА ПОЛИАКРИЛОНИТРИЛЬНОЙ НИТИ В ПРОЦЕССЕ ТЕРМОМЕХАНИЧЕСКОЙ ОБРАБОТКИ

Фазовые превращения в наноструктурированной и хорошо текстурированной системе в условиях термомеханического воздействия, исследуемое в настоящей работе, отличается той существенной особенностью, что вновь формирующаяся фаза, являющаяся промежуточной при получении углеродного волокна, отличается по химическому составу от исходной системы. Этот процесс развивается в твердой фазе, сопровождается объемными изменениями материала и может приводить к появлению пространственной неоднородности (поровой структуры) филаментов.

Рассмотрим структурный аспект процесса и, основываясь на изложенных экспериментальных данных, а также данных литературных источников, обсудим следующие вопросы:

- как влияют режимы изотермической термомеханической обработки (температура и вытягивающая нагрузка) на изменение линейных размеров жгута волокна;
- какова тонкая структура исходного ПАН волокна, как влияют режимы изотермической термомеханической обработки на изменение размеров областей когерентного рассеивания и фазового состава материала;
- как влияют температура и вытягивающая нагрузка на изменение текстуры материала в процессе термостабилизации.

Анализ результатов исследования завершим моделью процесса формирования структуры термостабилизированного волокна. Обсудим также возможные пути оптимизации процесса термостабилизации ПАН волокна.

3.1. Изменение структуры полиакрилонитрильной нити в процессе одностадийной термостабилизации

3.1.1 Влияние режимов термообработки на изменение линейных размеров полиакрилонитрильной нити

Во время изотермической обработки ПАН волокна в атмосфере воздуха при различных режимах ТМО наблюдается первоначально пластическое течение материала. По мере продолжения термостабилизации волокна вытяжка материала сменяется усадкой, обусловленной протеканием химических реакций дегидрогенизации, циклизации и окисления. Так на начальном этапе термостабилизации материала ПАН¹ нити (степень кристалличности материала $C \sim 75\%$, пикнометрическая плотность $\gamma = 1,175 \text{ г/см}^3$) при температуре 245°C и вытягивающей нагрузке $0,6 \text{ г/текс}$ наблюдается достаточно активное увеличение ее длины на 2% . Однако протекающие структурно-химические изменения материала полиакрилонитрила обуславливают замедление этого процесса, и по истечению 20 минут термообработки происходит сокращение длины нити (рис.3.1). После ТМО в течение 6 часов величина усадки материала ПАН нити составляет $\sim 12\%$ относительно первоначальной длины волокна.

Проследим изменение величины пикнометрической плотности материала ПАН волокна при температуре изотермической обработки 245°C . Оказалось, что по мере увеличения продолжительности ТМО значение γ постепенно растет. Так после 1 часа термообработки величина γ увеличивается на $\sim 8\%$. Значение пикнометрической плотности достигает $1,466 \text{ г/см}^3$ после 6 часов ТМО (пикнометрическая плотность полностью термостабилизированного ПАН волокна составляет $1,4-1,5 \text{ г/см}^3$).

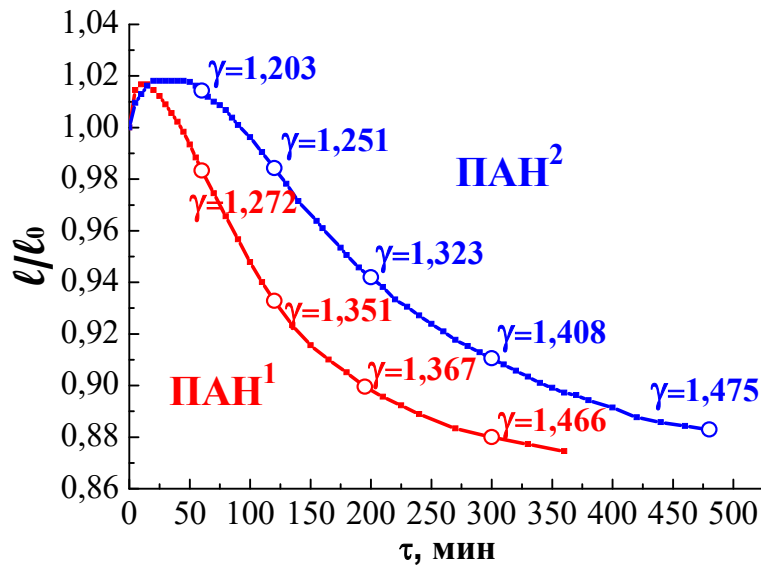


Рис.3.1. Зависимость относительной длины (l/l_0) и пикнометрической плотности (γ , г/см³) материала ПАН нити от продолжительности изотермической обработки в атмосфере воздуха при $245 \pm 1^\circ\text{C}$ и вытягивающей нагрузки 0,6 г/текс. Плотность исходной ПАН¹ и ПАН² нити 1,175 и 1,182 г/см³ соответственно.

Повышение температуры изотермической обработки материала ПАН¹ нити до 255°C несколько ускоряет изменение отношения l/l_0 , при этом величина усадки после термообработки в течение 6 часов остается в пределах 12% (рис.3.2). Уменьшение значения усадки нити и времени, по истечению которого не наблюдается заметного сокращения длины, происходит при температуре 265°C термостабилизации и составляет $\sim 10\%$ и 4 часов соответственно.

Заметное (до $\sim 5\%$) увеличение вытяжки на начальном этапе термостабилизации и уменьшение величины усадки материала ПАН¹ нити в процессе изотермической обработки наблюдается при температуре 275°C (рис.3.2). После ~ 7 минут термообработки величина вытяжки достигает значения порядка 5%. По мере увеличения продолжительности ТМО происходит сокращение длины до 6% (после 2 часов) относительно первоначального значения длины нити. В процессе термостабилизации при более высокой (285 и 290°C) температуре величина вытяжки на начальном

этапе обработки резко увеличивается, достигает 9 и 13% соответственно по истечению 5 минут ТМО, и не компенсируется последующей усадкой нити, протекающей во время термообработки в течение одного часа (т.е. нить не приобретает исходные значения длины).

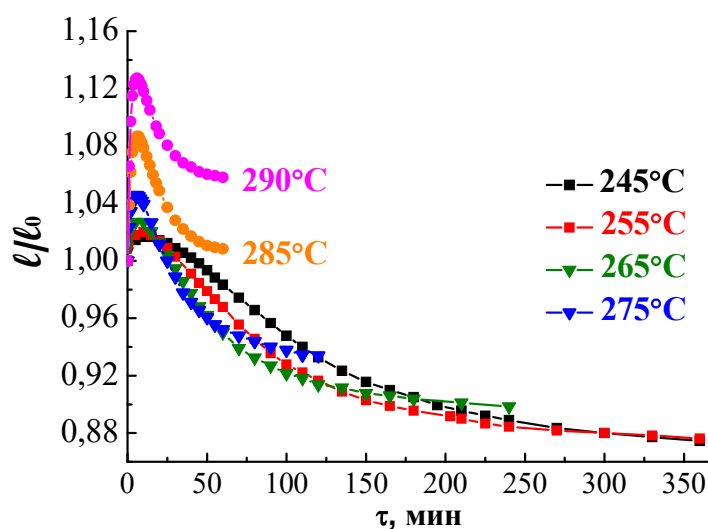


Рис.3.2. Изменение относительной длины (l/l_0) материала ПАН¹ нити от продолжительности изотермической обработки при вытягивающей нагрузке 0,6 г/текс в атмосфере воздуха.

Степень кристалличности и пикнометрическая плотность исходной ПАН² нити более высокие – ~79% и 1,185 г/см³. Кинетика изменения l/l_0 и γ такой нити при 245°C отличается от описанной выше (рис.3.1), протекает значительно медленнее. На начальном этапе термообработки также наблюдается увеличение длины нити до 2%, но заметное сокращение размеров происходит только после 60 минут термостабилизации. Величина усадки ПАН² нити достигает значения ~11% после ТМО в течение 8 часов.

Пикнометрическая плотность материала ПАН² также увеличивается с повышением продолжительности ТМО. В данном случае после 1 часа изотермической обработки значение γ материала увеличивается на 2%. При этом пикнометрическая плотность достигает значения 1,466 г/см³ за более длительный промежуток термообработки (~450 минут).

В процессе термообработки при температурах 255°C и 265°C величина усадки нити составляет ~12% (рис.3.3), но уменьшается время ТМО до 6 и 4 часов соответственно, по истечению которого не происходит существенных изменений длины. При повышении температуры до 275°C вытяжка полиакрилонитрильной нити на начальном этапе термообработки достигает ~5% (после 10 минут термообработки), а результирующая усадка нити через 2 часа равна приблизительно 12%. В процессе термостабилизации при 285 и 290°C вытяжка нити на начальном этапе обработки увеличивается до 8 и 16% соответственно, которая только при 290°C не компенсируется последующей усадкой, равной 8% относительно максимальных размеров (вытяжки). Следует отметить, что временной интервал увеличения длины ПАН² нити при всех исследованных режимах термообработки в ~2 раза больше по сравнению таковым для ПАН¹ при тех же температурах.

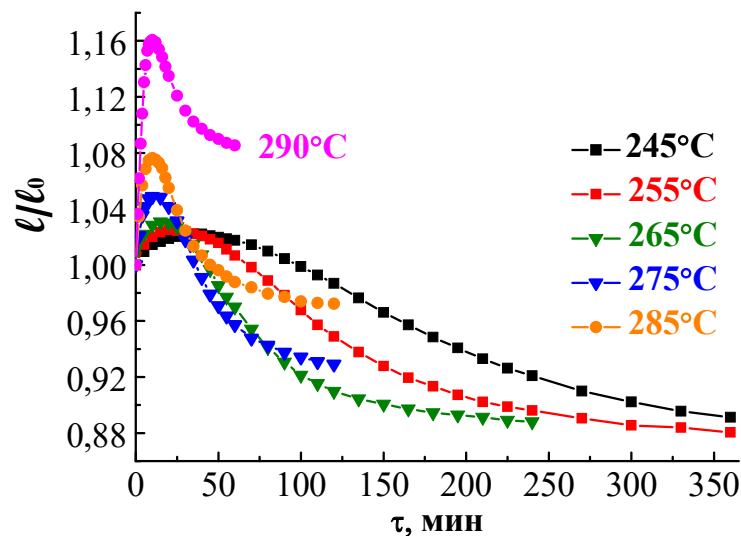


Рис.3.3. Зависимость относительной длины (l/l_0) материала ПАН² нити от продолжительности изотермической обработки при вытягивающей нагрузке 0,6 г/текс в атмосфере воздуха.

Рассмотрим влияние вытягивающей нагрузки на изменение линейных размеров нити при постоянной температуре обработки 255°C. В том случае, когда вытягивающая нагрузка на ПАН¹ жгут уменьшена в 3 раза и равна 0,2 г/текс, пластического течения материала в первые минуты термообработки

не наблюдается, происходит плавное сокращение длины волокна (рис.3.4). После ТМО в течение 4 часов длина волокна сократилась на 16,5%. Повышение вытягивающей нагрузки до 1,0 г/текс приводит к значительному увеличению величины вытяжки (приблизительно в шесть раз) на начальном этапе ТМО до 12% (после 15 минут выдержки в зоне нагрева). При дальнейшей термообработке удлинение нити не компенсируется последующей усадкой волокна, которая составляет ~6% от максимального значения вытяжки.

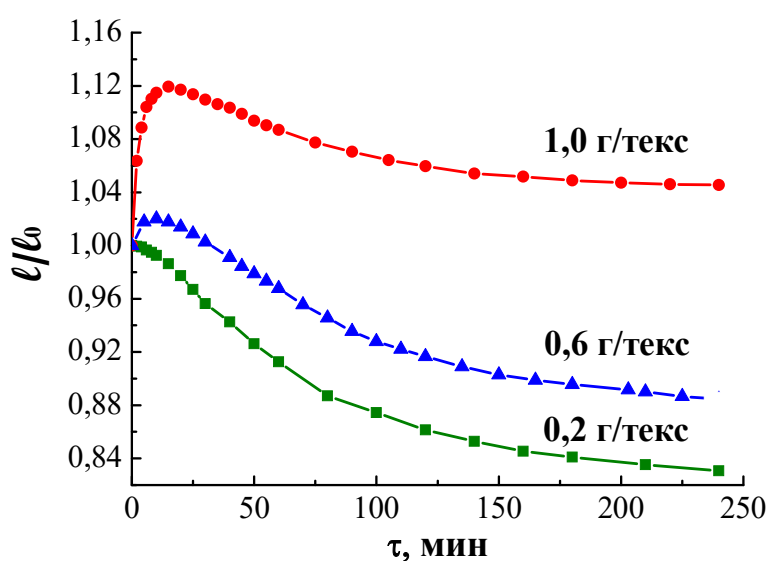


Рис.3.4. Изменение относительной длины (l/l_0) ПАИ¹ нити в процессе термостабилизации при $T=255^\circ\text{C}$ и вытягивающих нагрузках 0,2, 0,6 и 1,0 г/текс.

Линейные размеры нити ПАИ² при $P = 0,2$ г/текс и температуре обработки 255°C , в отличие от ПАИ¹ жгута, возрастает на 0,5% (рис.3.5). Сокращение длины нити происходит через 25 минут термостабилизации. После 4 часов термообработки значение усадки составляет 17%. При повышении вытягивающей нагрузки до 1,0 г/текс наблюдается семикратное увеличение величины вытяжки по сравнению с нагрузкой 0,6 г/текс. Удлинение нити достигает значения ~14% после 30 минут ТМО. Дальнейшее увеличение продолжительности термообработки приводит к сокращению

длины волокна и через 4 часа термостабилизации усадка жгута не компенсирует вытяжку на начальном этапе.

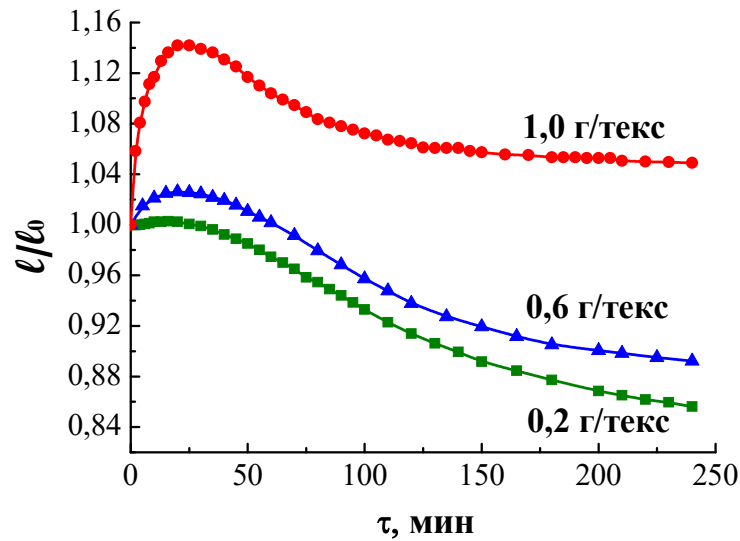


Рис.3.5. Изменение относительной длины (l/l_0) материала ПАН² нити в процессе термообработки при $T=255^\circ\text{C}$ и вытягивающих нагрузках 0,2, 0,6 и 1,0 г/текс.

Таким образом, повышение температуры термостабилизации от 245 до 290°C обусловило сокращение времени (с ~25 до ~6 минут) пластического течения материала ПАН¹ на начальной стадии термообработки, при этом величина вытяжки увеличивается в ~6 раз. Временной интервал, в течение которого наблюдается вытяжка волокна ПАН², степень кристалличности и пикнометрическая плотность которого более высокая, увеличен при всех исследованных температурных режимах в ~2-2,5 раза по сравнению с ПАН¹. Резкое сокращение величины усадки исследованных нитей наблюдается при температурах термообработки 275°C и выше. Повышение вытягивающей нагрузки от 0,2 до 1,0 г/текс приводит к шестикратному и семикратному увеличению величины вытяжки для ПАН¹ и ПАН² соответственно. При высоких значениях P наблюдается не значительное сокращение длины нити, которое не компенсирует вытяжку на начальных этапах ТМО.

Экспериментальные результаты и литературные данные приводят к заключению о достаточно сложном поведении термомеханических кривых

материала ПАН волокна в температурном интервале 150-300°C. Это обусловлено протеканием фазовых переходов в полимере. В нашем случае на начальном этапе изотермической ТМО полимер достаточно быстро нагревается до температур, превышающих практически вдвое температуру расстекловывания [22] и переходит в вязкотекучее состояние. В результате действия вытягивающей нагрузки наблюдается пластическое течение материала, длина нити увеличивается. Поскольку температура термостабилизации достаточно высокая, превышает температурный интервал начала протекания реакций циклизации, дегидрогенизации и окисления, одновременно в материале начинается фазовое превращение, которое сопровождается уменьшением объема [14, 42, 64, 66]. В результате действия этих двух факторов в условиях ТМО наблюдаемое удлинения нити постепенно затормаживается и сменяется ее сокращением (усадкой).

При температуре 245°C (нагрузка на жгут 0,6 г/текс) максимальное удлинение ПАН¹ нити составляет ~2 %. При этом степень кристалличности полимера, рассчитанная по данным рентгеноструктурного анализа, увеличивается до 83%. Продолжение изотермической термообработки обуславливает сокращение линейных размеров нити, усадка при значении индекса ароматичности материала 53% составляет ~14%, термомеханическая кривая выходит на плато.

Повышение температуры ТМО от 245 до 290°C существенно влияет на термомеханические кривые ПАН волокна. Временной интервал, в течение которого происходит пластическое течение ПАН¹ сокращается в 1,7 раз (с 10 до 6 минут). При этом величина вытяжки резко увеличивается до ~12%, рис.3.6. Такие заметные изменения линейных размеров волокна сопровождаются уменьшением его диаметра, табл.3.1. Следует отметить, что по мере повышения температуры ТМО при достижении максимальной вытяжки степень кристалличности полимера увеличивается до ~80–83%.

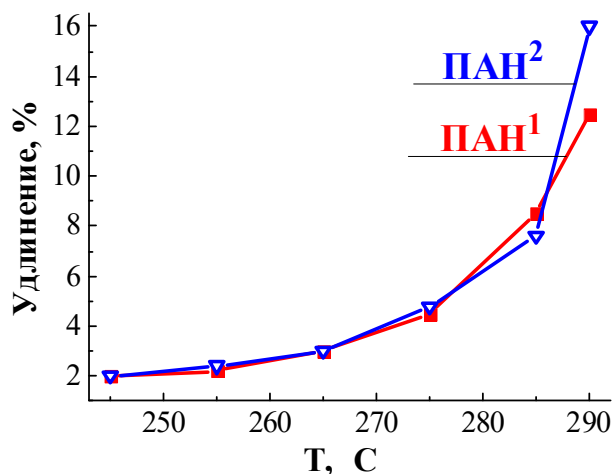


Рис.3.6. Зависимость максимального удлинения нити (%) на начальной стадии термостабилизации от температуры ТМО при постоянной вытягивающей нагрузке 0,6 г/текс.

Продолжение термообработки стимулирует более глубокое протекание дегидрогенизации, окисления и циклизации, развивается формирование новой фазы. В результате структурно-химических преобразований материала наблюдается сокращение длины жгута. При достижении индекса ароматичности термостабилизируемого ПАН волокна до значений 45 – 50% термомеханические кривые выходят на плато.

Таблица 3.1

Изменение диаметра материала ПАН¹ нити (D) в процессе термостабилизации при 255°C

Продолжительность ТМО	D, мкм	
	Нагрузка на жгут 0,6 г/текс	Нагрузка на жгут 1,0 г/текс
Исходная нить	11,1	11,1
10 минут	10,52	9,74
20 минут	-	9,35
40 минут	10,26	9,30
60 минут	8,90	9,20
120 минут	9,62	9,33
240 минут	9,14	9,07

Величина усадки зависит от температуры ТМО и сокращается с ~14 до ~7% при 245 и 290°C соответственно рис.3.7. При температуре ТМО 285°C и выше усадочные эффекты не компенсируют вытяжку материала нити на начальном этапе термостабилизации.

При малых (0,2 г/текс) значениях вытягивающей нагрузки на жгут ПАН¹ удлинения волокна на начальной стадии ТМО при 255°C не наблюдается. Повышение механического воздействия на жгут до 1,0 г/текс обуславливает увеличение максимальной вытяжки на начальном этапе ТМО в 6 раз, до 12%. При этом степень кристалличности изменяется незначительно.

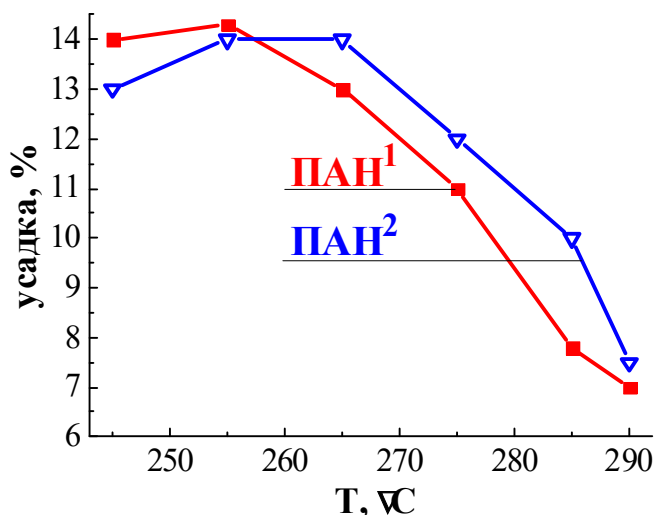


Рис.3.7. Зависимость величины усадки нити (%) в процессе ТМО от температуры при постоянной вытягивающей нагрузке 0,6 г/текс.

Временной интервал, в течение которого наблюдается вытяжка волокна ПАН², степень кристалличности и пикнометрическая плотность которого более высокая, увеличен при всех исследованных режимах термообработки в ~2–2,5 раза по сравнению с ПАН¹. При этом величина вытяжки при температурах ниже 285°C незначительно превосходит таковое значение для нити ПАН¹. При более высокой температуре (290°C) вытяжка ПАН² превосходит таковую ПАН¹ на 23%. Следует также отметить, что по

мере повышения температуры ТМО при достижении максимальной вытяжки степень кристалличности полимера ПАН² увеличена по сравнению с нитью ПАН¹.

Величина усадки жгута ПАН² при повышении температуры ТМО от 245 до 255 и 265°С увеличивается от 13 до 13,6 и 14% соответственно. При более высоких температурах ТМО наблюдается уменьшение величины усадки. Однако следует отметить, что при этих температурах усадка нити ПАН² превосходит таковые значения нити ПАН¹ на ~10%. Усадочные эффекты не компенсируют вытяжку материала ПАН² нити на начальном этапе термостабилизации только при температуре 290°С.

При малых (0,2 г/текс) значениях вытягивающей нагрузки на жгут ПАН² наблюдается незначительная (~0,5%) вытяжка материала в процессе ТМО при 255°С. Повышение механического воздействия на жгут до 1,0 г/текс обуславливает увеличение максимальной вытяжки на начальном этапе ТМО до 14%.

Таким образом, повышение температуры ТМО обуславливает увеличение вытяжки жгута на начальном этапе термостабилизации в 6–8 раз. При этом временной интервал удлинения жгута сокращается в ~4 раза.

Усадка материала нити при достижении индекса ароматичности 53–58% незначительно увеличивается при повышении температуры изотермической обработки до 265°С и существенно уменьшается при более высоких температурах ТМО. Можно предположить, что при таких высоких температурах материал волокна быстро теряет способность пластического течения. Поскольку изменение химического и фазового состава материала, сопровождающееся объемными изменениями, продолжается, можно ожидать нарушения пространственной однородности филаментов термостабилизированной нити, появления микропор.

3.1.2. Фазовые превращения материала полиакрилонитрильной нити в процессе одностадийной термостабилизации

Рассмотрим особенности структурных преобразований материала полиакрилонитрильной (ПАН) нити в процессе низкотемпературной окислительной термостабилизации, влияние технологических приемов получения исходной нити и режимов термообработки на фазовые превращения материала.

На рентгенограмме исходного ПАН волокна наблюдаются характерные для кристаллической структуры полиакрилонитрила максимумы при значениях $2\theta \sim 17$ и ~ 29 градусов, соответствующие дифракции от семейства плоскостей (010) и (300), PDF 00-048-2119. Одновременно присутствует широкий дифракционный максимум в области $2\theta \sim 26^\circ$, обусловленный рассеянием излучения нанодисперсной фазой, межслоевое расстояние которой достаточно близко к структуре турбостратного углерода и составляет $\sim 0,340$ нм (рис.3.8). На начальном этапе термообработки, соответствующий пластическому течению материала волокна, наблюдается увеличение интенсивности и уменьшение интегральной ширины дифракционного максимума 010. Одновременно происходит уменьшение интенсивности максимума при $2\theta \sim 29$ градусов. Дальнейшее продолжение термостабилизации приводит к уменьшению интенсивности дифракционного максимума при значениях $2\theta \sim 17$ градусов, наблюдается также смещение его центра тяжести в сторону меньших углов. После завершения процесса термостабилизации волокна на дифрактограмме выделяются два широких максимума при значениях $2\theta \sim 16$ и $\sim 25,5$ градусов.

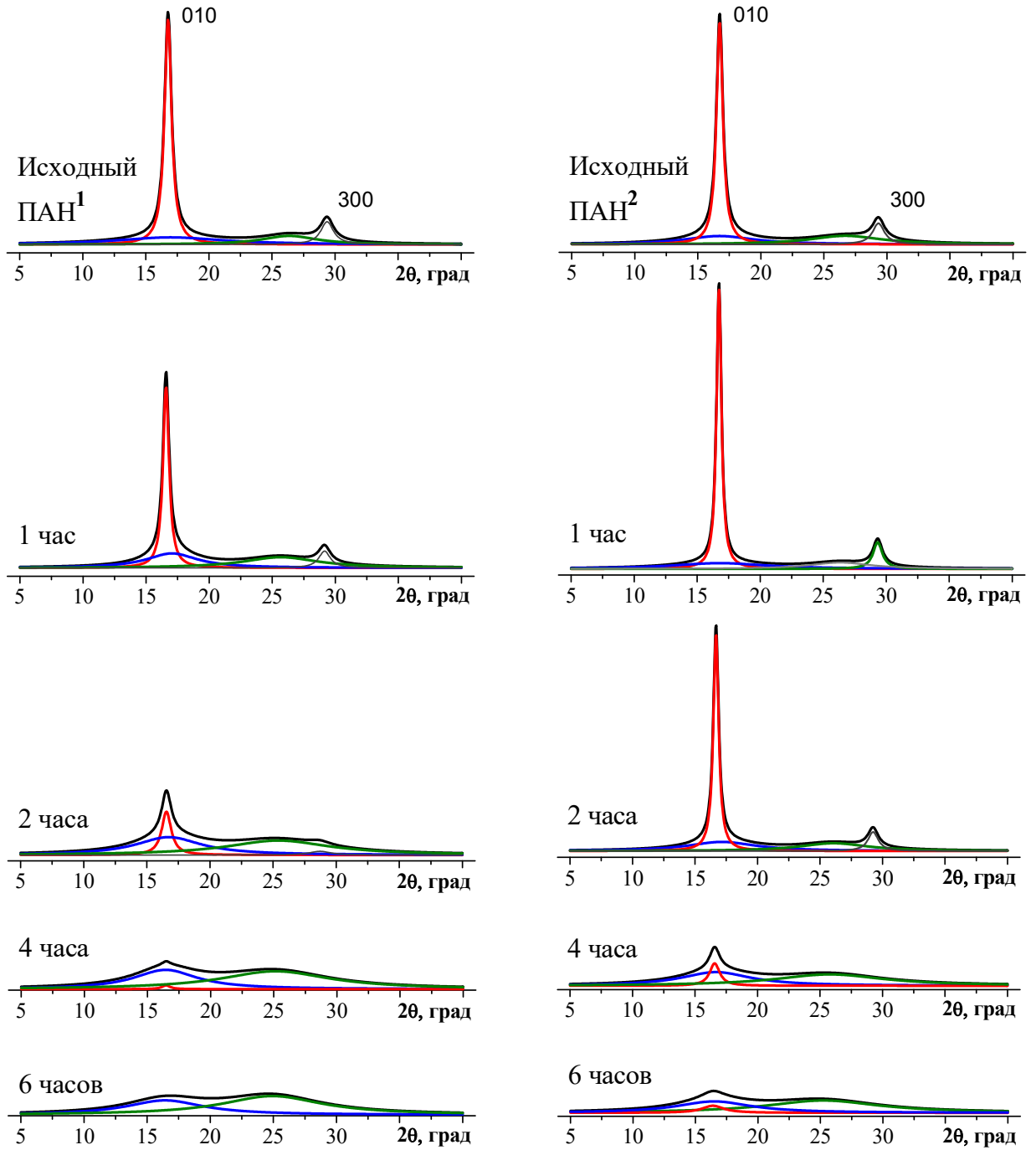


Рис.3.8. Изменение дифракционной картины материала ПАН волокна в процессе термостабилизации ($T = 245^\circ\text{C}$, $P = 0,6$ г/текс) и результаты разделение экспериментально наблюдаемого дифракционного максимума на минимальное число компонент, описываемых функцией Лоренца.

Рассмотрим более детально фазовый состав и структурные преобразования материала ПАН¹ волокна, изготовленного с применением диметилсульфоксида, в процессе термостабилизации. Степень кристалличности (С) ПАН¹ нити после термообработки в течение 20 минут (температура 245°С, вытягивающая нагрузка 0,6 г/текс) увеличивается на ~9% (с 75 до 83%), затем начинает постепенно уменьшаться и после 4 часов ТМО значение С достигает 43% (табл. 3.2). Одновременно возрастает и индекс ароматичности материала, так значение АІ волокна, стабилизированного в течение 4 часов ТМО, составляет 42% (табл.3.3).

Таблица 3.2

Влияние температуры термостабилизации на изменение степени кристалличности (С) материала полиакрилонитрильного волокна при значении вытягивающей нагрузки 0,6 г/текс

Температура, °С	Степень кристалличности после термообработки в течение:					
	10 минут	20 минут	30 минут	1 часа	2 часов	4 часов
волокно ПАН¹						
245	-	83	-	72	53	43
255	-	83	-	75	47	-
265	-	81	-	62	-	-
275	84	-	66	49	-	-
285	76	-	50	-	-	-
290	75	-	46	-	-	-
волокно ПАН²						
245	-	85	-	84	79	49
255	-	85	-	79	66	-
265	-	82	-	71	59	-
275	83	-	82	46	-	-
285	81	-	70	-	-	-
290	81	-	48	-	-	-

После изотермической обработки в течение 6 часов на рентгенограмме более четко формируется дифракционный максимум при $2\theta \sim 26^\circ$, указывающий на формирование в процессе термостабилизации параллельно

ориентированных фрагментов углеродных слоев. Индекс ароматичности материала достигает значения 53%. Дальнейшее продолжение термообработки обуславливает увеличение интегральной интенсивности вновь сформировавшегося максимума и одновременное уменьшение интенсивности максимума (010) полиакрилонитрила.

Таблица 3.3

Зависимость изменения индекса ароматичности (AI) полиакрилонитрильного волокна от температуры термостабилизации при значении вытягивающей нагрузки 0,6 г/текс

Температура, °C	Индекс ароматичности после термообработки в течение:					
	30 минут	1 часа	2 часов	4 часов	6 часов	8 часов
волокно ПАН¹						
245	-	-	19	42	53	-
255	-	-	26	50	58	-
265	-	18	46	56	-	-
275	-	31	53	-	-	-
285	26	51	-	-	-	-
290	37	54	-	-	-	-
волокно ПАН²						
245	-	-	-	23	35	54
255	-	-	14	50	53	-
265	-	-	42	55	-	-
275	-	32	54	-	-	-
285	-	39	56	-	-	-
290	30	51	-	-	-	-

Профиль дифракционного максимума (010) ПАН¹ сформирован наложением двух максимумов, соответствующих ОКР1 и ОКР2, имеющих средние размеры ~13,0 и ~1,0 нм (при расчете размеров полагаем, что физическое уширение дифракционного максимума обусловлено только дисперсностью), табл. 3.4. Межплоскостное расстояние ОКР1 и ОКР2, соответственно, 5,289 и 5,235 ангстрем. При этом ~56% кристаллической фазы ПАН¹ формируют ОКР1.

На начальном этапе активного увеличения линейных размеров нити (20 минут ТМО) наблюдается возрастание количества фазы ОКР1 (на ~5%), при этом происходит уменьшение количества ОКР2 (рис.3.9).

Таблица 3.4

Изменение среднего значения размеров ОКР (L) и межплоскостного расстояния (d) волокна ПАН¹ в процессе изотермической обработки при вытягивающей нагрузке $P = 0,6$ г/текс.

Температура обработки, °С	Продолжительность обработки	L, нм			d, Å		
		ОКР1	ОКР2	ОКР3	ОКР1	ОКР2	ОКР3
Исходное волокно		13,2	0,9	1,7	5,289	5,235	3,378
245	20 минут	17,3	1,0	1,6	5,309	5,179	3,318
	1 час	15,4	1,8	1,3	5,346	5,200	3,470
	2 часа	9,8	1,4	0,9	5,355	5,297	3,505
	4 часа	9,3	1,4	0,9	5,369	5,405	3,532
	6 часов	-	1,2	0,9	-	5,401	3,574
255	20 минут	17,4	1,01	1,5	5,295	5,365	3,425
	1 час	14,2	1,8	1,4	5,332	5,234	3,514
	2 часа	9,2	1,4	0,9	5,357	5,384	3,499
	4 часа	-	1,3	0,9	-	5,386	3,582
	6 часов	-	1,1	0,9	-	5,544	3,566
265	20 минут	16,2	1,1	1,4	5,276	5,406	3,407
	1 час	11,2	1,8	1,2	5,330	5,292	3,518
	2 часа	-	1,4	0,9	-	5,440	3,583
	4 часа	-	1,0	0,9	-	5,548	3,581
275	10 минут	18,1	1,0	1,7	5,269	5,367	3,377
	30 минут	13,2	1,7	1,2	5,320	5,282	3,559
	1 час	10,1	1,2	0,9	5,313	5,384	3,493
	2 часа	-	1,0	1,0	-	5,470	3,555
285	10 минут	17,3	1,3	1,2	5,278	5,303	3,401
	30 минут	9,5	1,2	0,9	5,320	5,411	3,460
	1 час	-	1,0	0,9	-	5,561	3,569
290	10 минут	16,2	1,0	1,3	5,283	5,285	3,438
	30 минут	10,8	1,3	0,9	5,342	5,402	3,529
	1 час	-	1,0	0,9	-	5,598	3,574

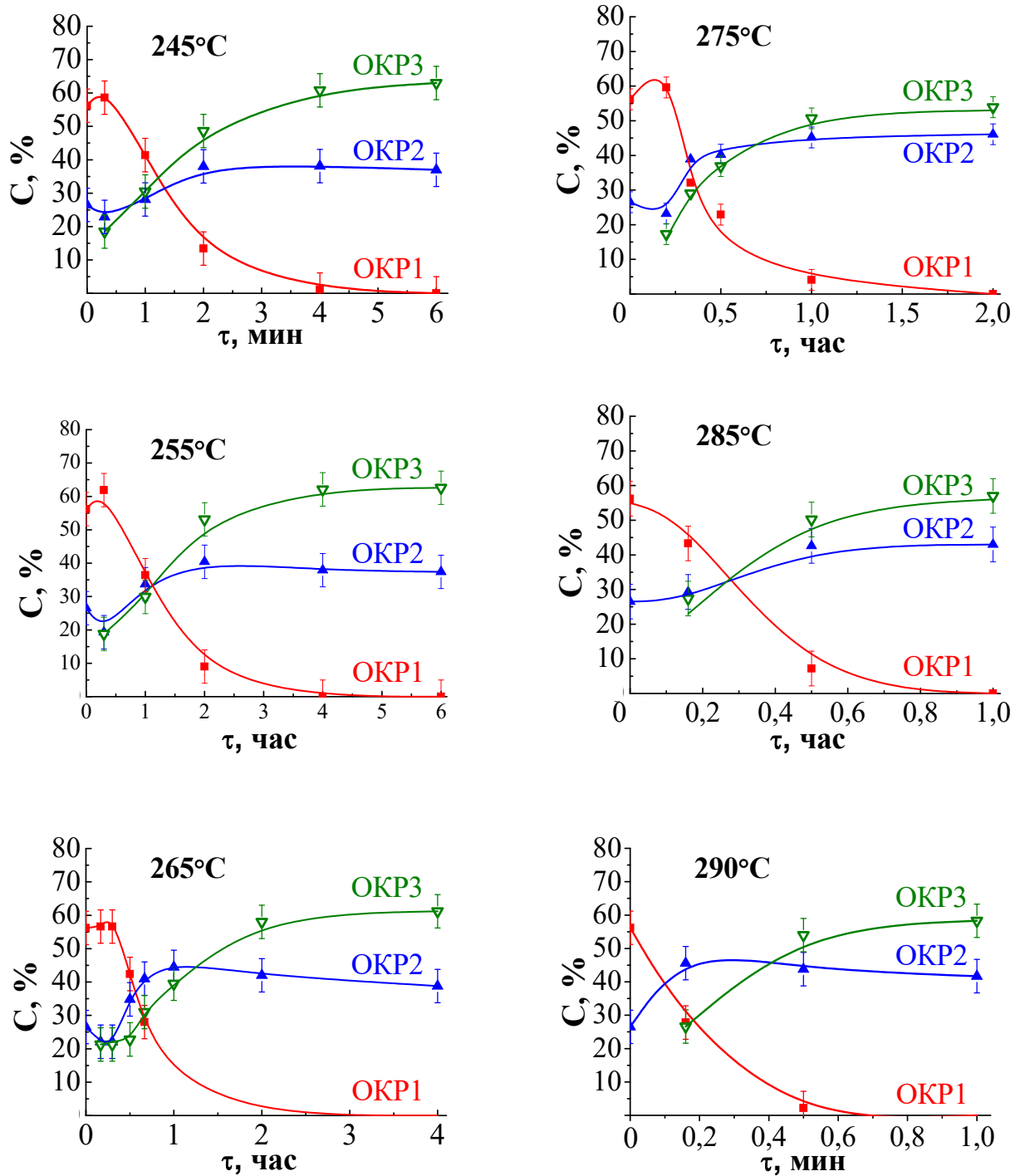


Рис.3.9. Изменение фазового состава материала ПАН¹ в процессе изотермической обработки при температурах 245, 255 и 265, 275, 285 и 290°C и постоянной вытягивающей нагрузке на жгут $P = 0,6$ г/текс.

Дальнейшее продолжение ТМО обуславливает уменьшение количества кристаллической составляющей полиакрилонитрила (ОКР1), при этом наблюдается постепенное возрастание содержания вновь формирующейся фазы – ОКР3. Также наблюдается незначительное увеличение количества

фазы дисперсного полиакрилонитрила – ОКР2. После 6 часов термообработки материал переходит в двухфазное состояние, количественное соотношение фаз ОКР2:ОКР3 составляет 37:63%.

На стадии пластического течения нити средние размеры ОКР1, ориентированных параллельно оси нити, увеличиваются на ~30% после 20 минут ТМО. Дальнейшее увеличение продолжительности термообработки обуславливает уменьшение степени кристалличности материала, при этом начинают уменьшаться и средние размеры ОКР1. После обработки в течение 6 часов диспергирование ОКР1 завершается, материал волокна переходит в двухфазное высокодисперсное состояние со средними размерами ОКР порядка 1,0 нм, таблица 3.4. Средние размеры наиболее дисперсной составляющей кристаллической фазы ПАН (ОКР2) в процессе термостабилизации остаются в пределах 0,9 – 1,8 нм. Следует отметить тот факт, что размеры ОКР3 так же остаются в пределах 0,9 – 1,7 нм.

Повышение температуры изотермической обработки до 255°C обуславливает существенное сокращение времени, в течение которого формируется двухфазная высокодисперсная структура термостабилизированного волокна. Дифракционный максимум 010 фазы ОКР1 на рентгенограмме не наблюдается уже после обработки волокна в течение 4 часов (табл. 3.4). Степень кристалличности материала в этом случае уменьшается до 47% (табл.3.2). Дальнейшее продолжение ТМО приводит к увеличению индекса ароматичности стабилизированных волокон и после 6 часов термостабилизации значение **AI** составляет 58% (табл. 3.3).

Средние размеры ОКР1, ориентированных вдоль оси волокна, на начальной стадии активного увеличения линейных размеров нити (после 20 минут ТМО) возрастают на 30%. При увеличении продолжительности термообработки наблюдается уменьшение средних размеров ОКР1, при этом средние размеры ОКР высокодисперсных составляющих (ОКР2 и ОКР3) остаются в пределах 0,9 – 1,8 нм. Количество вещества ОКР1 полиакрилонитрила после ТМО в течение 20 минут возрастает на 10%, через

2 часа термостабилизации процентное содержание этой фазы уменьшается до 7%. Одновременно наблюдается увеличение количества дисперсных составляющих ОКР2 и ОКР3. После 4 часов ТМО соотношение ОКР2:ОКР3 составляет 37:63%. Дальнейшее увеличение продолжительности изотермической обработки до 6 часов не изменяет количественных соотношений высокодисперсных фаз (рис.3.9).

При более высоких температурах (265 и 275°C) процесс диспергирования ОКР1 активизируется, материал нити переходит в двухфазное состояние через 2 часа изотермической обработки. Индекс ароматичности материала достигает значения ~54% при температуре 275°C через 2 часа термостабилизации, в то время как при меньшей температуре 265° материал приобретает это же значение **AI** за 4 часа. Средние размеры ОКР1 после 20 минут ТМО при 265°C возрастают в 1,2 раза (с 13,2 до 16,2 нм). Дальнейшее продолжение термообработки обуславливает уменьшение средних размеров ОКР1. После 1 часа ТМО значение **L** уменьшается до 11,2 нм, при этом увеличиваются средние размеры высокодисперсной составляющей ОКР2 до 1,8 нм. Увеличение продолжительности термообработки приводит к уменьшению средних размеров этой фазы, после 4 часов средние значения **L** составляют ~1,0 нм. На протяжении всего этапа термостабилизации при данном температурном режиме средние размеры дисперсной составляющей ОКР3 остаются в пределах 0,9 – 1,4 нм. При повышении температуры изотермической обработки до 275°C средние размеры ОКР1 увеличиваются в 1,4 раза после 10 минут ТМО. Средние размеры высокодисперсной составляющей ОКР2 остаются в пределах 1,0 – 1,7 нм на протяжении всей стадии термостабилизации.

При температурах обработки 285 и 290°C наблюдается уменьшение количества фазы ОКР1 на начальных этапах пластического течения волокна (рис.3.9). После 10 минут ТМО количество вещества ОКР1 уменьшается на 23 и 50% соответственно. Также сокращается время, необходимое для формирования структуры термостабилизированного волокна, до 1 часа ТМО.

Индекс ароматичности материала составляет ~53%. 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 режимов оказались порядка 1,0 нм.

Таким образом, повышение температуры изотермической обработки от 245 до 290°C стимулирует фазовый переход полиакрилонитрила в структуру термостабилизированного волокна. Процесс фазового перехода завершается в ~6 раз быстрее.

Рассмотрим особенности структурных преобразований материала полиакрилонитрильного волокна, изготовленного с применением диметилформамида (ПАН²), в процессе низкотемпературной изотермической обработки. Кристаллическая составляющая исходного ПАН² также сформирована двумя типами областей когерентного рассеивания, средние размеры которых 14,4 и 1,3 нм (межплоскостное расстояние 5,297 и 5,304 ангстрем соответственно). Степень кристалличности волокна ПАН² выше – 79%, при этом ОКР1 включают ~54% кристаллической фазы (рис.3.10).

Средние размеры ОКР1 ПАН² после термообработки в течение 20 минут и 1 часа при 245°C и вытягивающей нагрузке 0,6 г/текс увеличиваются на 20 и 34 % соответственно (табл. 3.5). При этом степень кристалличности материала возрастает на 7,5% и составляет ~85% (табл. 3.2). Увеличение продолжительности обработки приводит к диспергированию ОКР1, после 6 часов ТМО среднее значение L уменьшается до 4,2 нм. После изотермической обработки в течение 8 часов материал волокна ПАН² становится высокодисперсным двухфазным (табл.3.5, рис.3.10). Индекс ароматичности стабилизированного волокна в данном случае составляет 54% (табл.3.3). Размеры высокодисперсной составляющей ОКР2 в процессе термостабилизации остаются в пределах 0,8 – 1,8 нм.

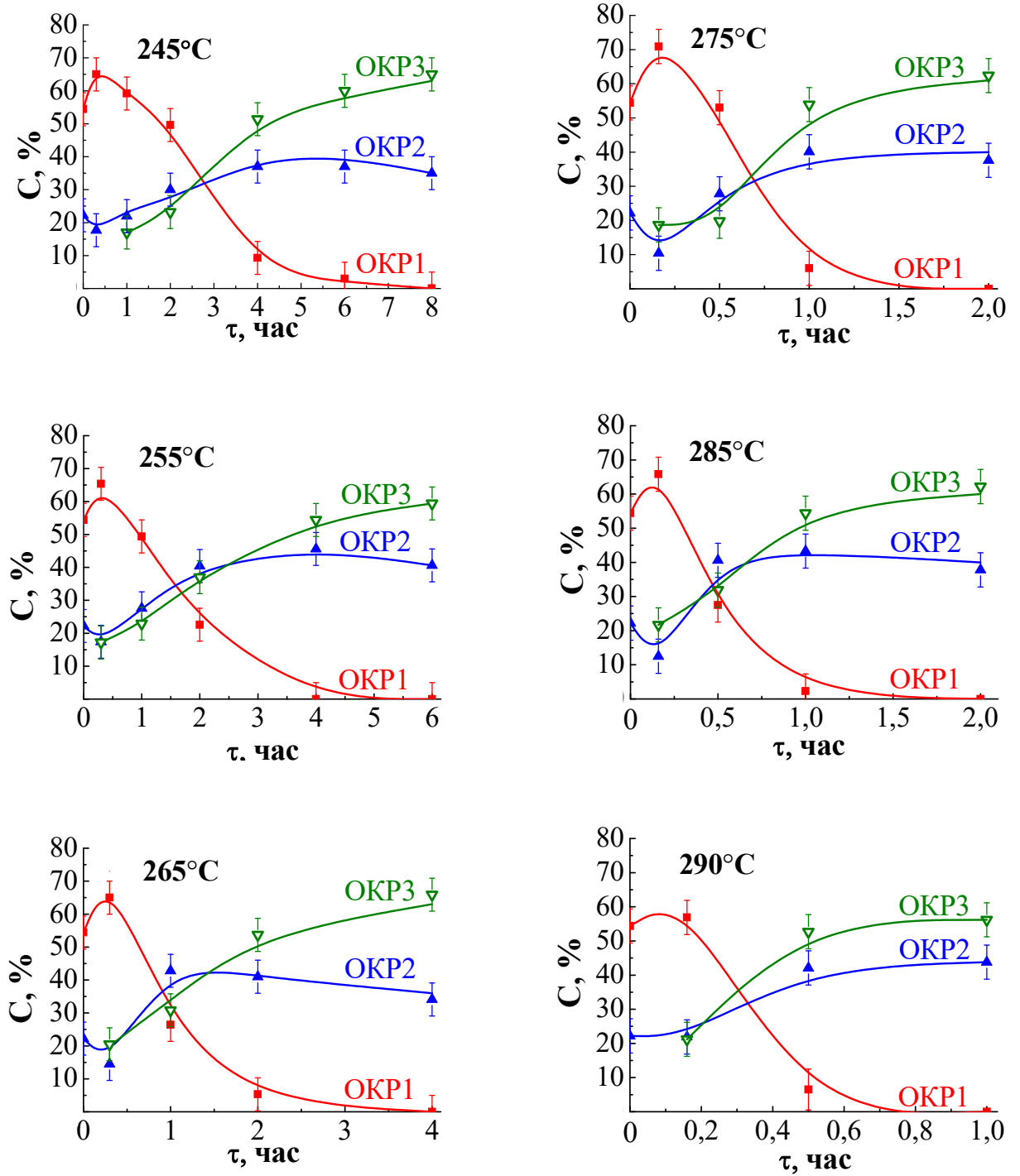


Рис.3.10. Изменение фазового состава волокна ПАН² в процессе термостабилизации при температурах 245, 255 и 265, 275, 285 и 290°C и постоянной вытягивающей нагрузке на жгут $P = 0,6$ г/текс.

Изменение среднего значения размеров ОКР (L) и межплоскостного расстояния (d) волокна ПАН² в процессе термостабилизации при вытягивающей нагрузке $P = 0,6$ г/текс.

Температура обработки, °С	Продолжительность обработки	L, нм			d, Å		
		ОКР1	ОКР2	ОКР3	ОКР1	ОКР2	ОКР3
Исходное волокно		14,4	1,3	1,3	5,297	5,304	3,337
245	20 минут	17,3	0,8	1,5	5,297	5,101	3,383
	1 час	19,3	1,0	1,5	5,298	5,280	3,382
	2 часа	17,5	1,4	1,4	5,315	5,171	3,415
	4 часа	9,1	1,3	0,9	5,349	5,314	3,456
	6 часа	4,2	1,2	0,8	5,405	5,375	3,532
	8 часов	-	1,8	0,7	-	5,538	3,633
255	20 минут	22,7	1,3	1,4	5,276	5,177	3,376
	1 час	18,2	1,3	1,4	5,305	5,147	3,377
	2 часа	12,4	1,8	1,3	5,335	5,261	3,556
	4 часа	-	1,2	0,9	-	5,443	3,575
	6 часа	-	1,0	1,0	-	5,444	3,562
265	20 минут	19,0	1,0	1,2	5,281	5,429	3,433
	1 час	13,0	1,6	1,4	5,327	5,261	3,514
	2 часа	3,5	1,2	1,9	5,371	5,382	3,519
	4 часа	-	1,2	0,9	-	5,554	3,606
275	10 минут	18,4	1,4	1,3	5,308	5,434	3,481
	30 минут	19,5	1,2	1,5	5,303	5,227	3,415
	1 час	7,6	1,3	0,9	5,315	5,376	3,484
	2 часа	-	1,0	0,9	-	5,645	3,592
285	10 минут	19,0	1,2	1,0	5,271	5,350	3,416
	30 минут	16,2	1,7	1,4	5,322	5,251	3,556
	1 час	0,8	1,2	0,9	5,355	5,355	3,565
	2 часа	-	1,0	0,9	-	5,549	3,595
290	10 минут	19,7	1,4	1,4	5,271	5,356	3,361
	30 минут	9,5	1,3	0,9	5,305	5,434	3,500
	1 час	-	1,0	0,9	-	5,639	3,578

Количественные изменения фазового состава ПАН² также отличаются от описанных выше (рис.3.10). После 20 минут термообработки при 245°С площадь максимума, сформированного кристаллической составляющей ОКР1, увеличивается на ~19%, при этом уменьшается на ~20% количество высокодисперсной фазы (ОКР2). После термообработки в течение 2 часов

количество вещества ОКР1, по сравнению с исходным состоянием, уменьшается на 9% и достаточно четко формируется дифракционный максимум при ~ 26 градусов, указывающий на формирование вновь образующейся фазы ОКР3. По мере увеличения продолжительности термообработки до 8 часов постепенно возрастает количество ОКР3, при этом уменьшается количество вещества ОКР1. Процентное соотношение высокодисперсных составляющих ОКР2:ОКР3 составляет 32:68%. Количество высокодисперсной фазы ПАН (ОКР2) достигает максимального значения после термообработки в течение 4 часов, затем начинает уменьшаться.

Повышение температуры печи до 255 и 265°C обуславливает увеличение средних размеров ОКР1 после 20 минут термообработки на ~ 58 и $\sim 32\%$ соответственно (табл. 3.5). Степень кристалличности материала увеличивается на 7,5 и 4% соответственно (табл. 3.2). При этом количество вещества ОКР1 возрастает на $\sim 20\%$. Дальнейшее увеличение продолжительности ТМО стимулирует постепенное уменьшение количества и средних размеров ОКР1. После 1 часа термостабилизации средние размеры ОКР1 уменьшаются на 20 и 32% по сравнению с максимальными значениями при температурах обработки 255 и 265°C соответственно. Двухчасовая изотермическая обработка обуславливает уменьшение количества ОКР1 до 23 и 5% при указанных температурах. При температуре 255°C средние размеры ОКР1 уменьшаются на $\sim 14\%$ по отношению с исходным материалом, в то время как при более высокой температуре (265°C) средние размеры L уменьшаются в ~ 4 раза и составляют 3,5 нм. Одновременно с диспергированием кристаллического полиакрилонитрила наблюдается и постепенное увеличение количества высокодисперсных составляющих ОКР2 и ОКР3. Так после 6 часов термообработки при 255°C соотношение ОКР2 к ОКР3 составляет 40:60%, в то время как после 4 часов ТМО при более высокой температуре (265°C) это соотношение равно 34:66%. Материал нити

переходит в двухфазное состояние за менее продолжительную термостабилизацию при температуре 265°C (через ~3 часа ТМО). Средние размеры ОКР2 кристаллической фазы ПАН в процессе термостабилизации при этих температурах остаются в пределах 1,0 – 1,8 нм. Индекс ароматичности материала волокна составляет ~54% после 6 и 4 часов ТМО при температурах 255 и 265°C (табл. 3.3).

При температуре изотермической обработки 275°C процесс структурных преобразований материала ПАН² развивается в ~4 раза активнее по сравнению с таковым при 245°C. Степень кристалличности волокна в первом случае, после 1 часа термообработки, составляет 46%, во втором, после 4 часов, оказывается несколько больше – 49%. Количество вещества ОКР1 на начальной стадии пластического течения материала (после 10 минут ТМО) увеличивается на 32%, средние размеры увеличиваются в 1,3 раза. Термообработка в течение 30 минут обуславливает уменьшение количества вещества ОКР1, при этом средние размеры L продолжают возрастать и составляют 19,5 нм. После двух часов изотермической обработки материал переходит в двухфазное состояние, ароматичность материала достигает значения 54%. Средние размеры дисперсной составляющей кристаллического полиакрилонитрила (ОКР2) находятся в интервале 1,0 – 1,4 нм на протяжении всего этапа термостабилизации. В то время как средние размеры новой формирующейся высокодисперсной фазы ОКР3 остаются в интервале 0,9 – 1,5 нм. Процентное соотношение соответствующих фаз после 2 часов ТМО составляет 38:62%.

Повышение температуры изотермической обработки приводит к сокращению времени, в течение которого материал переходит в двухфазное состояние, сформированное дисперсными фазами ОКР2 и ОКР3 (рис.3.10). Так после 2 часов ТМО при температуре 290°C материал состоит только из ОКР2 и ОКР3 с соотношением фаз ~40:60%. Средние размеры соответствующих фаз равны ~1,0 нм. В процессе изотермической термообработки при температуре 285°C процессы протекают в два раза

медленнее, так средние размеры ОКР1, ориентированных параллельно оси нити, после 10 минут увеличиваются на 32%. Увеличение продолжительности ТМО до 30 минут обуславливает диспергирование вещества ОКР1, средние значения L уменьшаются в 1,2 раза по сравнению с максимальными значениями. В то время как при температуре 290°C средние размеры ОКР1 уменьшаются в 2,1 раза после 30 минут термостабилизации. Одновременно наблюдается и уменьшение степени кристалличности материала. Степень кристалличности волокна достигает значения 70 и 48% после 30 минут ТМО при 285 и 290°C соответственно. При этом количество кристаллического ПАН ОКР1 уменьшается до 28 и 5% (285 и 290°C). Количественное соотношение дисперсных составляющих ОКР2:ОКР3 достигает значения 44:56% при 290°C после 1 часа, в то время как при 285°C это соотношение равно 38:62 после 2 часов ТМО. При температуре обработки 290°C индекс ароматичности термостабилизированного волокна достигает значения ~51% за 1 час, в то время как при меньшей температуре (285°C) требуется в два раза больше времени изотермической обработки.

Таким образом, переход ПАН¹ нити в процессе термостабилизации в двухфазное состояние протекает на ~25% активнее по сравнению с таковым в ПАН². При этом соотношение ОКР2:ОКР3 оказывается несколько меньше при всех исследованных температурных режимах.

Повышение температуры термообработки обуславливает ускорение процесса диспергирования кристаллической фазы ПАН (ОКР1) и образования новой фазы (ОКР3). Однако средние размеры ОКР2 и ОКР3 (высокодисперсных составляющих термостабилизированного волокна) в конце процесса, при достижении значений индекса ароматичности материала 51 – 58%, оказываются одинаковыми, ~1,0 нм.

3.1.3. Влияние вытягивающей нагрузки на фазовый переход полиакрилонитрила в структуру термостабилизированного волокна

Рассмотрим влияние механического воздействия на структурные преобразования в процессе изотермической обработки. На стадии термостабилизации материала нити ПАН¹ при значении вытягивающей нагрузки $P = 0,2$ г/текс и температуре 255°С наблюдается постепенное уменьшение количества ОКР1 на начальных этапах изотермической обработки (при соответствующем режиме ТМО не наблюдается пластическое течение материала). После 10 минут термостабилизации количество вещества ОКР1 уменьшается на ~3,5%, при этом степень кристалличности повышается на 8% (с 75 до 82%), табл. 3.6. Одновременно происходит незначительное увеличение высокодисперсной составляющей полиакрилонитрила ОКР2 (рис.3.11) и наблюдается увеличение площади дифракционного максимума при значении $2\theta \sim 25,5$ градусов, свидетельствующее о появлении новой фазы ОКР3, размеры которой ~1 нм. Резкое увеличение количества ОКР2 наблюдается после 40 минут термообработки (на 30% по сравнению с исходным состоянием).

Таблица 3.6

Изменение степени кристалличности (С) материала ПАН волокна в процессе изотермической термостабилизации при 255°С

Нагрузка, г/текс	Степень кристалличности после термообработки в течение:			
	10 минут	20 минут	1 часа	2 часов
ПАН¹				
0,2	82	80	73	49
0,6	-	83	75	47
0,1	80	81	70	48
ПАН²				
0,2	78	80	79	66
0,6	-	85	79	66
0,1	79	80	80	71

Продолжение изотермической обработки обуславливает увеличение содержания высокодисперсной составляющей кристаллического полиакрилонитрила (ОКР2). Индекс ароматичности материала после ТМО в течение 2 и 4 часов составляет 21 и 48 % соответственно (табл. 3.7). Количественное соотношение фаз ОКР2:ОКР3 достигает значения 42:58% после 4 часов термообработки.

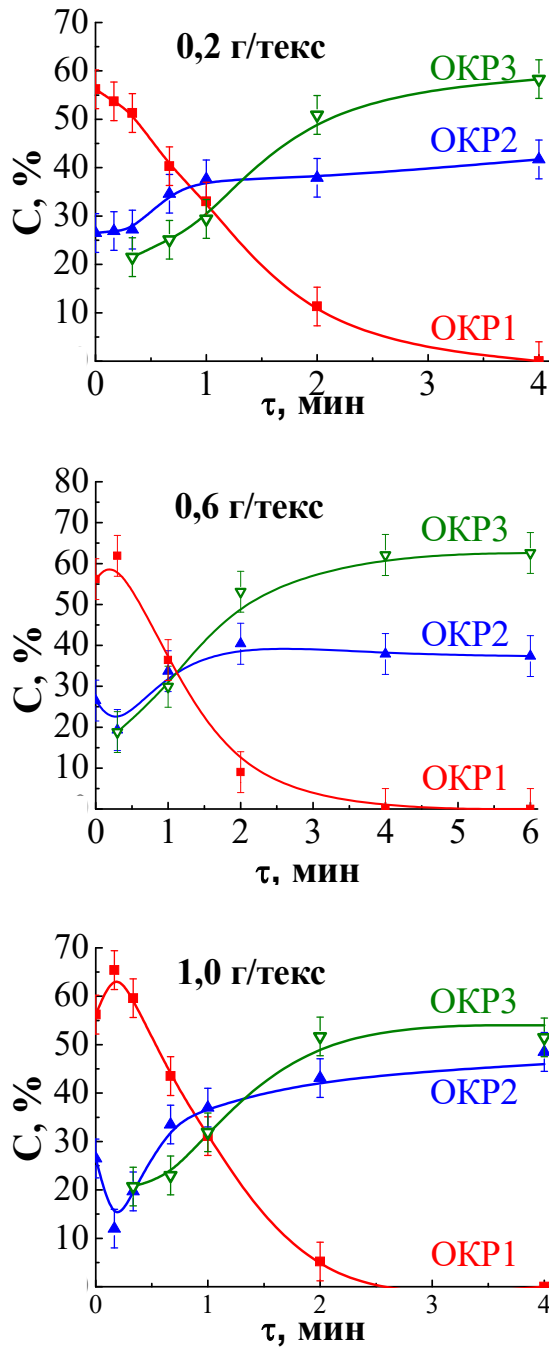


Рис.3.11. Изменение фазового состава материала ПАН¹ в процессе термостабилизации при температуре 255°C и вытягивающих нагрузках 0,2, 0,6 и 1,0 г/текс.

Повышение вытягивающей нагрузки до 1,0 г/текс обуславливает увеличение количества ОКР1 на 15% после 10 минут термообработки. При этом наблюдается двукратное уменьшение количества высокодисперсной составляющей полиакрилонитрила (ОКР2). Продолжение термообработки сопровождается увеличением содержания высокодисперсных составляющих – ОКР2 и ОКР3, и одновременным уменьшением количества вещества ОКР1. Так после 1 часа термообработки количество вещества ОКР1 уменьшается почти в два раза по сравнению с исходным состоянием. При этом увеличивается и содержание дисперсных составляющих ОКР2 и ОКР3 – в 1,4 и 1,8 раз. Индекс ароматичности волокна, термостабилизированного в течение 2 часов, составляет 39%. После 4 часов ТМО значение **AI** повышается в 1,5 раза и равно 57% (табл. 3.7). Процентное соотношение фаз ОКР3:ОКР3 составляет 50:50%.

Таблица 3.7

Изменение значения индекса ароматичности (**AI**) полиакрилонитрильного волокна в процессе изотермической обработки при температуре 255°C

Нагрузка на жгут, г/текс	Индекс ароматичности после термообработки в течение:		
	2 часов	4 часов	6 часов
ПАН¹			
0,2	21	48	-
0,6	26	48	58
1,0	39	57	-
ПАН²			
0,2	14	44	-
0,6	14	46	53
1,0	14	48	-

Рассмотрим влияние вытягивающей нагрузки на изменение средних размеров ОКР1, ориентированных параллельно оси волокна. Так после 20 минут ТМО при **P** = 0,2 г/текс средние размеры ОКР1 повышаются до ~17,0 нм (на ~23%), табл. 3.8. Увеличение продолжительности ТМО обуславливает

уменьшение средних значений L ОКР1 и после 2 часов термообработки достигают значения 11,0 нм. При этом средние размеры высокодисперсных составляющих – ОКР2 и ОКР3, остаются в пределах 1,0 – 1,7 нм. При более высокой нагрузке (1,0 г/текс) после 10 минут ТМО значения L повышаются в 1,4 раза и равны 17,9 нм. Однако после термостабилизации материала в течение 20 минут средние размеры уменьшаются до 14,5 нм. После 1 и 2 часов изотермической обработки средние размеры ОКР1 уменьшаются до 12,7 и 4,5 нм. При этом на протяжении всего этапа термообработки средние размеры наиболее дисперсных составляющих волокна (ОКР2 и ОКР3) находятся в интервале от 0,9 до 1,7 нм.

Таблица 3.8

Влияние вытягивающей нагрузки (P) на изменение размеров ОКР (L) и межплоскостного расстояния (d) волокна ПАН¹ в процессе ТМО при 255°C.

P , г/текс	Продолжи- тельность обработки	L , нм			d , Å		
		ОКР1	ОКР2	ОКР3	ОКР1	ОКР2	ОКР3
Исходное волокно		13,2	0,9	1,7	5,289	5,235	3,378
0,2	10 минут	16,9	1,0	1,4	5,278	5,258	3,376
	20 минут	16,9	1,1	1,4	5,265	5,327	3,398
	40 минут	16,0	1,2	1,3	5,281	5,303	3,402
	1 час	14,2	1,6	1,3	5,339	5,250	3,466
	2 часа	11,3	1,6	1,1	5,303	5,279	3,473
	4 часа	-	1,3	1,0	-	5,444	3,578
0,6	10 минут	18,2	1,0	1,4	5,290	5,478	3,392
	20 минут	17,4	1,0	1,5	5,295	5,365	3,425
	40 минут	16,6	1,3	1,6	5,281	5,197	3,418
	1 час	14,2	1,8	1,4	5,332	5,234	3,514
	2 часа	9,2	1,4	0,9	5,357	5,384	3,499
	4 часа	-	1,3	0,9	-	5,386	3,582
1,0	10 минут	17,9	1,0	1,1	5,269	5,390	3,460
	20 минут	14,5	0,9	1,3	5,270	5,300	3,459
	40 минут	15,1	1,3	1,4	5,281	5,269	3,470
	1 час	12,7	1,7	1,3	5,351	5,237	3,512
	2 часа	4,5	1,2	1,0	5,366	5,389	3,513
	4 часа	-	0,9	1,2	-	5,404	3,496

В отличие от ПАН¹, в процессе изотермической ТМО нити ПАН² при минимальной вытягивающей нагрузке 0,2 г/текс наблюдается увеличение на ~8% количества вещества ОКР1 на начальной стадии термостабилизации (рис.3.12). При этом средние размеры ОКР1 после термообработки в течение 10 минут повышаются с 14,4 до 19,1 нм (табл. 3.9). Дальнейшее увеличение продолжительности ТМО приводит к уменьшению как содержания, так и средних размеров ОКР1. Так после 2 часов термообработки количество ОКР1 уменьшается почти в 2,5 раза по отношению с исходным материалом. Средние размеры этой фазы уменьшаются в 1,5 раза по сравнению с размерами, достигнутыми после 10 минут ТМО. Степень кристалличности материала остается в пределах 78 – 80% на протяжении одного часа изотермической обработки (табл. 3.6). После 2 часов термообработки степень кристалличности материала уменьшается до 66%, при этом индекс ароматичности материала волокна достигает значения 14% (табл. 3.7). Материал переходит в двухфазное состояние через 4 часа ТМО, количественное соотношение фаз ОКР2:ОКР3 составляет 41:59%. Индекс ароматичности в этом случае равен 44%.

При более высокой вытягивающей нагрузке (1,0 г/текс) наблюдается также увеличение количества ОКР1 на 7,5% (20 минут ТМО). Средние размеры ОКР1 увеличиваются на 43% после 20 минут термостабилизации, при этом средние размеры ОКР2 и ОКР3 составляют порядка 0,9 – 1,5 нм на протяжении всего этапа термостабилизации. Кристалличность материала нити остается в пределах 80% вплоть до 1 часа термостабилизации (табл.3.6). После 2 часов изотермической обработки значение *S* уменьшается до ~70%. Средние размеры ОКР1 в данном случае уменьшаются в 1,8 раза по сравнению с максимальными размерами. После 4 часов ТМО количество дисперсной составляющей, вновь формирующейся фазы – ОКР3, достигает значения 62%. Индекс ароматичности материала равен 48% (табл. 3.7).

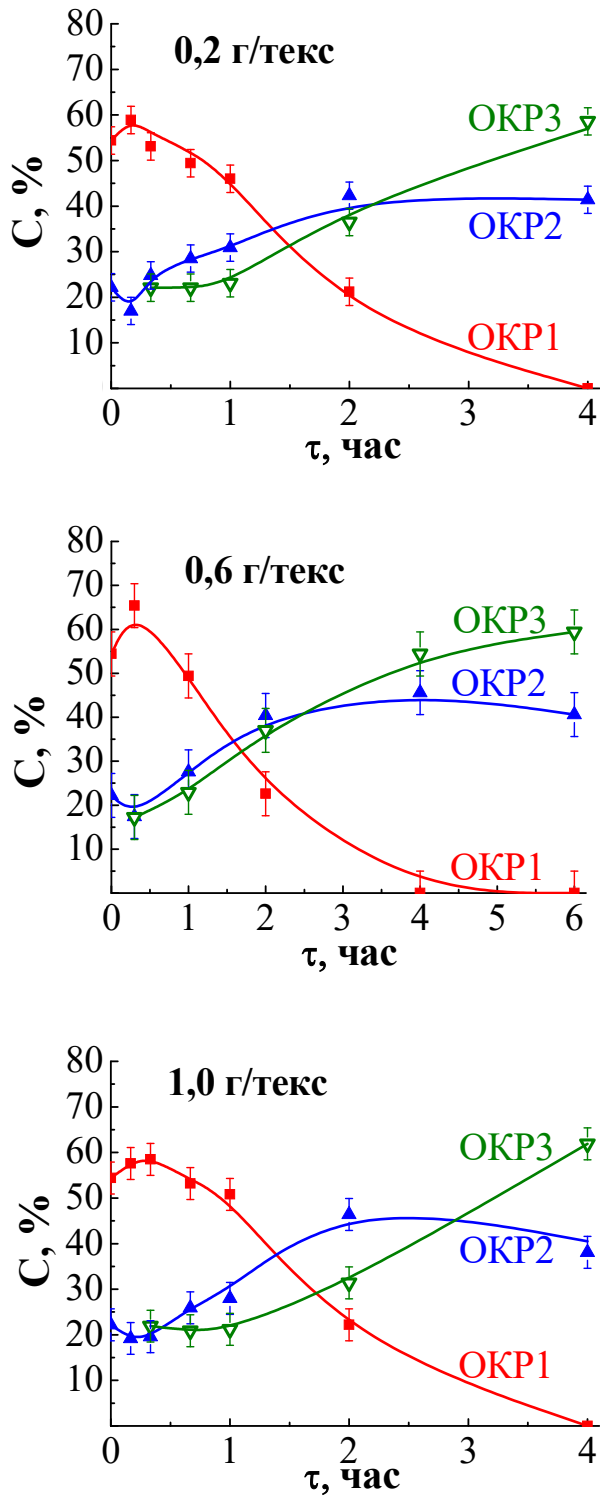


Рис.3.12. Изменение фазового состава материала ПАН² в процессе термостабилизации при температуре 255°C и вытягивающих нагрузках 0,2, 0,6 и 1,0 г/текс.

Влияние вытягивающей нагрузки (**P**) на изменение размеров ОКР (**L**) и межплоскостного расстояния (**d**) волокна ПАН² в процессе термообработки при 255°C.

P, г/текс	Продолжи- тельность обработки	L, нм			d, Å		
		ОКР1	ОКР2	ОКР3	ОКР1	ОКР2	ОКР3
Исходное волокно		14,4	1,3	1,3	5,297	5,304	3,337
0,2	10 минут	19,1	1,3	1,1	5,273	5,506	3,468
	20 минут	18,7	1,1	1,2	5,276	5,435	3,411
	40 минут	17,7	1,0	1,2	5,297	5,283	3,389
	1 час	16,4	1,1	1,2	5,309	5,311	3,439
	2 часа	12,6	1,5	1,2	5,320	5,279	3,526
	4 часа	-	1,3	0,9	-	5,460	3,542
0,6	20 минут	22,7	1,3	1,4	5,276	5,177	3,376
	1 час	18,2	1,3	1,4	5,305	5,147	3,377
	2 часа	12,4	1,8	1,3	5,335	5,261	3,556
	4 часа	-	1,2	0,9	-	5,443	3,575
1,0	10 минут	19,6	1,0	0,9	5,301	5,411	3,352
	20 минут	20,7	1,2	1,2	5,296	5,392	3,386
	40 минут	19,6	1,2	1,4	5,296	5,285	3,402
	1 час	18,4	1,3	1,4	5,301	5,258	3,380
	2 часа	12,0	1,5	1,4	5,325	5,251	3,554
	4 часа	-	1,4	0,9	-	5,464	3,583

Таким образом, повышение вытягивающей нагрузки обуславливает рост средних размеров ОКР1, ориентированных параллельно оси нити, на начальном этапе пластического течения материала. Активизирует процесс диспергирования кристаллического полиакрилонитрила на завершающих этапах термостабилизации.

3.1.4. Влияние режимов изотермической термомеханической обработки на изменение размеров областей когерентного рассеивания и фазового состава материала

Выполненные в данной работе исследования тонкой структуры исходных ПАН волокон позволяют утверждать, что кристаллическая составляющая полиакрилонитрила может быть представлена двумя видами

областей когерентного рассеивания, средние размеры которых ОКР1 и ОКР2 порядка 13-14 и 1 нм соответственно (следует отметить, что попытки анализа профиля дифракционного максимума 010, характерного для структуры ПАН, с целью определения тонкой структуры материала предпринимались и ранее [87], поэтому полученные на новой инструментальной базе с применением современных методов обработки экспериментальные результаты исследования можно рассматривать как продолжение и развитие этой работы). Одновременно на рентгенограмме наблюдается широкий дифракционный максимум в области углов $2\theta \sim 26,3^\circ$ (CuK α -излучение), соответствующий рассеянию от ОКР, средние размеры которых $\sim 1,5$ нм. В процессе термостабилизации наблюдается постепенное увеличение интенсивности и смещение центра тяжести этого максимума в сторону меньших ($2\theta \sim 25,0^\circ$) углов (формируется новая фаза – ОКР3).

Рассмотрим влияние режимов изотермической термомеханической обработки на изменение размеров ОКР1, ОКР2, ОКР3 и фазового состава материала.

На начальной стадии ТМО, соответствующей пластическому течению материала, по-видимому, развивается процесс упорядочения молекулярной структуры, сопровождающийся увеличением размеров (**L**) областей когерентного рассеяния ОКР1. Такого же мнения придерживаются авторы [7, 31]. В то же время значения **L** ОКР2 и ОКР3 практически не изменяются, рис.3.13.

Повышение температуры ТМО до $\sim 275^\circ\text{C}$ (ПАН¹) и $\sim 255^\circ\text{C}$ (ПАН²) активизирует процесс такого упорядочения молекулярной структуры – средние размеры ОКР1 увеличиваются, рис.3.14. Однако после обработки на начальном этапе термостабилизации при более высоких температурах размеры ОКР1 начинают уменьшаться (ПАН¹) или практически не изменяются (ПАН²). Рост размеров ОКР1 сопровождается увеличением количества этой кристаллической фазы.

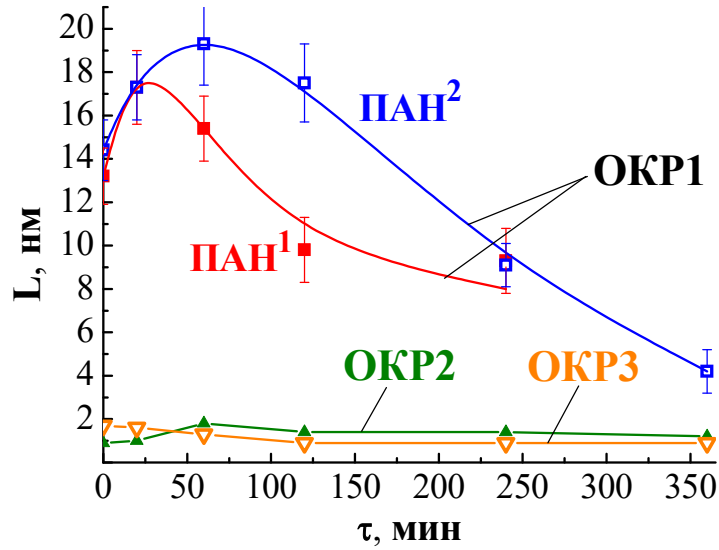


Рис.3.13. Изменение средних размеров ОКР ($\varphi = 0^\circ$) волокон ПАН¹ и ПАН² в процессе ТМО при 245°C и вытягивающей нагрузке 0,6 г/текс.

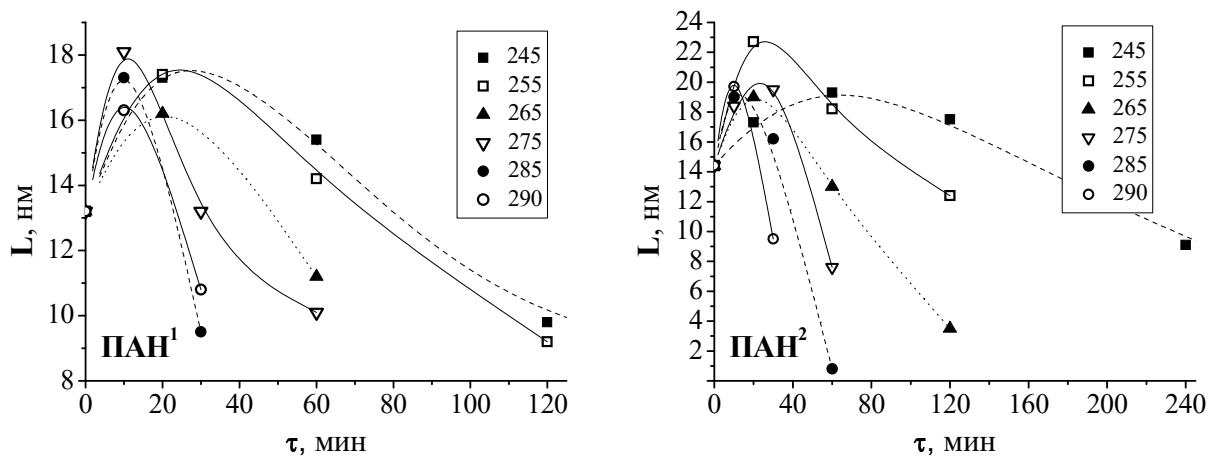


Рис.3.14. Влияние температуры ТМО на изменение средних размеров ОКР1 волокон ПАН¹ и ПАН². Вытягивающая нагрузка 0,6 г/текс.

Дальнейшее продолжение ТМО стимулирует процессы, приводящие к диспергированию крупных ОКР1. Одновременно на рентгенограммах наблюдается увеличение интенсивности максимумов, обусловленных рассеянием излучения на ОКР2 и ОКР3. Увеличение количества вновь формирующейся фазы ОКР3 обуславливает не только уменьшение

количества материала ОКР1, но и сопровождается увеличением количества ОКР2.

Повышение температуры ТМО от 245 до 290°C существенно влияет на кинетику структурных преобразований материала нити. Формирование новой фазы (ОКР3) развивается более активно, наблюдается также увеличение скорости диспергирования крупных ОКР1. Продолжительности обработки, по истечении которой происходит полное разрушение ОКР1 и материал нити переходит в двухфазное состояние, сокращается в ~6 раз. Следует отметить, что при достижении индекса ароматичности материала термостабилизируемой нити 50 – 60% процентное содержание ОКР3:ОКР2 составляет ~60:40% и практически не зависит от режима ТМО. Увеличение механического вытягивающего воздействия на жгут с 0,2 до 1,0 г/текс также обуславливает ускорение структурных преобразований (индекс ароматичности материала после 4 часов ТМО при значении $P=0,2$ и 1,0 г/текс увеличивается с 48% (ПАН¹) и 44% (ПАН²) до 57% (ПАН¹) и 48% (ПАН²) соответственно).

Как было отмечено выше, повышение температуры термостабилизации обуславливает уменьшение величины макроскопической усадки нити. Поэтому можно ожидать, что объемные изменения материала в микрообластях, испытывающих фазовый переход, могут обусловить появление микропор в объеме филаментов. С целью изучения пространственной однородности материала термостабилизированной нити были выполнены исследования ее боковой поверхности и поперечного сечения методом сканирующей электронной микроскопии (СЭМ). Оказалось, что в процессе ТМО формируется бобовидная форма сечения термостабилизированной нити (рис.3.15, рис.3.16). При этом на СЭМ изображениях волокон, прошедших ТМО при 255°C, наблюдаются как однородные по контрасту сечения, так и сечения, содержащие в центральной части пустотелый канал диаметром до ~1,5-2,0 мкм (рис.3.16), который, по видимому, образовался вследствие радиальной усадки материала нити

(процесс формирования новой фазы в приповерхностной области нити развивался более активно, 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.3.15).

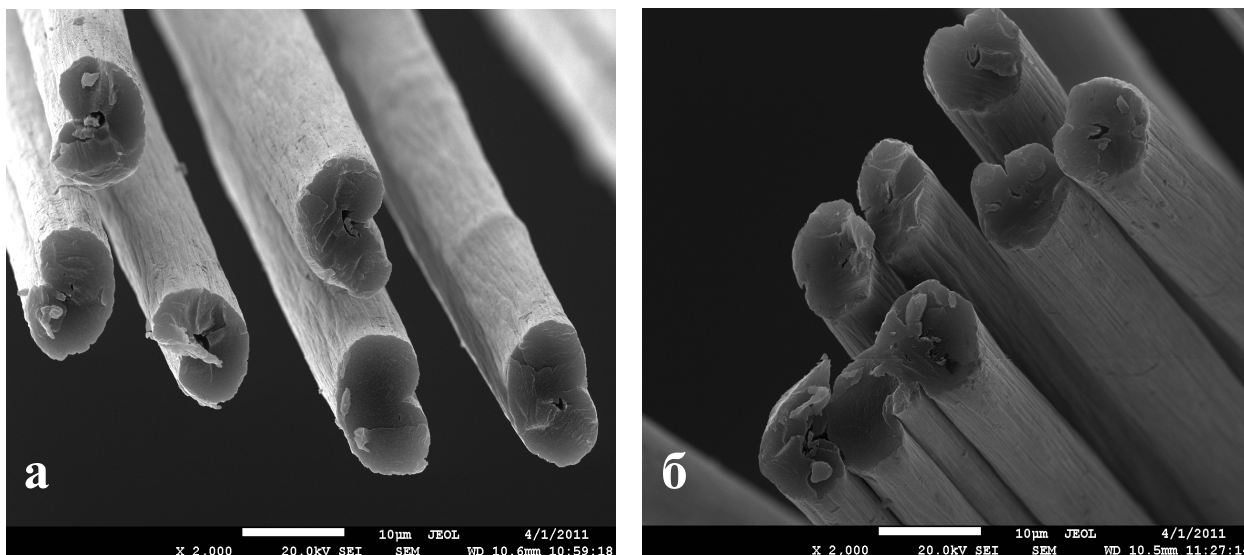


Рис.3.15. СЭМ изображения термостабилизированных ПАН¹ нитей при 255°С и вытягивающих нагрузках 0,6 (а) и 1,0 (б) г/текс. Продолжительность ТМО 6 и 4 часа соответственно. Индекс ароматичности нитей ~57%.

В процессе термостабилизации при 290°С также формируется бобовидное в сечении волокно (рис.3.17). Однако на боковой поверхности нити ПАН¹ наблюдается большое количество пор диаметром порядка 0,1-0,2 мкм (рис.3.18 «б»). В сечении волокна наряду с центральной полостью также видны микропоры диаметром ~0,2 мкм. Следует отметить, что при одинаковых режимах ТМО для материала ПАН² нити характерно формирование более однородной структуры (рис.3.18 «в» и «г»). Это, по-видимому, связано с более медленным протеканием процесса фазового превращения в макрообъеме нити вследствие чего пластическое течение обеспечивает необходимую усадку материала в процессе термостабилизации.

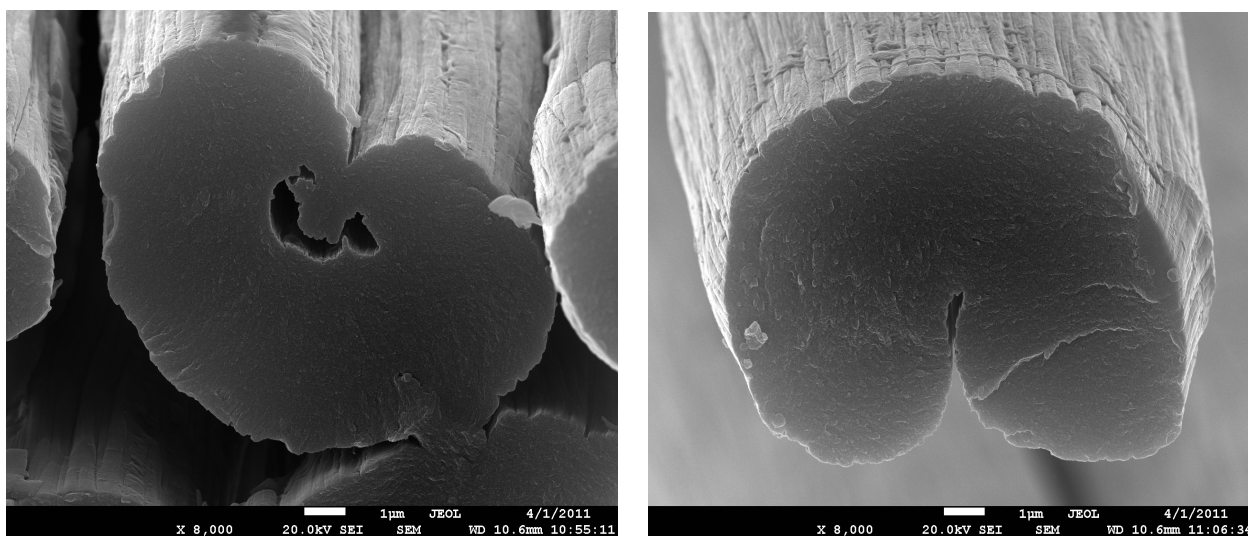


Рис.3.16. Увеличенные изображения термостабилизированных ПАН¹ нитей при 255°C и вытягивающей нагрузке 0,6 г/текс. Продолжительность ТМО 6 часов.

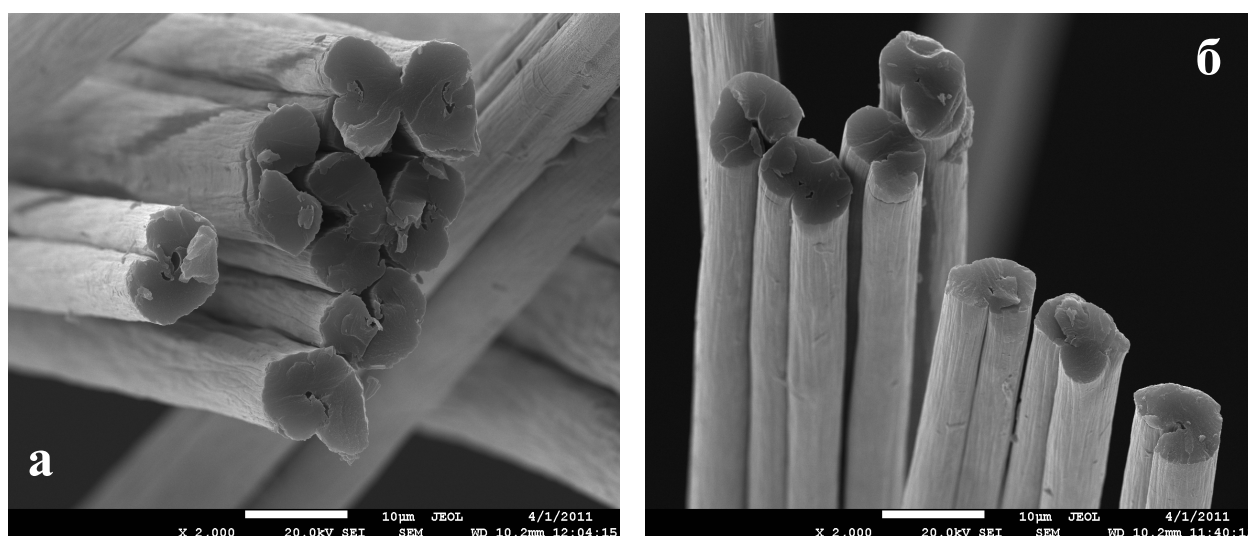


Рис.3.17. СЭМ изображения термостабилизированных ПАН¹ (а) и ПАН² (б) нитей. Продолжительность ТМО 1 час при 290°C и вытягивающей нагрузке 0,6 г/текс. Индекс ароматичности нитей ~53%.

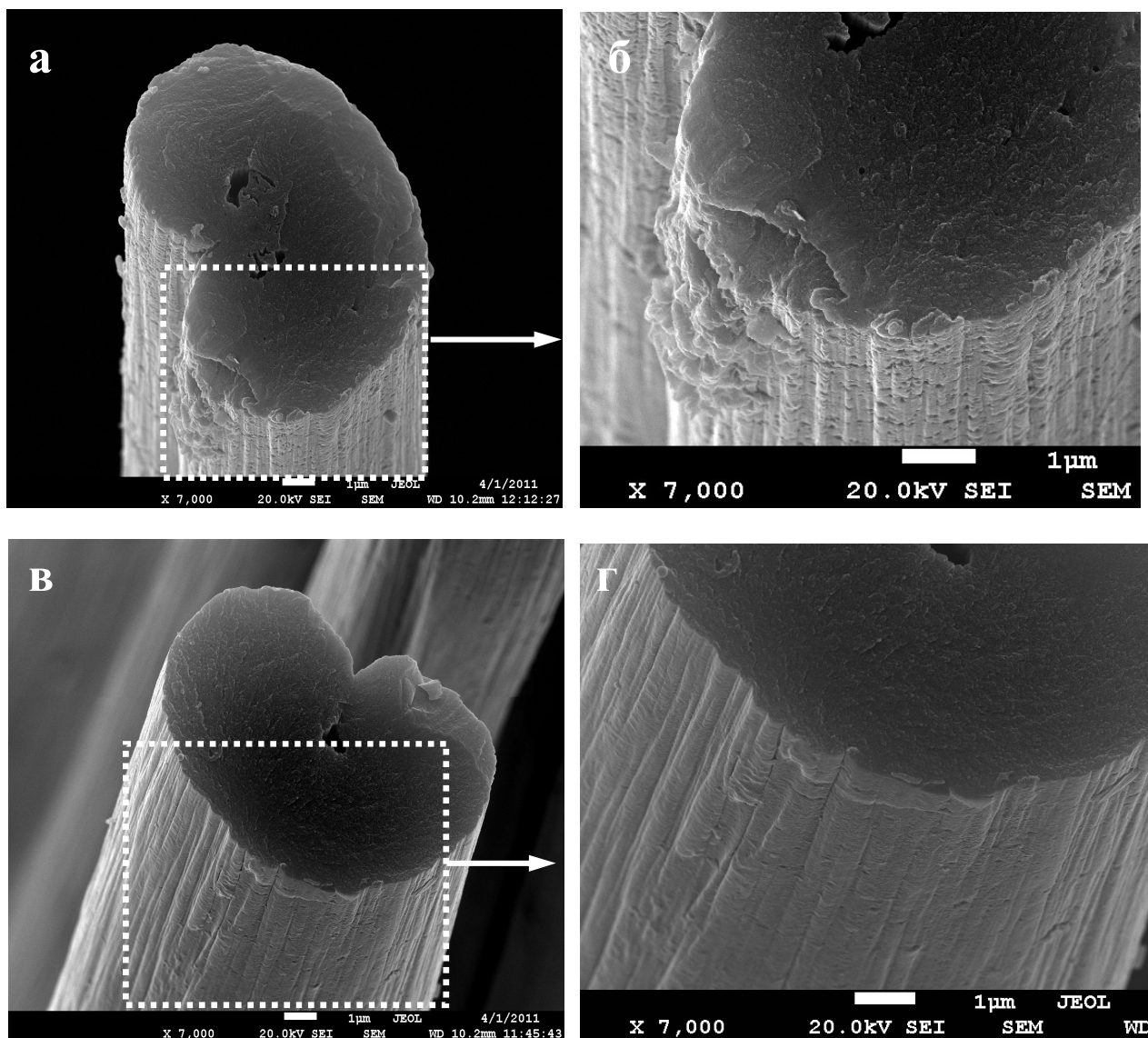


Рис.3.18. Увеличенные изображения термостабилизированных ПАН¹ (а) и ПАН² (в) нитей. Увеличенные изображения боковой поверхности ПАН¹ (б) и ПАН² (г) волокон. Продолжительность ТМО 1 час при 290°С и вытягивающей нагрузке 0,6 г/текс.

Таким образом, структура кристаллической составляющей исходной нити представлена двумя видами ОКР полиакрилонитрила, отличающимися на порядок средними размерами. Протекающие реакции циклизации, дегидрогенизации и окисления стимулируют фазовый переход полиакрилонитрила в промежуточную высокодисперсную фазу (средний размер ОКРЗ порядка 1 нм) – формирующуюся структуру углеродного

волокна. При этом средние размеры ОКР3 и ОКР2 – вновь формирующихся фаз остаются на протяжении окислительной термостабилизации в пределах одного – двух нанометров при всех исследованных режимах ТМО.

Повышение температуры изотермической обработки от 245 до 290°C стимулирует фазовый переход полиакрилонитрила в структуру термостабилизированного волокна. Процесс фазового перехода завершается в ~6 раз быстрее.

Повышение вытягивающей нагрузки обуславливает рост средних размеров ОКР1, ориентированных параллельно оси нити, на начальном этапе пластического течения материала. Активизирует процесс диспергирования кристаллического полиакрилонитрила на завершающих этапах термостабилизации.

3.1.5. Текстурные исследования материала полиакрилонитрильной нити в процессе термостабилизации

Рассмотрим особенности изменения текстуры полиакрилонитрильной (ПАН) нити в процессе изотермической обработки. Для оценки текстуры ПАН нити на различных стадиях перехода в структуру термостабилизированного волокна получены данные по изменению интенсивности, характерного для структуры полиакрилонитрила, дифракционного максимума (010) (для CuK_α – излучения) при значении $2\theta = 16,8^\circ$ от угла φ – ориентировки ОКР относительно оси нити. По полученным данным был вычислен параметр текстуры Z (см. гл. 2.4).

Рассмотрим влияние режимов термостабилизации (механическое вытягивающее воздействие и температура) на изменение текстуры материала волокна в процессе изотермической обработки в атмосфере воздуха.

На рис.3.19 представлены зависимости изменения интенсивности дифракционного максимума (010) материала нити ПАН¹ от угла ориентировки φ при продолжительностях термостабилизации 10, 20, 40, 60 и

120 мин. Температура изотермической обработки 255°C и вытягивающая нагрузка на жгут 0,2, 0,6 и 1,0 г/текс. Параметр текстуры Z , соответствующий полуширине угловой зависимости интенсивности рассеяния $I_{2\theta=16,8^\circ}$ исходного ПАН¹ составляет 5,0 градусов (рис.3.20). После 10 минут ТМО при значении вытягивающей нагрузки 0,2 г/текс параметр текстуры материала ПАН¹ уменьшается на 16% и равен 4,2 градуса. Максимальная текстура ПАН нити достигает значения 4,1 градуса после термостабилизации волокна в течение 20 минут. Увеличение продолжительности термообработки до 60 и 120 минут стимулирует развитие фазового перехода, приводящее к разрушению структуры исходного материала, как следствие повышается показатель текстуры Z до 4,6 и 5,3 градусов соответственно.

При более высокой вытягивающей нагрузке на жгут 0,6 г/текс величина Z достигает минимального значения, равного 3,8 градусов, через ~10 минут термостабилизации. Дальнейшее продолжение ТМО обуславливает повышение текстуры материала, так значение Z составляет 4,0 и 4,2 градусов через 20 и 60 минут термообработки (рис.3.20).

Наибольшая текстура материала на начальной стадии термостабилизации формируется в течение 10 минут ТМО при действии вытягивающей нагрузки 1,0 г/текс. В этом случае значение Z уменьшается на 30% и оказывается равным 3,45 градуса. Увеличение продолжительности термообработки обуславливает постепенный рост значения Z . После ТМО в течение 40 и 60 минут параметр Z увеличивается до 3,7 и 4,5 градусов.

Материал исходного ПАН² более текстурирован, показатель текстуры Z составляет 4,35 градуса. На начальном этапе термостабилизации, соответствующий пластическому течению материала, при вытягивающей нагрузке 0,2 г/текс текстура материала возрастает незначительно по сравнению с материалом ПАН¹ (рис.3.20). Показатель текстуры в процессе термообработки в течение 10 и 20 минут уменьшается на 8 и 11% соответственно. Максимальная текстура достигает значения 3,85 градуса после 20 минут ТМО. Дальнейшее продолжение термообработки приводит к

развитию деструкции материала и, как следствие, нарушение текстурированности, показатель текстуры Z составляет 4,65 градуса через 2 часа термообработки. При этом следует отметить, что текстура материала волокон, термостабилизированных в течение 40 и 60 минут изменяется незначительно.

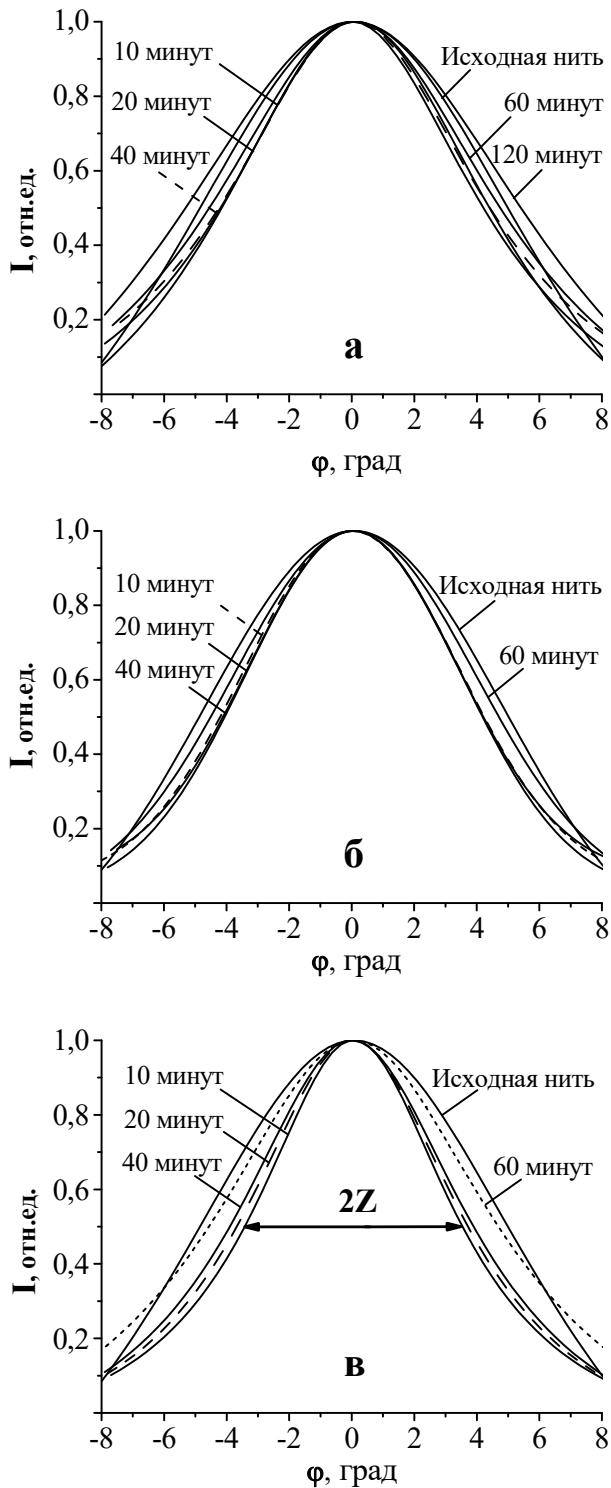


Рис.3.19. Зависимость изменения интенсивности дифракционного максимума (010) от угла ϕ ориентации ОКР относительно оси нити. Температура изотермической обработки материала ПАН¹ 255°С. Продолжительность термообработки 10, 20, 40, 60 и 120 минут. Вытягивающие нагрузки: а) 0,2 г/текс; б) 0,6 г/текс; в) 1,0 г/текс.

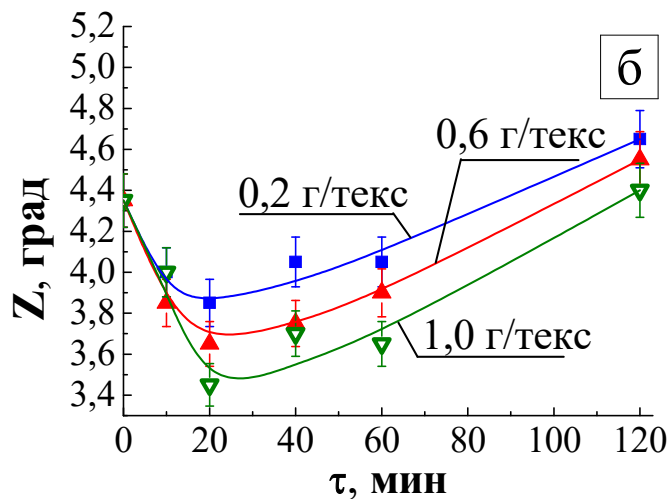
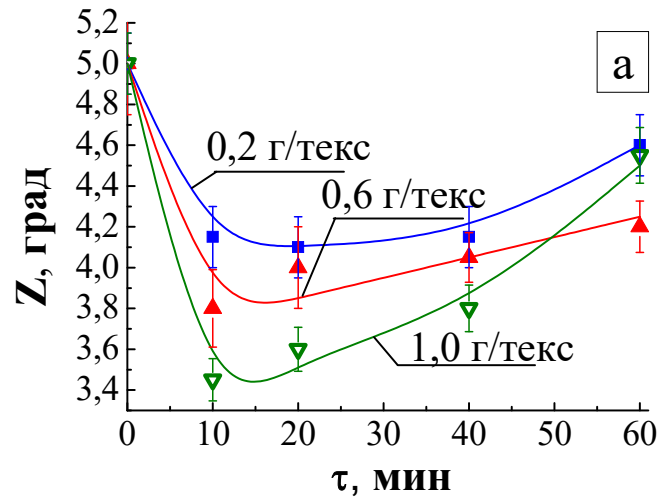


Рис.3.20. Изменение параметра текстуры Z материала ПАН¹ (а) и ПАН² (б) в процессе изотермической обработки при 255°C.

Максимальная текстура, равная 3,65 градуса, достигается в процессе изотермической обработки после 20 минут при действии вытягивающей нагрузки 0,6 г/текс. После 40 минут ТМО показатель текстуры Z увеличивается на 3% и составляет уже 3,75 градуса. Значение Z увеличивается до 4,6 градусов после 2 часов термообработки.

При более высоком значении механического воздействия (1,0 г/текс) максимальная текстура достигается также после 20 минут ТМО и составляет 3,45 градусов. После термообработки в течение 1 и 2 часов параметр текстуры материала увеличивается до 3,65 и 4,4 градусов соответственно.

Рассмотрим влияние температура изотермической обработки на изменение текстуры материала в процессе ТМО при постоянной вытягивающей нагрузке 0,6 г/текс. На рис.3.21 представлены зависимости параметра текстуры Z от температуры обработки для нитей, изготовленных с применением различных технологических приемов получения. При повышении температуры изотермической обработки материала ПАН¹ от 255 до 265°C в результате активации структурных преобразований материала параметр текстуры Z после 5 минут ТМО резко уменьшается на 27% и равен 3,65 градуса. После 20 и 30 минут термообработки текстура материала начинает разрушаться и значение Z в этих случаях увеличивается до 3,75 и 4,1 градусов. Дальнейшее повышение продолжительности ТМО приводит к разрушению материала и параметр текстуры после 1 часа термостабилизации составляет 5,0 градусов.

При более высокой температуре изотермической стабилизации (275°C) временной интервал, в течение которого материал нити оказывается максимально текстурирован (значения Z равно 4,0 градуса), сокращается в ~2,5 раза по сравнению с температурой 265°C. В первом случае необходимо 25 минут термостабилизации, во втором – 10 минут.

Максимальная текстура материала при температуре 275°C достигается после 5 минут ТМО и составляет 3,7 градуса. После 10 минут термообработки начинается процесс разориентации ОКР относительно оси волокна (деструкция материала) и как следствие увеличение показателя текстуры. Так после 40 минут термостабилизации значение Z составляет 5,0 градусов.

В процессе термообработки материала нити ПАН² при температуре 265°C максимальная текстура достигается после 30 минут и равна 3,45 градуса (рис.3.21). На начальном этапе термостабилизации при этом режиме обработки текстура материала повышается. Так после 10 и 20 минут ТМО значение Z материала уменьшается с 3,75 до 3,65 градусов соответственно. После 40 минут значение текстуры составляет 3,5 градуса, при увеличении

продолжительности ТМО до 60 минут показатель Z повышается на 24% (4,35 градуса).

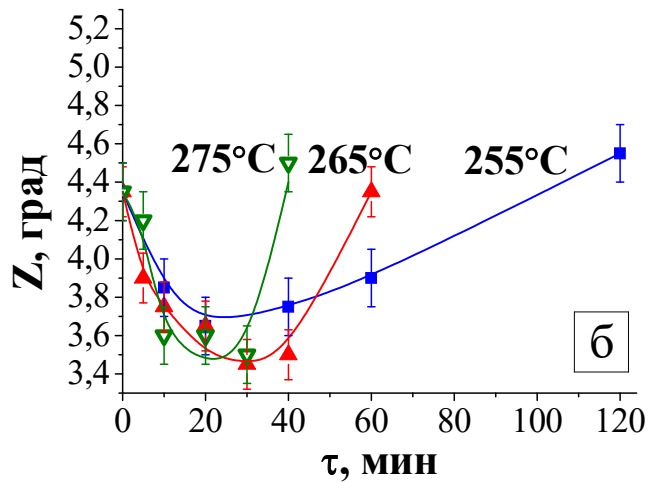
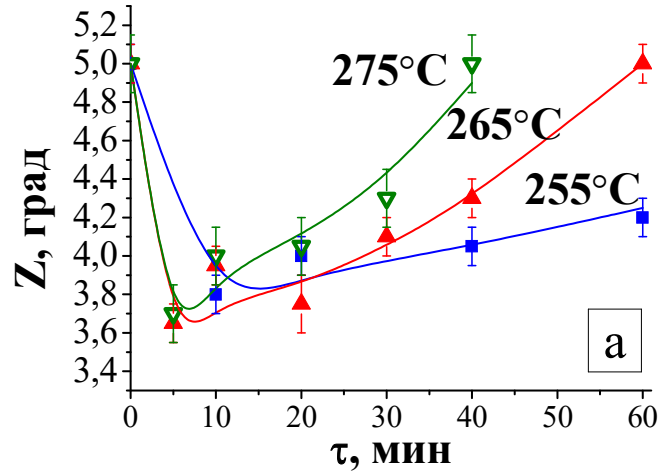


Рис.3.21. Изменение текстуры материала полиакрилонитрильной нити ПАН¹ (а) и ПАН² (б) в процессе изотермической обработки при температуре 255, 265 и 275°C. Вытягивающая нагрузка на жгут 0,6 г/текс.

При повышении температуры стабилизации до 275°C наблюдается процесс увеличения текстуры нити и после 30 минут ТМО начинается деструкция материала. Так минимальное значение Z после 30 минут составляет 3,5 градуса. Термообработка в течение 40 минут приводит к повышению показателя текстуры до 4,5 градусов.

Таким образом, увеличение вытягивающие нагрузки и температуры ТМО стимулируют повышение текстурированности материала на начальных этапах термообработки. При всех исследованных режимах термообработки развитие процессов разрушения материала, уменьшение текстурированности нити, происходит медленнее для нити ПАН² по сравнению с ПАН¹.

3.1.6. Влияние механического воздействия на изменение средних размеров областей когерентного рассеивания

В процессе текстурных исследований были получены серии рентгенограмм от ОКР одного и того же участка образца, ориентированных относительно оси нити в угловом интервале $\varphi = 0, \pm 1^\circ, \pm 2^\circ, \pm 3^\circ, \pm 4^\circ, \pm 5^\circ$, по которым рассчитаны средние размеры L .

На начальном этапе пластического течения материала ПАН¹ нити при 255°C ($\tau = 10$ мин) наиболее активно (в $\sim 1,4$ раза) увеличиваются средние размеры L ОКР, ориентированных вдоль оси нити ($\varphi = 0^\circ$) при нагрузке на жгут 0,6 г/текс (рис.3.22).

Повышение вытягивающей нагрузки до 1,0 г/текс или уменьшение ее до 0,2 г/текс обусловило увеличение $L_{\varphi=0^\circ}$ за этот же временной интервал в $\sim 1,35$ и $\sim 1,28$ раза соответственно. При дальнейшем продолжение ТМО средние размеры начинают уменьшаться, причем изменение размеров зависит от величины вытягивающей нагрузки. Так при механическом воздействии 0,6 и 1,0 г/текс после 20 минут ТМО средние размеры L уменьшились до 17,4 и 15,1 нм соответственно. Однако за этот же промежуток времени при механическом воздействии 0,2 г/текс средние размеры ОКР остаются неизменными (рис.3.23). После 60 минут термостабилизации при нагрузке 0,2 г/текс на жгут значение L уменьшается на 15% от максимальных значений средних размеров и составляют 14,2 нм. При большем механическом воздействии ($P=0,6$ г/текс) средние размеры так же уменьшаются до $\sim 14,2$ нм. Этот процесс развивается более активно в

волокне, находящемся под нагрузкой 1,0 г/текс, $L_{\varphi=0}$ уменьшается до 12,7 нм.

Рассмотрим изменения средних размеров ОКР, ориентированных под различным углом к оси волокна φ , в процессе изотермической термостабилизации при различном механическом воздействии. Средние размеры ОКР исходного ПАН¹ постепенно уменьшаются по мере увеличения угла ориентировки φ . Так значение $L_{\varphi=5^\circ}$ равно 9,9 нм, на ~25% меньше значения $L_{\varphi=0^\circ}$ (рис. 3.22, 3.23).

При действии вытягивающей нагрузки 0,6 г/текс на жгут значения $L_{\varphi=1^\circ}$ и $L_{\varphi=5^\circ}$ после 10 минут ТМО увеличиваются на 35 и 20% соответственно. После 20 минут термостабилизации значения $L_{\varphi=1\div5^\circ}$ практически не изменяются. Дальнейшее продолжение ТМО стимулирует развитие фазового превращения, в результате чего средние размеры ОКР уменьшаются. Так после 60 минут термообработки значения $L_{\varphi=0^\circ}$ и $L_{\varphi=1^\circ}$ превосходят таковые значения исходного материала. В то же время $L_{\varphi=2\div5^\circ}$ оказываются меньше аналогичных значений исходного ПАН. Средние размеры ОКР, ориентированных в угловом диапазоне $\varphi = 2 - 3^\circ$, уменьшаются на 8%, в то время значения L для ОКР, ориентированных при $\varphi = 4 - 5^\circ$ уменьшаются ~14% по отношению к значениям исходного материала. При этом средние значения $L_{\varphi=0^\circ}$ больше таковых для исходного состояния на 7%.

После 10 и 20 минут ТМО при значении вытягивающей нагрузки на жгут 0,2 г/текс средние размеры ОКР практически не изменяются. Дальнейшее продолжение изотермической обработки обуславливает уменьшение размеров областей когерентного рассеивания, при чем более активно уменьшаются размеры ОКР при значениях $\varphi = 3 - 4$ градуса (рис.3.23). Средние значения $L_{\varphi=3\div4^\circ}$ достигают таковые значения исходного ПАН¹, в то время как $L_{\varphi=0\div2^\circ}$ и $L_{\varphi=5^\circ}$ все еще превышают значения по отношению с исходной нитью. После 60 минут ТМО средние значения L , ориентированных под углом $\varphi \geq 2$, становятся меньше аналогичных значений

исходного ПАН. При этом $L_{\varphi=0^\circ}$ и $L_{\varphi=1^\circ}$ превышают таковые значения исходного материала на 7 и 2% соответственно. Средние размеры ОКР $L_{\varphi=5^\circ}$ уменьшаются на 4% и составляют 9,5 нм.

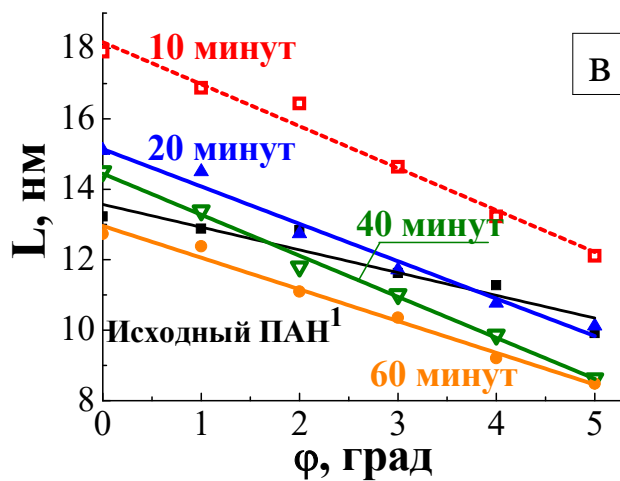
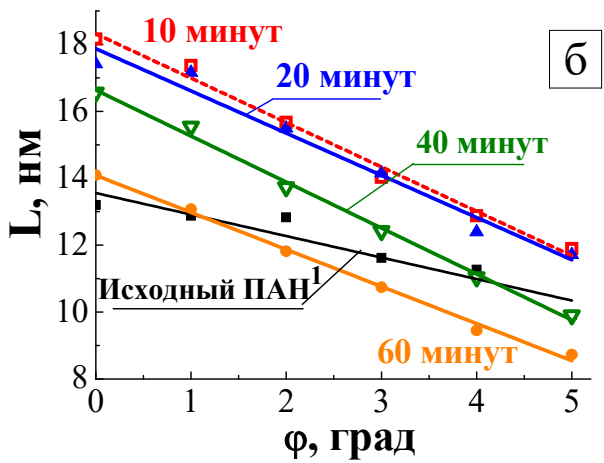
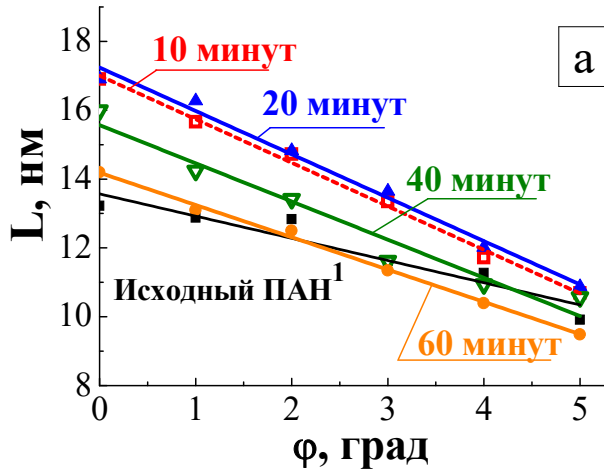


Рис.3.22. Изменение средних размеров ОКР материала ПАН¹ от угла ориентировки φ в процессе термообработки при 255°C и вытягивающей нагрузки: а) 0,2 г/текс; б) 0,6 г/текс; в) 1,0 г/текс

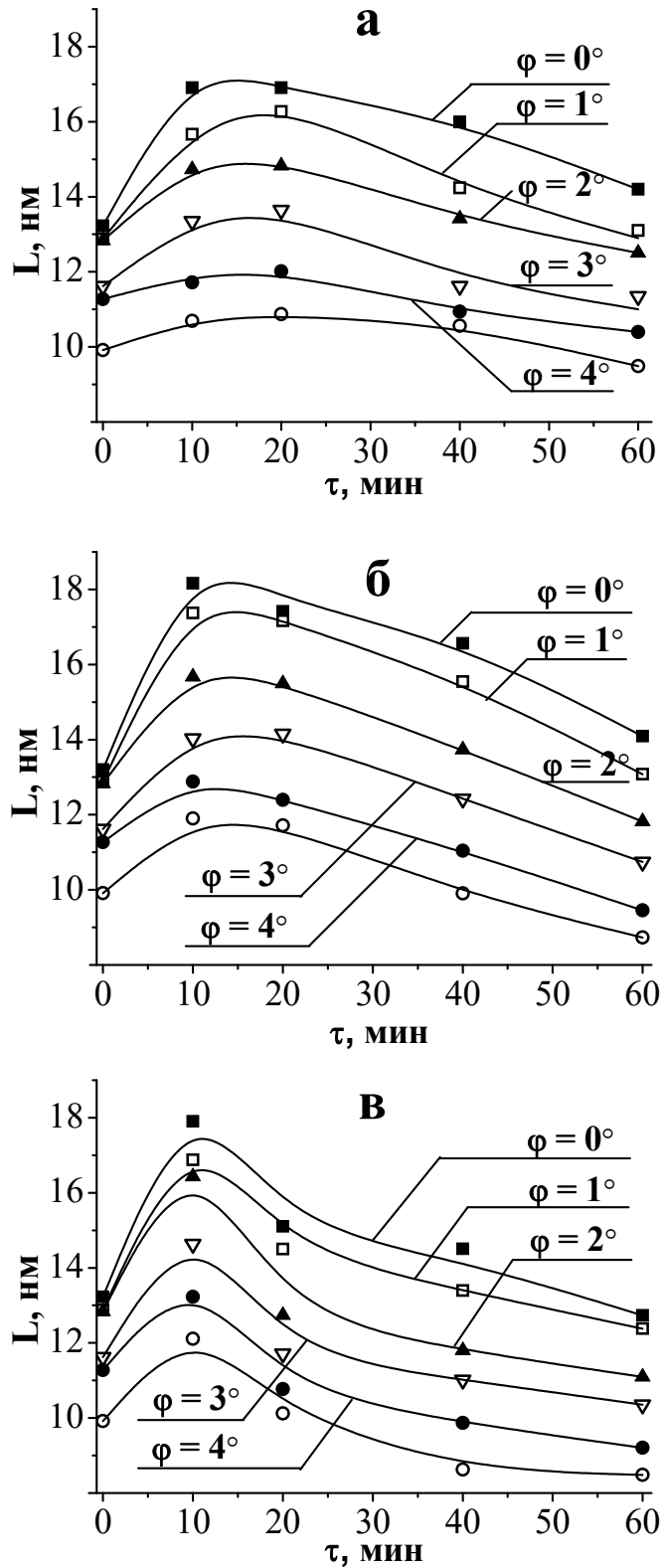


Рис.3.23. Изменение средних размеров ОКР, ориентированных под углом φ к оси нити, материала ПАН¹ в процессе ТМО при 255°C при значениях вытягивающей нагрузки: а) 0,2 г/текс; б) 0,6 г/текс; в) 1,0 г/текс

Повышение механического воздействия до 1,0 г/текс активизирует процессы, обуславливающее изменения средних размеров ОКР. В процессе ТМО в течение 10 минут средние размеры ОКР увеличиваются. При чем значения L при малых углах ($\varphi = 0 - 1^\circ$) повышаются в среднем на 33%, в то время как $L_{\varphi=4\div 5^\circ}$ на 20%.

Дальнейшее продолжение термообработки (20 минут) обуславливает развитие фазового перехода, что приводит к постепенному уменьшению средних размеров. При этом средние размеры ОКР, ориентированных под углом 0 и 1 градусов, превышают таковые значения исходного ПАН¹, в то время как размеры $L_{\varphi=3\div 5^\circ}$ достигают аналогичные значения исходного материала. Продолжение изотермической обработки обуславливает более активное уменьшение размеров ОКР при значении $\varphi = 3 - 5$ градусов. Термообработка в течение 40 минут приводит к уменьшению $L_{\varphi=2\div 3^\circ}$ и $L_{\varphi=4\div 5^\circ}$ относительно аналогичных значений исходного материала на 6 и 12% соответственно. Средние размеры $L_{\varphi=0\div 1^\circ}$ уменьшаются на 4 % после 60 минут термообработки, при этом значения $L_{\varphi=5^\circ}$ достигают 8,5 нм, что на 14% меньше таковых значений по отношению с размерами исходной ПАН нити.

Средние размеры ОКР материала ПАН² значительно больше, по сравнению с нитью ПАН¹ для всего углового диапазона φ (рис.3.24). Так средние значения $L_{\varphi=0^\circ}$ и $L_{\varphi=5^\circ}$ составляют ~14,4 и 10,4 нм соответственно. В процессе ТМО в течение 10 минут при значении нагрузки 0,2 г/текс значение $L_{\varphi=0^\circ}$ увеличивается на 33%, при этом значение $L_{\varphi=5^\circ}$ увеличивается лишь на 16% (рис.3.25). После 20 минут термостабилизации развивается процесс диспергирования крупных ОКР. Так $L_{\varphi=4^\circ}$ и $L_{\varphi=5^\circ}$ уменьшаются на ~11% от максимальных значений, в то время как $L_{\varphi=1^\circ}$, $L_{\varphi=2^\circ}$ и $L_{\varphi=3^\circ}$ уменьшаются на ~7%. Дальнейшее продолжение термостабилизации в течение 40 минут приводит к существенным изменениям средних размеров ОКР, ориентированных под малым углом φ . Так значения $L_{\varphi=0^\circ}$ и $L_{\varphi=1^\circ}$ уменьшаются относительно аналогичных значений, полученных после 20

минут ТМО, на 4%. При этом средние значения $L_{\varphi=2^\circ}$, $L_{\varphi=3^\circ}$, $L_{\varphi=4^\circ}$ и $L_{\varphi=5^\circ}$ практически не изменяются. После 60 минут ТМО средние размеры $L_{\varphi=4^\circ}$ и $L_{\varphi=5^\circ}$ уменьшаются по сравнению с таковыми исходного материала на ~2,5%. В то время как $L_{\varphi=0^\circ}$, $L_{\varphi=1^\circ}$, $L_{\varphi=2^\circ}$ и $L_{\varphi=3^\circ}$ превышают аналогичных значений исходного ПАН².

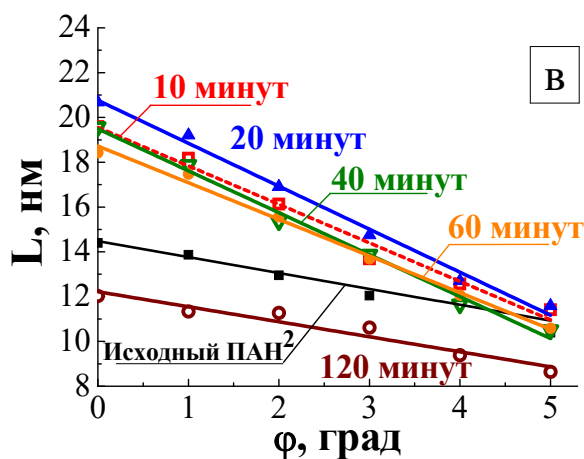
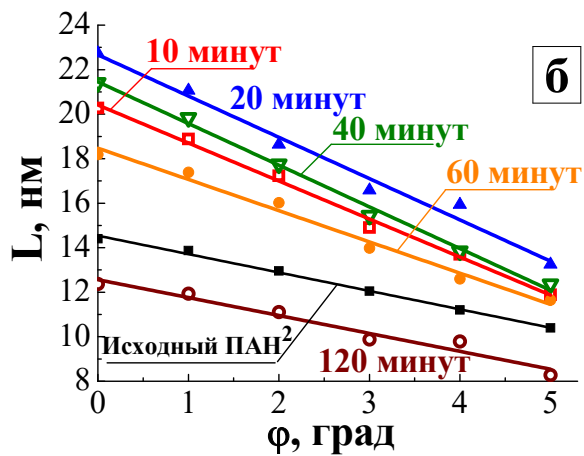
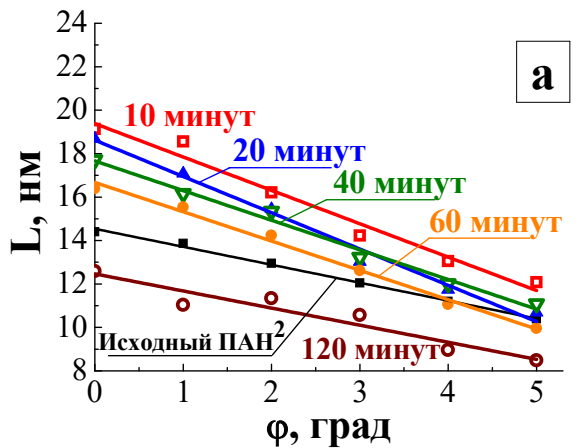


Рис.3.24. Изменение средних размеров ОКР материала ПАН² от угла ориентировки φ в процессе термообработки при 255°C и вытягивающей нагрузки: а) 0,2 г/текс; б) 0,6 г/текс; в) 1,0 г/текс

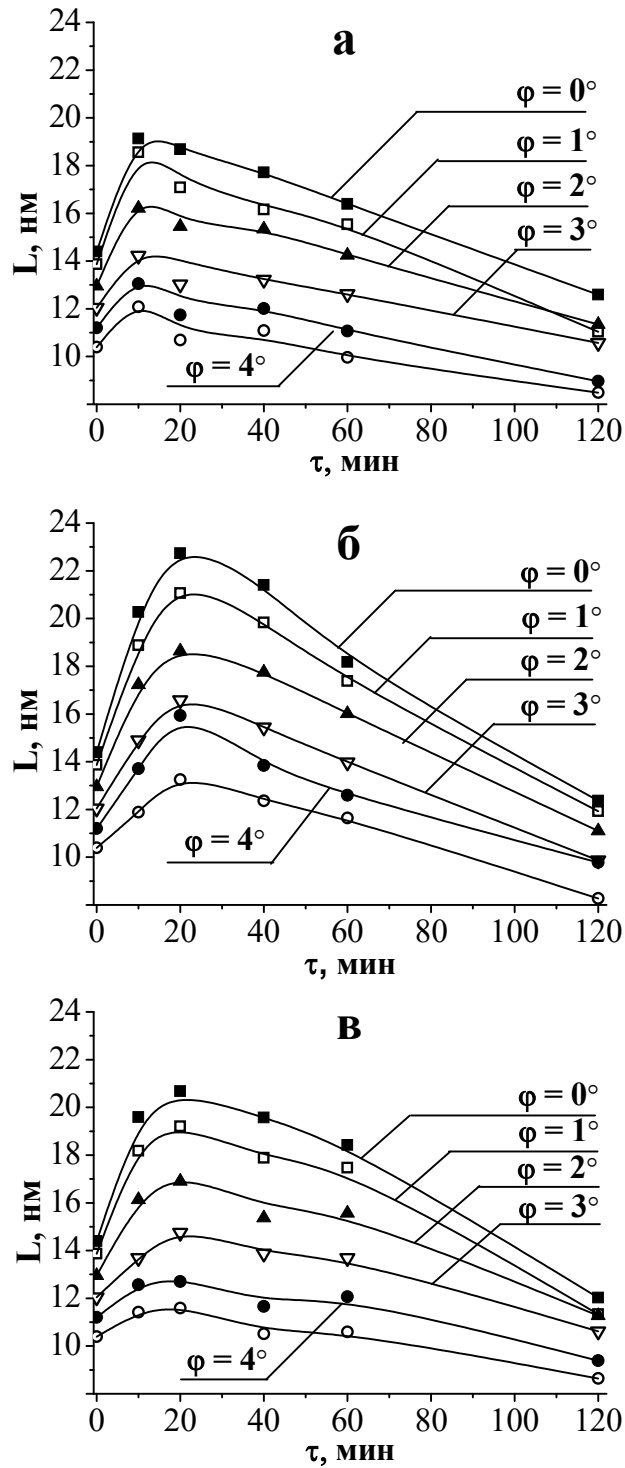


Рис.3.25. Изменение средних размеров ОКР, ориентированных под углом φ к оси нити, материала ПАН² в процессе ТМО при 255°C при значениях вытягивающей нагрузки: а) 0,2 г/текс; б) 0,6 г/текс; в) 1,0 г/текс

При более высоких значениях вытягивающей нагрузки (0,6 и 1,0 г/текс) наблюдается дальнейшее увеличение размеров и после 20 минут термообработки. Так под действием нагрузки $P = 0,6$ г/текс размеры $L_{\varphi=0^\circ}$ увеличиваются на 58% и составляют 22,7 нм. В то время как при значении $P = 1,0$ г/текс размеры увеличиваются на 43% (20,7 нм). При этом изменение средних размеров существенно зависит от угла ориентации относительно оси нити. После 20 минут ТМО средние размеры $L_{\varphi=5^\circ}$ увеличиваются на 27 и 12% под действием нагрузки 0,6 и 1,0 г/текс соответственно. Дальнейшее продолжение изотермической обработки стимулирует диспергирование ОКР. Так при нагрузке 0,6 г/текс средние размеры $L_{\varphi=0+5^\circ}$ уменьшаются приблизительно на 6% относительно максимальных значений L при всех значениях φ . После 60 минут ТМО значения $L_{\varphi=0^\circ}$, $L_{\varphi=1^\circ}$ и $L_{\varphi=2^\circ}$ превосходят аналогичные значения исходной нити на $\sim 24\%$. В то время как $L_{\varphi=4^\circ}$ и $L_{\varphi=5^\circ}$ превосходят на 12%. Термообработка в течение 2 часов приводит к уменьшению средних размеров ОКР по сравнению с таковыми исходного материала во всем угловом интервале φ . Средние размеры $L_{\varphi=0^\circ}$ достигают значения 12,4 нм, а $L_{\varphi=5^\circ}$ равны 8,3 нм.

Под действием нагрузки 1,0 г/текс после 40 минут ТМО средние размеры уменьшаются относительно максимальных значений на 8%. При этом дальнейшее продолжение термообработки до 60 минут не приводит к значительным изменениям средних размеров. После 120 минут термообработки средние размеры $L_{\varphi=0^\circ}$, $L_{\varphi=1^\circ}$, $L_{\varphi=2^\circ}$ и $L_{\varphi=3^\circ}$ уменьшаются на 15% по сравнению с таковыми значениями исходного материала, при этом средние размеры $L_{\varphi=4^\circ}$ и $L_{\varphi=5^\circ}$ уменьшаются на 20%.

3.1.7. Влияние температуры изотермической обработки на изменение средних размеров областей когерентного рассеивания

Рассмотрим влияние температуры изотермической обработки на изменение средних размеров областей когерентного рассеивания,

ориентированных в угловом диапазоне φ от 0 до 5 градусов относительно оси волокна. Механическое вытягивающее воздействие на углеродный жгут составляло 0,6 г/текс. После 10 минут ТМО ПАН¹ при температуре 265°C средние размеры $L_{\varphi=0^\circ}$ возрастают на 36% с 13,2 до 18,0 нм (рис.3.26). При этом значение $L_{\varphi=5^\circ}$ увеличивается лишь на 28%. Увеличение продолжительности термообработки до 20 минут приводит к тому, что средние размеры ОКР1 начинают уменьшаться (рис.3.27). При этом значения $L_{\varphi=4^\circ}$ и $L_{\varphi=5^\circ}$ уменьшаются на ~15%, в то время как $L_{\varphi=0^\circ}$, $L_{\varphi=1^\circ}$, $L_{\varphi=2^\circ}$ и $L_{\varphi=3^\circ}$ уменьшаются на 11%. После 40 минут ТМО средние размеры уменьшаются до аналогичных значений исходного ПАН¹.

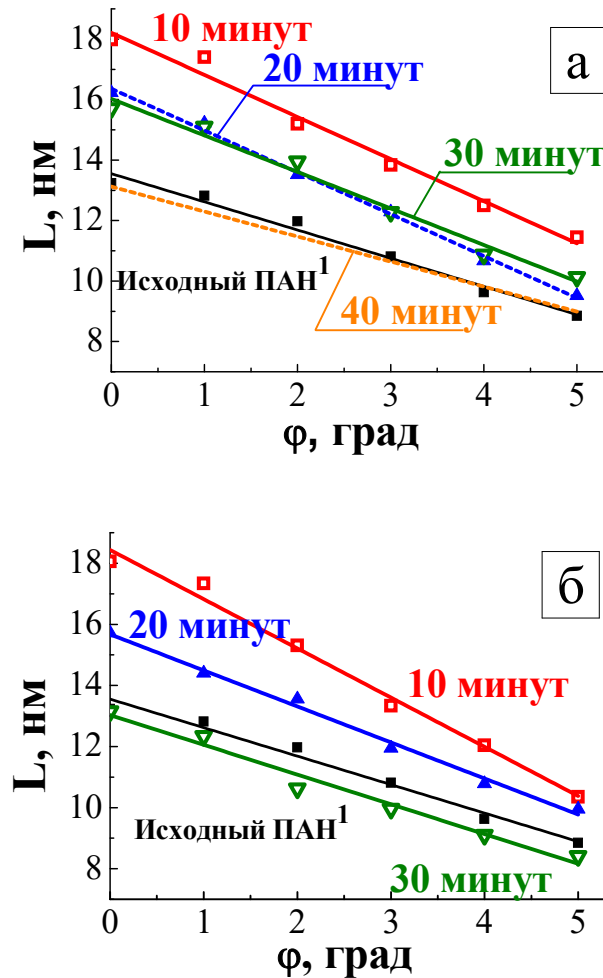


Рис.3.26. Изменение средних размеров ОКР материала ПАН¹ от угла ориентировки φ относительно оси нити в процессе термообработки при: а) 265°; б) 275°C

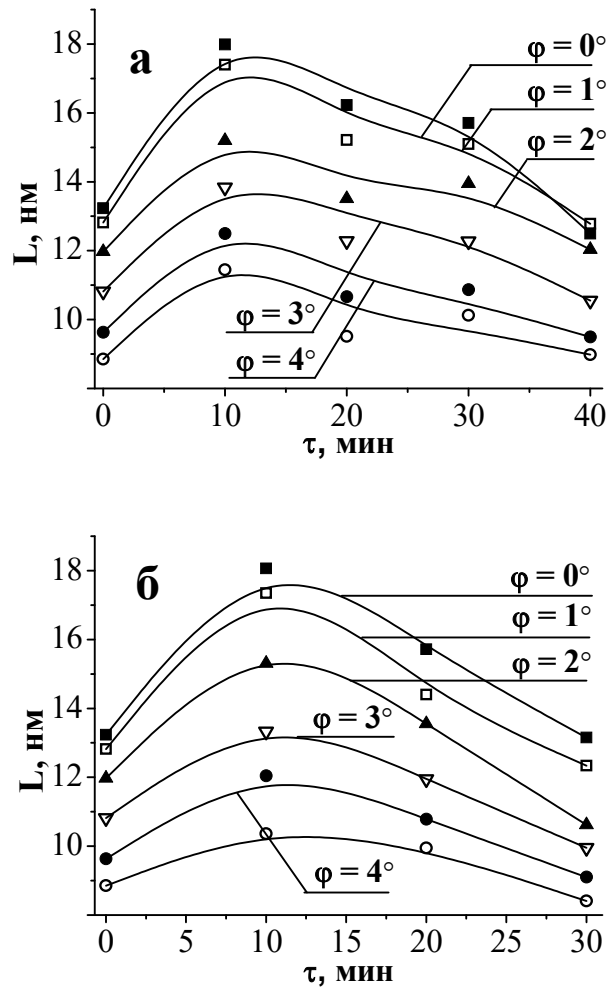


Рис.3.27. Изменение средних размеров ОКР, ориентированных под углом φ к оси нити, материала ПАН¹ в процессе ТМО при вытягивающей нагрузке 0,6 г/текс и температурах: а) 265°C; б) 275°C.

Повышение температуры обработки до 275°C существенно влияет на кинетику изменения средних размеров ОКР¹, ориентированных в угловом интервале φ от 0 до 5 градусов (рис.3.27). После 10 минут ТМО средние значения L ОКР, ориентированных параллельно оси нити увеличиваются на 37%, при этом $L_{\varphi=5^\circ}$ увеличиваются на 17%. По мере увеличения продолжительности ТМО до 20 минут, существенные изменения касаются ОКР, ориентированных в угловом диапазоне φ от 0 до 2 градусов. Средние размеры для данных значений φ уменьшаются на ~12%. После 30 минут изотермической ТМО средние размеры ОКР становятся меньше таковых исходной нити. Также наблюдается более активное уменьшение размеров

ОКР, ориентированных под большими углами к оси волокна, по сравнению с изменениями размеров ОКР, ориентированных параллельно оси нити. Так среднее значение $L_{\varphi=0^\circ}$ уменьшается на 1%, в то время как $L_{\varphi=3^\circ}$, $L_{\varphi=4^\circ}$ и $L_{\varphi=5^\circ}$ уменьшаются на ~6%.

Как показано в гл. 3.2.1 процесс структурных преобразований в ПАН² волокне развивается заметно медленнее по сравнению с материалом ПАН¹. Временной интервал увеличения средних размеров ОКР¹ при 265°C и вытягивающей нагрузке 0,6 г/текс составляет 20 минут. При этом средние размеры ОКР¹ ПАН² волокна также зависят от угла ориентации φ относительно оси нити. Увеличение средних размеров $L_{\varphi=0^\circ}$ после 10 минут ТМО составляет 13% (рис.3.28). В то же время средние размеры $L_{\varphi=4^\circ}$ и $L_{\varphi=5^\circ}$ увеличиваются всего на 3 и 1% соответственно (рис.3.29). После 20 минут изотермической обработки $L_{\varphi=0^\circ}$ и $L_{\varphi=5^\circ}$ увеличиваются по сравнению со значениями исходного волокна на 32 и 20% соответственно. На более поздних стадиях термостабилизации (время выдержки в печи 30 минут) развивающийся фазовый переход стимулирует начало диспергирования крупных ОКР¹, ориентированных под большим (значения $\varphi = 3 - 5^\circ$) углом к оси нити. Дальнейшая термообработка (30 минут) приводит к уменьшению размеров ОКР, ориентированных при значениях $\varphi = 3 - 5$ градуса. Так значения $L_{\varphi=3^\circ}$, $L_{\varphi=4^\circ}$ и $L_{\varphi=5^\circ}$ уменьшаются на ~5%, в то время значения $L_{\varphi=0}$ продолжают увеличиваться на 3% ($L_{\varphi=0^\circ} = 20,0$ нм). Продолжение ТМО до 40 минут стимулирует процесс диспергирования. Так значения $L_{\varphi=0^\circ}$, $L_{\varphi=1^\circ}$ и $L_{\varphi=2^\circ}$ уменьшаются не значительно (на ~4%). Изотермическая обработка в течение 1 часа приводит к уменьшению размеров областей когерентного рассеяния по сравнению с аналогичными значениями исходного материала. Средние значения $L_{\varphi=0^\circ}$ и $L_{\varphi=5^\circ}$ уменьшаются относительно таковых исходного ПАН² на ~10 и ~17% соответственно. Средние размеры $L_{\varphi=0^\circ}$ до 13,0 нм, а значение $L_{\varphi=5^\circ}$ составляет 8,6 нм.

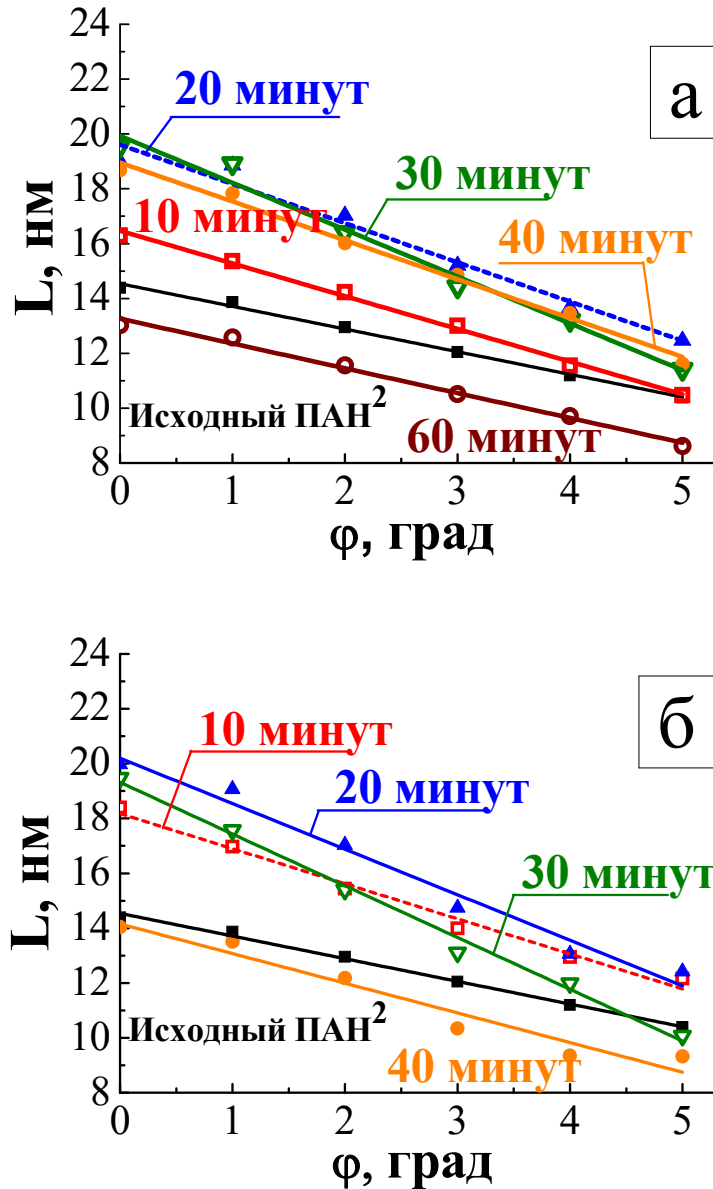


Рис.3.28. Изменение средних размеров ОКР материала ПАН² от угла ориентировки ϕ относительно оси волокна в процессе термообработки при: а) 265°; б) 275°С

При повышении температуры изотермической обработки до 275°С наблюдается более активное изменение средних размеров ОКР1 (рис.3.28, 3.29). Так термообработка в течение 10 минут приводит к увеличению $L_{\phi=0^\circ}$ и $L_{\phi=5^\circ}$ на ~27 и ~17% соответственно. После 20 минут ТМО $L_{\phi=0^\circ}$, $L_{\phi=1^\circ}$ и $L_{\phi=2^\circ}$ продолжают увеличиваться и изменяются на ~10%, в то же время средние размеры ОКР $L_{\phi=3^\circ}$, $L_{\phi=4^\circ}$ и $L_{\phi=5^\circ}$ увеличиваются не более чем на 4%.

Дальнейшее продолжение термообработки до 30 минут приводит к постепенному уменьшению размеров ОКР1. При этом также как и для материала ПАН¹ наблюдается зависимость процесса диспергирования от угла ориентации φ относительно оси нити. Значение $L_{\varphi=5^\circ}$ уменьшается на 19% и составляют 10,1 нм. В то же время средние размеры $L_{\varphi=0^\circ}$ и $L_{\varphi=1^\circ}$ уменьшаются на 3 и 8% соответственно. После изотермической обработки в течение 40 минут значения $L_{\varphi=4^\circ}$ и $L_{\varphi=5^\circ}$ уменьшаются относительно аналогичных значений исходного материала на 13%. При этом $L_{\varphi=0^\circ}$, $L_{\varphi=1^\circ}$ и $L_{\varphi=2^\circ}$ уменьшаются на ~4%.

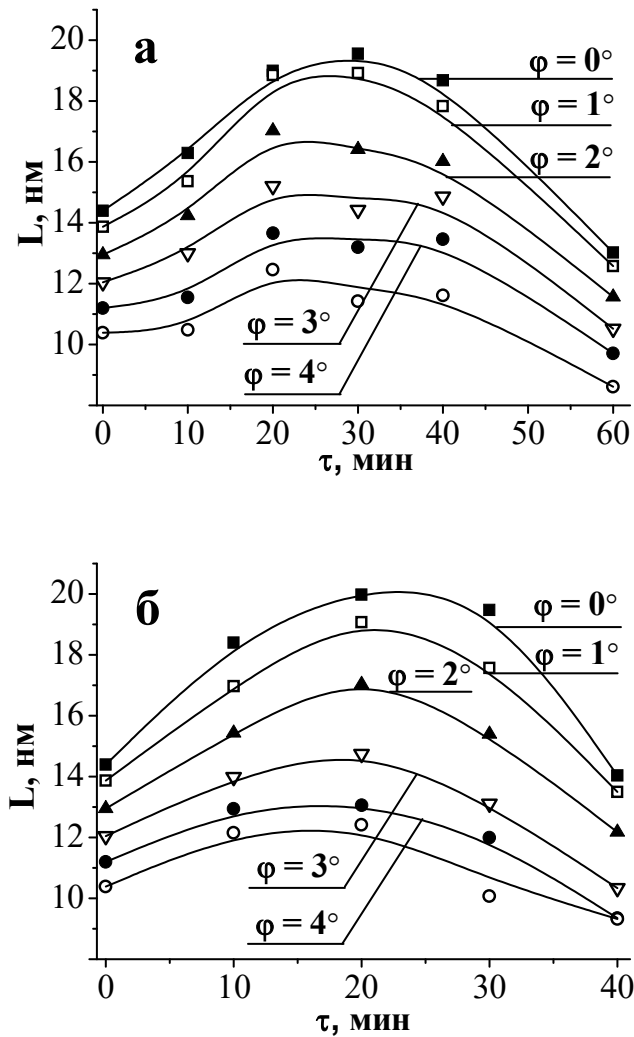


Рис.3.29. Изменение средних размеров ОКР, ориентированных под углом φ относительно оси нити, материала ПАН² в процессе ТМО при вытягивающей нагрузке 0,6 г/текс и температурах: а) 265°C; б) 275°C.

Таким образом, процесс увеличения средних размеров L на начальном этапе ТМО (первые 20 минут) и последующее диспергирование ОКР зависят от угла ориентировки φ относительно оси волокна. Размеры ОКР, ориентированных под достаточно большим углом ($\varphi = 5^\circ$) к оси нити, на начальных этапах ТМО увеличиваются не значительно по сравнению с изменением размеров ОКР, ориентированных под углом $\varphi = 0^\circ$. На более поздних стадиях термостабилизации фазовые превращения стимулируют диспергирование ОКР, ориентированных под большими углами к оси нити.

3.2. Влияние предварительной термообработки на структурные превращения материала ПАН нити в процессе термостабилизации

Рассмотрим особенности структурных превращений материала полиакрилонитрильного волокна в процессе двухстадийной термостабилизации. На начальном этапе предварительной термомеханической обработки ПАН¹ волокна при 200°C (в первые ~3 мин) наблюдается пластическое течение материала, относительное удлинения l/l_0 жгутика составляет ~1%, рис.3.30. Продолжение изотермической обработки при этой температуре до 30 мин практически не влияет на увеличение линейных размеров нити.

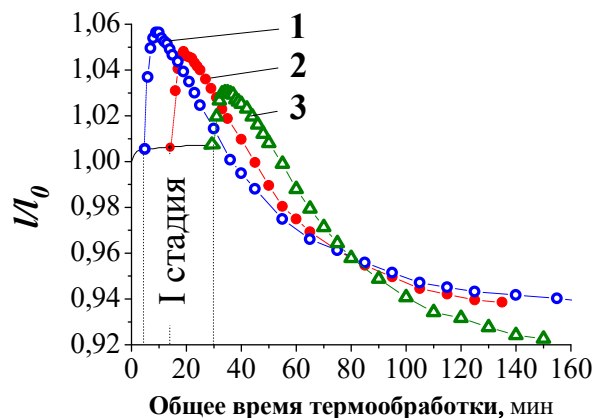


Рис.3.30. Относительное изменение длины ПАН¹ жгута в процессе термомеханической обработки при 200°C в течение 5, 15, 30 минут (I стадия), и последующей термостабилизации при 265°C (зависимости 1, 2 и 3 соответственно).

Параметр текстуры Z материала ПАН¹ нити равен $3,95^\circ$. В процессе предварительной обработки значение Z уменьшается до $3,8^\circ$ (образцы №1, 2) и $3,5^\circ$ (образец №3), рис.3.31, см.табл.3.10. Средние размеры ОКР, ориентированных под углом $\varphi = 0$ градусов, после термообработки в течение 5, 15 и 30 мин. увеличились на ~ 13 , ~ 12 и $\sim 12\%$ соответственно по сравнению с исходным ПАН волокном (см.табл.3.10).

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. Величина l/l_0 волокна, прошедшего предварительную обработку в течение 5 мин, возрастает на $\sim 5\%$, рис.3.30. Относительное удлинение жгутиков, прошедших предварительную термообработку при 200°C в течение 15 и 30 мин, составляет ~ 4 и $\sim 2,5\%$ соответственно. Материал полиакрилонитрильного волокна образцов №1 и 2 становится более текстурированным, параметр Z уменьшается до $3,4$ и $3,35^\circ$, см.табл.3.10. В то же время после термообработки образца №3 в течение 15 мин параметр Z увеличился с $3,5$ до $3,6^\circ$.

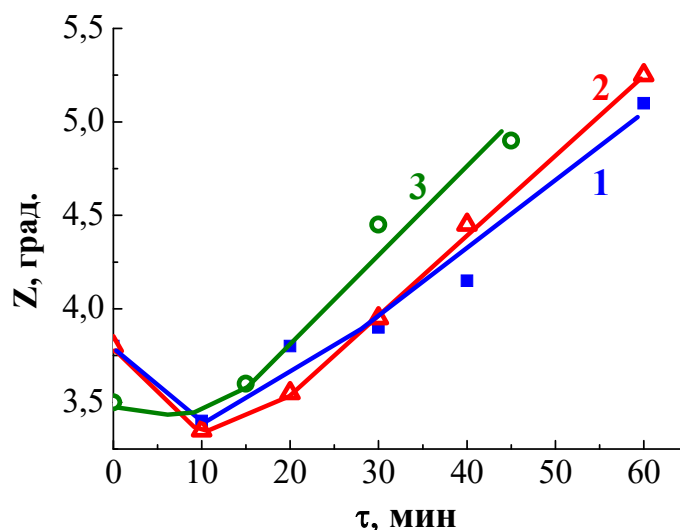


Рис.3.31. Взаимосвязь продолжительности термостабилизации образцов №1, 2 и 3 при температуре 265°C и параметра Z , характеризующего изменение текстуры полиакрилонитрильного материала.

Таблица 3.10

Изменение межплоскостного расстояния и размеров ОКР, ориентированных параллельно оси нити, а также параметра текстуры материала ПАН¹ волокна в процессе термостабилизации при 265°C

№	Режимы термомеханической обработки		Структура ПАН			Структура термостабилизированного волокна	
	T, °C	Продолжительность обработки	d ₀₁₀ , Å	L ₀₁₀ , нм	Z	d, Å	L, нм
	Исходное ПАН ¹ волокно		5.288	13.3	3.95	-	-
1	200	5 минут	5.220	15.0	3.8	-	-
265		10 минут	5.261	16.7	3.4	-	-
		20 минут	5.236	16.2	3.8	3.38	1.7
		30 минут	5.249	14.0	3.9	3.39	2.3
		40 минут	5.281	10.4	4.15	3.46	2.5
		60 минут	5.258	6.2	5.0	3.46	1.8
		120 минут	5.283	5.2	5.1	3.47	1.6
		180 минут	-	-	-	3.48	1.5
2	200	15 минут	5.270	14.9	3.8	-	-
265		10 минут	5.233	17.1	3.35	-	-
		20 минут	5.226	15.5	3.55	3.33	1.8
		30 минут	5.270	11.3	3.95	3.44	2.2
		40 минут	5.267	10.5	4.45	3.46	2.1
		60 минут	5.288	7.5	5.25	3.43	2.0
		120 минут	5.331	4.1	-	3.48	1.8
3	200	30 минут	5.307	14.9	3.5	-	-
265		15 минут	5.285	15.4	3.6	-	-
		30 минут	5.316	12.3	4.45	3.38	3.2
		45 минут	5.331	8.9	5.0	3.43	2.7
		60 минут	5.321	5.6	-	3.41	1.8
		120 минут	-	-	-	3.43	1.5

Продолжение изотермической обработки сопровождается усадкой жгутиков. Величина l/l_0 в конце термостабилизации составляет ~0,95 и ~0,92 для нитей прошедших предварительную термообработку в течение 5, 15 минут и 30 минут соответственно. Происходит разрушение текстуры полиакрилонитрильного материала. Этот процесс развивается несколько активнее в волокне, прошедшем предварительную термообработку в течение 30 минут, после термостабилизации в течение 45 минут значение параметра Z достигает 5°, рис.3.31.

Рассмотрим влияние предварительной термомеханической обработки на изменение средних размеров L_{010} ОКР полиакрилонитрильной нити в

процессе термостабилизации. В отличие от структуры ПАН нити, описанной в [13], кристаллическая составляющая материала исходного ПАН¹ волокна представлена только ОКР, средние размеры которых ~13 нм (отсутствует высокодисперсная составляющая, размеры ОКР которой ~1.5 нм), см.таблицу. По мере увеличения угла ϕ ориентировки ОКР относительно оси нити от 0 до 5° размеры L_{010} уменьшаются на ~30%, рис.3.32.

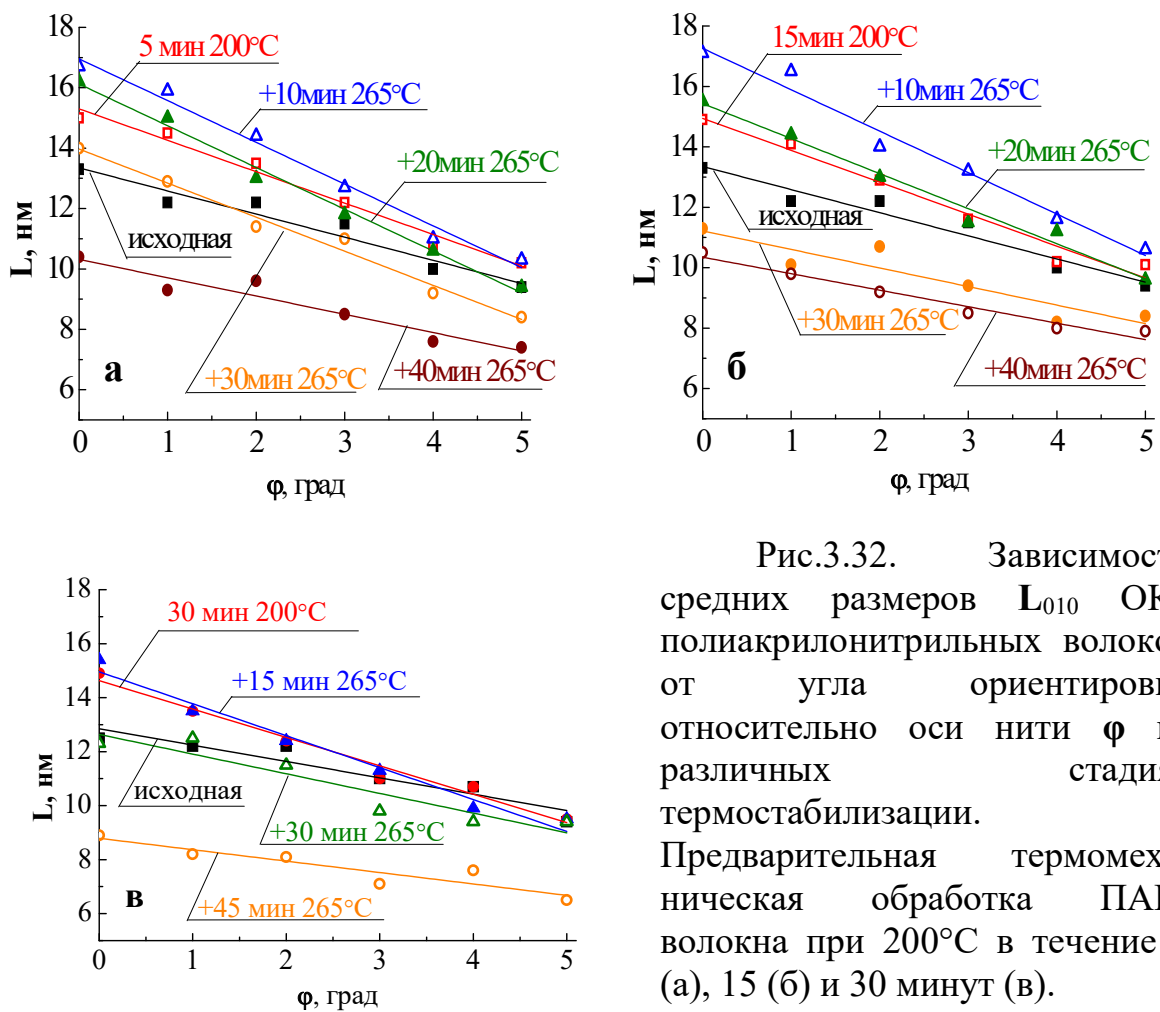


Рис.3.32. Зависимости средних размеров L_{010} ОКР полиакрилонитрильных волокон от угла ориентировки относительно оси нити ϕ на различных стадиях термостабилизации. Предварительная термомеханическая обработка ПАН¹ волокна при 200°С в течение 5 (а), 15 (б) и 30 минут (в).

Предварительная термообработка при 200°С в течение 5, 15 и 30 минут (образцы №1, 2 и 3 соответственно) обусловила практически одинаковое (на ~13% при $\phi = 0^\circ$) увеличение до ~15 нм средних размеров L_{010} , см.табл.3.10, рис.3.32. При этом, как видно на приведенных зависимостях, размеры L_{010}

ОКР ПАН¹, ориентированных под углом $\varphi = 5^\circ$ к оси нити, практически не увеличились.

После термостабилизации подготовленных таким образом образцов №1 и 2 при 265°C в течение 10 минут средние размеры L_{010} ОКР ПАН¹ волокна увеличились до ~ 16.7 и ~ 17.1 нм. При этом размеры L_{010} образца №3, прошедшего термостабилизацию в течение 15 минут, увеличились всего на $\sim 3\%$, до ~ 15.4 нм (рис.3.33). Дальнейшее продолжение термостабилизации обуславливает постепенное уменьшение средних значений L_{010} всех исследованных образцов. После термостабилизации образцов №1 и 2 в течение 40 минут, и образца №3 в течение 45 минут средние размеры L_{010} ОКР, ориентированных параллельно оси нити ($\varphi = 0^\circ$) уменьшаются до ~ 10.5 и ~ 9.5 нм соответственно.

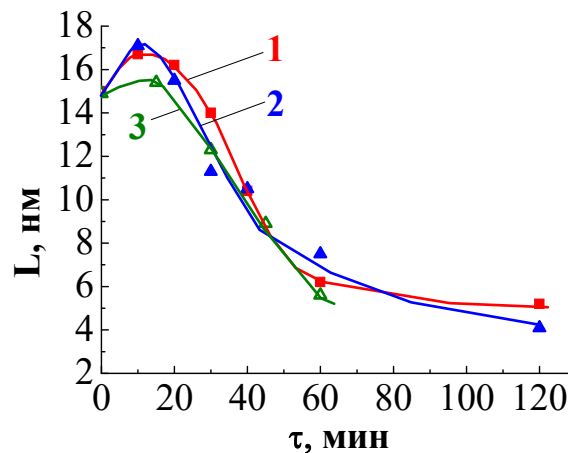


Рис.3.33. Изменение размеров L_{010} ОКР образцов №1, 2 и 3 ПАН¹ волокон в процессе термостабилизации при температуре 265°C .

Наблюдаемые изменения текстуры и диспергирование ОКР полиакрилонитрила обусловлены появлением новой фазы (на рентгенограммах образцов формируется широкий дифракционный максимум при $2\theta \sim 26^\circ$, интенсивность которого возрастает по мере увеличения продолжительности термостабилизации). Можно предположить, что

химические и структурные изменения полиакрилонитрила развиваются в локальных микрообъемах и стимулируются тепловыми эффектами циклизации и окисления. В результате в локальных микрообъемах ОКР полиакрилонитрила формируется новая фаза, средние размеры областей когерентного рассеяния которой порядка 2 нм и практически не изменяются от продолжительности термостабилизации (наблюдается увеличение количество фазы). Межплоскостное расстояние новой фазы сопоставимо с таковым d_{002} турбостратного углерода. После термостабилизации образцов №1, 2 и 3 ПАН¹ нитей при 265°С в течение 60 минут на рентгенограммах присутствует слабый максимум 010 ПАН и достаточно интенсивный широкий максимум при $2\theta \sim 26^\circ$ фазы термостабилизированного волокна, рис.3.34. Соотношение количества фаз «ПАН/термостабилизированное волокно», оцененное по отношению площадей максимумов при $2\theta \sim 17^\circ$ и $\sim 26^\circ$, составляет $\sim 54/46$, $\sim 54/46$ и $\sim 40/60\%$ соответственно.

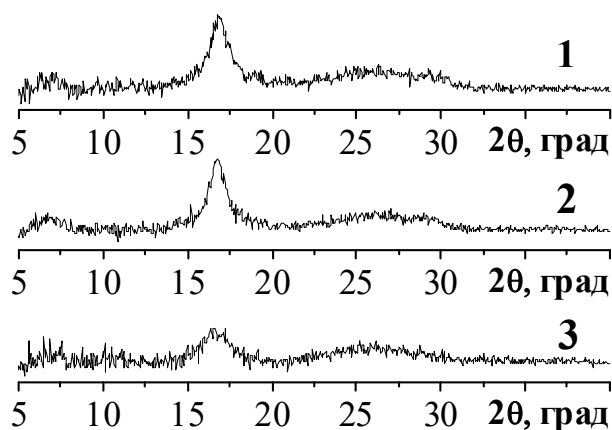


Рис.3.34. Фрагменты рентгенограмм образцов 1, 2 и 3 ПАН¹ нитей, прошедших термостабилизацию при 265°С в течение 60 минут.

Таким образом, предварительная термомеханическая обработка при 200°С стимулирует совершенствование кристаллической структуры и текстуры ПАН¹. При продолжительности такой обработки ≤ 15 минут на

начальном этапе последующей термостабилизации при более высокой температуре наблюдается существенная вытяжка волокна под действием вытягивающей нагрузки. Происходит также увеличение средних размеров ОКР и повышение текстуры ПАН. В процессе дальнейшей термостабилизации формируется новая структура термостабилизированного волокна, ориентировка ОКР которой должна наследовать таковую ОКР ПАН.

Увеличение продолжительности предварительной термообработки при 200°С до 30 минут (образец №3) привело к тому, что на начальном этапе стабилизации при более высокой температуре (в первые ~5 минут) величина относительного удлинения l/l_0 жгута оказалась в ~2 раза меньше по сравнению с образцом №1. В процессе дальнейшей термостабилизации ПАН волокна, прошедшего длительную предварительную термообработку, наблюдается более активное диспергирование и разрушение текстуры полимерного материала.

3.3. ИК-исследования структурных преобразований материала полиакрилонитрильной нити в процессе термостабилизации

На ИК-спектре исходного материала ПАН¹ нити наблюдается ряд четких линий поглощений, соответствующих колебаниям групп $C\equiv N$, $C=C$, $C=O$ и $C-H$ (рис.3.35) [11,12,15,18,52,54,57]. Полоса поглощения в интервале 2950 – 2850 cm^{-1} связана с валентными колебаниями CH_2 группы. Максимум в диапазоне волновых чисел 2250 – 2240 cm^{-1} относится к колебаниям нитрильной группы $C\equiv N$, имеющейся в цепочке макромолекулы полиакрилонитрила (рис.3.36«а»). Наличие полосы поглощения в диапазоне 1750 – 1700 cm^{-1} , характеризующая валентные колебания карбонильной группы $C=O$, связан с присутствием метилакрилата, который входит в состав полимера (рис.3.36«б») [54]. Двойная связь $C=C$, имеющаяся в структуре этого сомомера, ответственна за появление максимума в области 1620 cm^{-1} . Деформационные колебания CH_2 химических групп обуславливают

появление максимумов поглощения при значениях волновых чисел 1450 – 1400 см^{-1} . Также на ИК спектре наблюдается линия поглощения $\nu \sim 1100 \text{ см}^{-1}$, ответственная за валентные колебания С–СН групп. Полоса поглощения в области волновых чисел $1105 \pm 45 \text{ см}^{-1}$ отвечает за валентные колебания С–О–С группы.

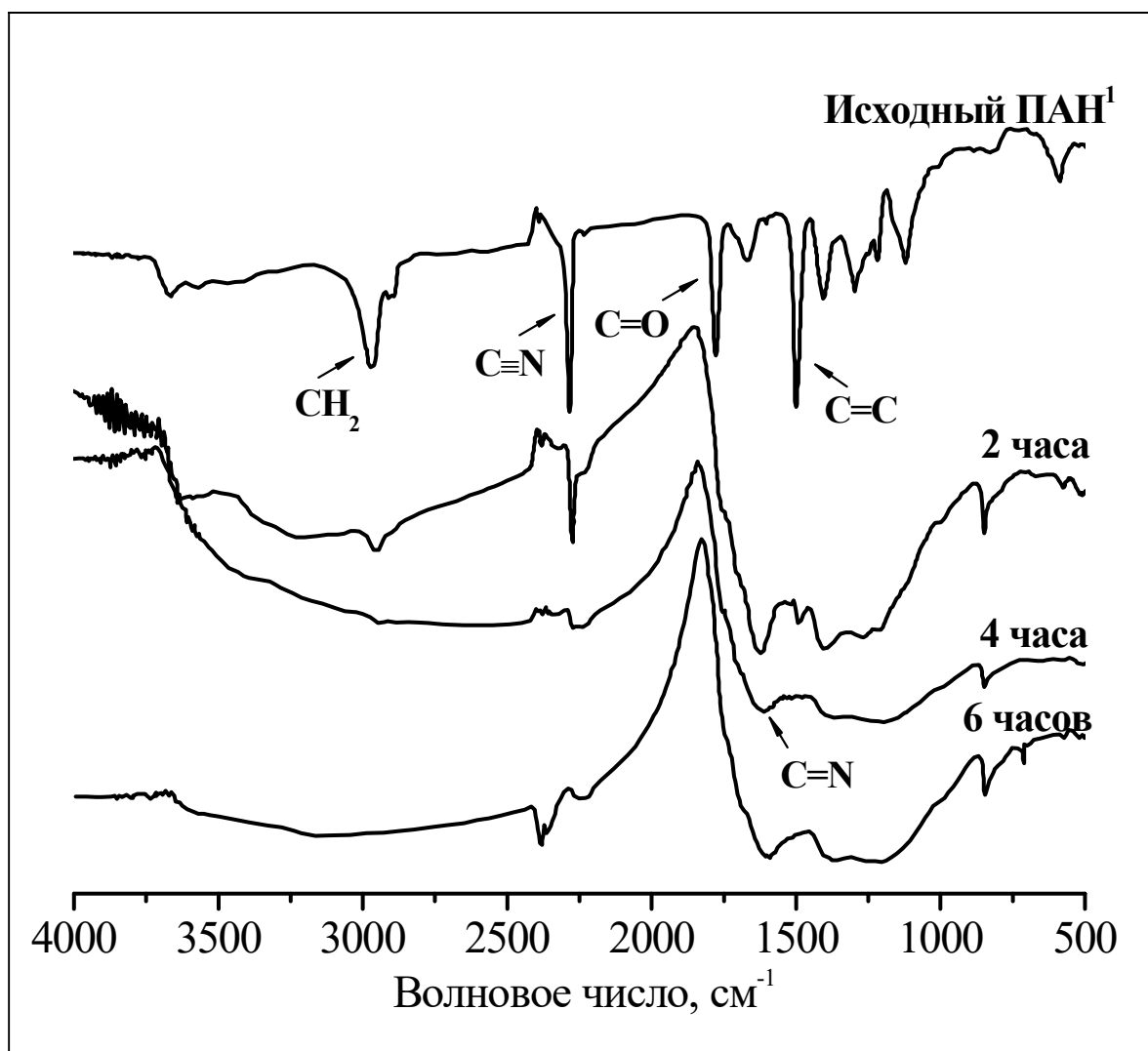


Рис.3.35. ИК-спектры исходного и прошедшего изотермическую обработку при 255°C волокна ПАН¹ в течение 2, 4 и 6 часов. Вытягивающая нагрузка на жгут 0,6 г/текс.

На ИК-спектре ПАН¹ волокна, прошедшего ТМО в течение 2 часов отчетливо наблюдается линия поглощения при 1590 см^{-1} , свидетельствующая

об образовании C=N групп в макромолекулах (рис.3.35). При этом уменьшается интенсивность полосы поглощения $\nu=2245 \text{ см}^{-1}$, соответствующая колебаниям связи C≡N. Наблюдаемые изменения ИК – спектров указывают на развитие процессов разрушения тройной нитрильной связи и образования циклов. Одновременно наблюдается ослабление линий поглощений в диапазоне волновых чисел 2950 – 2850 см^{-1} (колебания CH₂- групп). По литературным данным [54,57] этот эффект связан с процессом дегидрогенизации. Появляется также широкая полоса поглощения в области 1850 – 1800 см^{-1} , что по данным работ [11,12,15,54] связано либо с процессами окисления, либо с деструкцией материала. Значение индекса ароматичности материала волокна, прошедшего термообработку в течение 2 часов при 255°C, и вычисленное по соотношению интенсивностей максимумов, составляет ~38%.

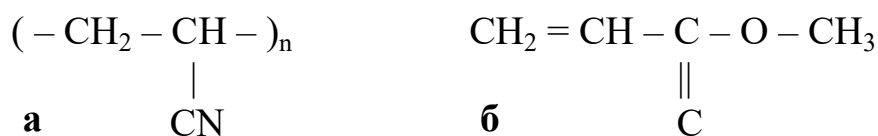


Рис.3.36. Структурная формула полиакрилонитрила (а) и метилакрилата (б) [39].

На ИК-спектре волокна ПАН¹, прошедшего термообработку в течение 4 часов линия поглощения в области 2900 см^{-1} практически полностью исчезает. При этом на ИК-спектрах таких волокон присутствует линия поглощения 2250 см^{-1} , наличие которой свидетельствует о незавершенности реакций циклизации макромолекул. Индекс ароматичности материала в этом случае достигает значения 53%.

Повышение продолжительности термообработки до 6 часов обуславливает дальнейшее увеличение количества C=N групп и значение AI материала нити составляет 68%. При этом более активно развивается

деструкция материала, о чем свидетельствует увеличение интенсивности полосы поглощения при значениях $\nu=1850 - 1800 \text{ см}^{-1}$.

3.4. Калориметрические и термогравиметрические исследования материала полиакрилонитрильной нити

Термические и термогравиметрические исследования тепловых эффектов и потерь масс, имеющих место в процессе термообработки полиакрилонитрила, позволяют получить информацию о температурном интервале и интенсивности физико-химических процессов, протекающих на стадии низкотемпературной обработки.

На рис.3.37 представлены ДСК кривые материалов ПАН¹ и ПАН², нагреваемых в атмосфере воздуха со скоростью 2,5 град/мин. На приведенных зависимостях отчетливо наблюдается характерный для полиакрилонитрила экзотермический максимум в диапазоне температур 200 – 330°C. Согласно литературным данным [42,52,56,59,83] этот экзоэффект связан с протекающими реакциями сшивания молекул (реакция циклизации) и окисления материала. Для волокна ПАН¹ максимум экзоэффекта наблюдается при температуре ~291°C и составляет ~5,3 мкВ/мг. При этом тепловой эффект начинает проявляться уже при температуре 230°C и завершается при достижении температуры 310°C.

Максимум экзоэффекта циклизации и окисления для материала ПАН², согласно данным ДСК, наблюдается при более высокой температуре ~298°C. Также происходит смещение в область более высоких температур начало и завершение процессов сшивки молекул и окисления полиакрилонитрила. Так процесс сшивания молекул начинается при 240°C и завершается при 320°C. Тепловой эффект данных реакций материала ПАН² более высокий и равен ~6 мкВ/мг. Это может быть обусловлено более глубоким протеканием реакций в материале нити ПАН².

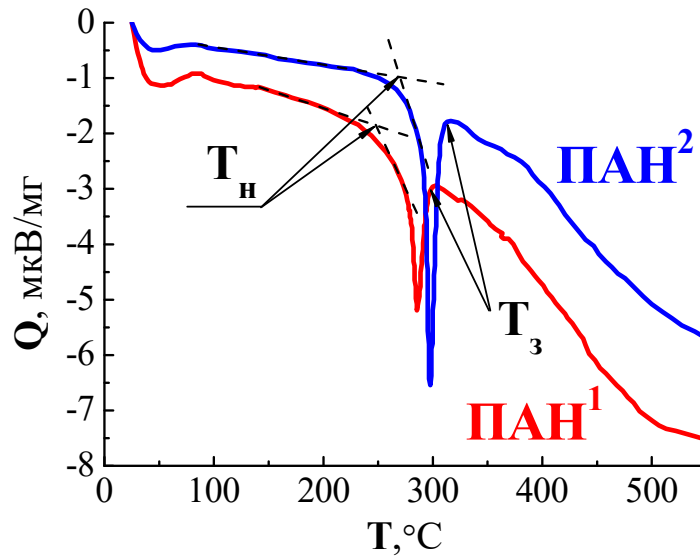


Рис.3.37. ДСК кривые исследуемых образцов ПАН¹ и ПАН², термообработанных в атмосфере воздуха. T_n и T_z – температуры начала и завершения процессов циклизации и окисления

Согласно данным, полученным с помощью рентгеноструктурного анализа, степень кристалличности материал волокна ПАН² на 4% больше по сравнению с ПАН¹. В процессе термообработки, согласно принятым в литературе представлениям, реакции циклизации молекул вначале протекают в аморфных областях полимера [10,83], а затем данный процесс переходит в кристаллические области. По-видимому, этим эффектом и обусловлен наблюдаемый сдвиг экзоэффекта для материала ПАН¹ в область более низких температур по сравнению с волокном ПАН².

В процессе изотермической обработки наблюдается также потеря массы на ТГ кривых исследуемых образцов (рис.3.38), что связано с одновременным протеканием реакций удаления гетероатомов (водорода и азота). Следует отметить, что наряду с циклизацией развивается процесс окисления материала [3,8,37,52,53]. На начальном этапе сшивания молекул материала ПАН¹ и ПАН² наблюдается плавное изменение массы полимера (до 230 и 240°C соответственно). При достижении температуры, соответствующей максимуму экзоэффекта, происходит резкое уменьшение массы.

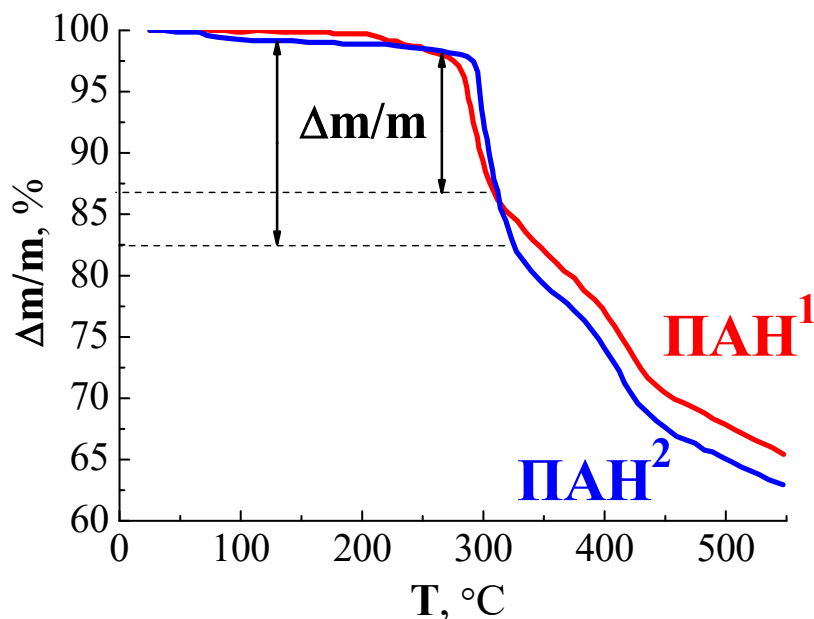


Рис.3.38. ТГ кривые исследуемых образцов ПАН¹ и ПАН², термообработанных в атмосфере воздуха

По мере повышения температуры обработки изменение массы замедляется, ТГ кривая приобретает более пологий наклон. Материал нити ПАН² претерпевает большие потери массы ($\Delta m/m$) по сравнению с нитью ПАН¹. Так значение $\Delta m/m$, характерное для ПАН¹, составляет $\sim 12,4\%$, в то время как для ПАН² данный показатель равен $\sim 14,4\%$. При этом необходимо отметить, что кривая ТГ для материала ПАН² имеет больший наклон. Это может быть обусловлено тем, что химические реакции протекают с большей скоростью по сравнению с нитью ПАН¹.

Таким образом материал нити ПАН¹, имеющий меньшую степень кристалличности, претерпевает меньшие потери масс в процессе термообработки. При этом реакции циклизации инициируются при более низких температурах и протекают с меньшей скоростью по сравнению с материалом ПАН².

ГЛАВА IV. Изменение тонкой структуры углеродных материалов

4.1. Взаимосвязь режимов термомеханической обработки и тонкой структуры углеродного волокна

Методами рентгеноструктурного анализа и растровой электронной микроскопии исследованы особенности фазового перехода углеродных волокон, полученных при различных режимах термомеханической обработки, а также проведены текстурные исследования углеродных материалов.

Профили характерных дифракционных максимумов (002) углеродных волокон, сформированные ОКР, ориентированными относительно оси нити под углом φ (рис.4.1), равным $0, 1, \dots, 10^\circ$ асимметричны и не описываются стандартными симметричными функциями (Гаусс, Лоренца, Войт, Пирсон). Интегральная ширина $\beta(2\theta)$ и асимметрия таких максимумов существенно зависят от условий термомеханической обработки и от угла φ ориентировки ОКР относительно оси нити, рис.4.2.

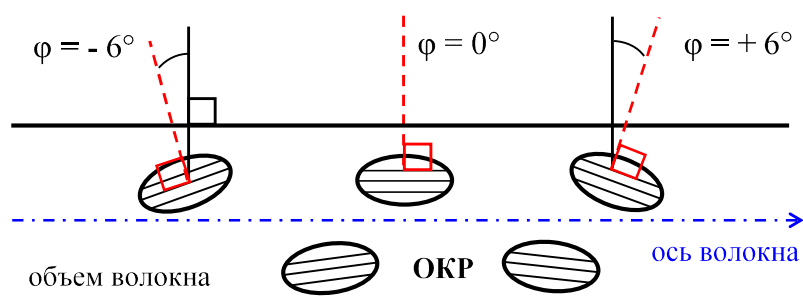


Рис.4.1. Схематическое изображение ОКР, ориентированных под углом φ к оси волокна.

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. Добавка бора существенно активизирует структурные преобразования углеродного материала уже при сравнительно низких ($2450 - 2650^\circ\text{C}$) температурах. При этом следует подчеркнуть, дифракционные максимумы (002) всех исследованных углеродных материалов асимметричны. Это, как отмечалось выше, может быть

обусловлено одновременным присутствием в волокне ОКР, заметно отличающихся по величине межплоскостного расстояния.

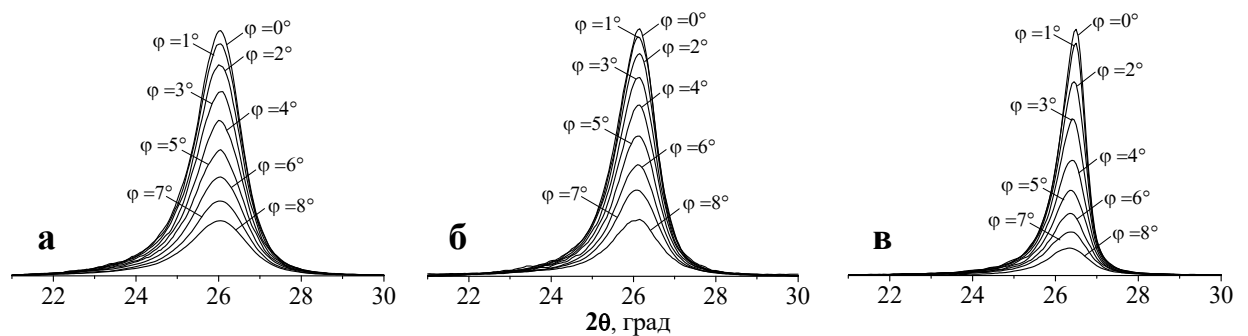


Рис.4.2. Профили дифракционных максимумов (002), формируемых ОКР, ориентированными относительно оси углеродного волокна под углом φ от 0 до 8°. Температура получения волокон: а, б) – порядка 3000°С, модуль упругости 470 и 490 ГПа соответственно; в) – 2650°С в присутствии добавки бора.

Разделение таких экспериментально наблюдаемых асимметричных дифракционных максимумов на симметричные компоненты выполнили, опираясь на физическую модель, которая предполагает одновременное сосуществование в углеродном материале нескольких метастабильных состояний. Так авторами [179, 186, 191, 200, 228] отмечается, что в углеродном материале могут реализоваться метастабильные состояния, которым соответствуют фиксированные значения межплоскостного расстояния: $d^1_{002} = 0,336$, $d^2_{002} = 0,337$, $d^3_{002} = 0,340$, $d^4_{002} = 0,3425$, $d^5_{002} = 0,3440$ и $d^6_{002} = 0,355/0,368$ нм. В связи с этим асимметричный дифракционный максимум разделяли на минимальное число симметричных, описываемых функцией Гаусса, положение которых 2θ , как мы предполагали, должно соответствовать метастабильным состояниям из числа возможных перечисленных выше. Для этого указывали примерное значение 2θ предполагаемых компонент, программное обеспечение рассчитывало и оптимизировало интенсивность, интегральную ширину и корректировало положение максимумов. Это позволяло оценить количество материала ОКР, их средние размеры и межплоскостное расстояние.

Рассмотрим результаты такого анализа профилей асимметричных дифракционных максимумов (002) четырнадцати образцов углеродных волокон (угол ориентировки ОКР относительно оси нити $\varphi = 0^\circ$), полученных при различных режимах термомеханической обработки. Из приведенных в табл.4.1 данных следует, что в каждом случае формируются всего три компоненты, суммарный максимум которых совпадает с экспериментально наблюдаемым (коэффициент детерминации $R^2 \sim 0,9999$). Изменение продолжительности и температуры обработки, а также количества вводимой борсодержащей добавки существенно влияют как на компонентный состав, так и на средние размеры ОКР компонент. Так в углеродном волокне №1 выявляются компоненты K_4 , K_5 и K_6 в количестве ~ 30 , ~ 43 и $\sim 27\%$ соответственно. Повышение температуры обработки (образцы № 2-5) обусловило формирование компонент K_3 , K_5 и K_6 в количестве ~ 35 , ~ 40 , $\sim 25\%$. Увеличению средних размеров ОКР соответствует рост модуля упругости волокон от 390 до 490 ГПа.

Углеродные волокна №6-14, как было отмечено выше, изготовлены на основе полиакрилонитрильной нити, отличающейся условиями формования. Значения межплоскостных расстояний компонент волокна №6, полученного при $\sim 2500^\circ\text{C}$, соответствуют компонентам K_3 , K_4 и K_5 . Модуль упругости волокна №7, изготовленного в процессе термомеханической обработки при $\sim 3000^\circ\text{C}$, равен 510 ГПа. Его тонкая структура существенно отличается от волокон №4, 5 и представлена компонентами K_1 , K_3 и K_4 (соотношение 38, 34 и 28%).

Добавка бора активизирует структурные преобразования углеродного материала при сравнительно низких ($2450 - 2650^\circ\text{C}$) температурах. Так в углеродных волокнах №8 и 9, изготовленных при 2450 и 2500°C , наряду с компонентами K_4 и K_5 формируется K_2 . Образцы №10 и 11 по компонентному составу и средним размерам ОКР, ориентированными параллельно оси нити, достаточно близки к волокну №7, полученному при 3000°C (борсодержащая

добавка отсутствует). Однако в материале этих волокон третьей компонентой является K_5 , в то время как в волокне №7 – компонента 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. Компонентный состав оказался близким к таковому материала, полученного при $v = 12$ м/ч и более низкой (2500°C, образец №9) температуре. Соотношение компонент в этих углеродных волокнах составляет 19, 46, 35% и 18, 45, 37% соответственно.

Таблица 4.1

Влияние температуры (T), скорости транспортирования жгута (v) и борсодержащей добавки на модуль упругости (E), компонентный 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

№ воло- кна	$T, ^\circ C$	$v, \text{ м/ч}$	$E, \text{ ГПа}$	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	-	-	-	3,424	3,485	3,652	-	-	-	9,2	5,5	2,7
2	-	-	390			3,403	-	3,442	3,585	-	-	10,4	-	5,4	1,7
3	-	-	440			3,410	-	3,443	3,567			12,0	-	5,9	1,8
4	~3000	-	470	-	-	3,413	-	3,453	3,581	-	-	12,0	-	6,0	1,7
5	~3000	-	490	-	-	3,408	-	3,441	3,520			14,9	-	7,6	2,3
6	2500	12	-	-	-	3,396	3,422	3,501	-	-	-	14,0	5,6	2,9	-
7	3000	30	510	3,350	-	3,391	3,415	-	-	20,5	-	15,5	5,6	-	-
пропитаны до ВТО борсодержащим раствором															
8	2450	12	330	-	3,385	-	3,413	3,495	-		18,6	-	6,3	3,0	-
9	2500	12	-	-	3,373	-	3,410	3,462	-		14,3		8,0	3,3	-
10	2600	12	-	3,362	-	3,398	-	3,443	-	23,2	-	11,0	-	4,2	-
11	2650	12	500	3,360	-	3,388	-	3,437	-	22,3	-	11,5	-	3,8	-
12	2650	20	-	-	3,370	-	3,412	3,480	-	-	14,3	-	7,5	3,3	-
13	2500	10,5	-	3,350	3,379	3,406	-	-	-	27,9	17,3	6,3	-	-	-
14	2500	12	-	3,359	-	3,394	-	3,449	-	25,0	-	9,8	-	3,1	-

При повышенном содержании добавки бора и максимальной в наших экспериментах продолжительности обработки (волокно №13) формируются также три компоненты, параметры структуры которых оказались наиболее близкими к структуре графита. Соотношение компонент образцов №13 и 14 составляет 42, 30, 28% и 17, 45, 38% соответственно. Отметим, средние

размеры ОКР одинаковых компонент, регистрируемых во всех исследованных материалах, приведенных в табл. 4.1, оказались достаточно близкими.

С целью более четкого разделения экспериментально наблюдаемого дифракционного максимума на составляющие нами были записаны профили максимумов (004) и (006) слабой интенсивности – ~ 10 и менее 1% при 2θ , равном ~ 54 и $\sim 86^\circ$ соответственно. Как видно на рис.4.3, асимметрия максимума (004) проявляется более четко. Также достаточно отчетливо просматриваются несколько компонент, составляющих экспериментально наблюдаемый максимум слабой интенсивности (006), регистрация которого вследствие необходимости работать с малым количеством материала углеродного волокна представляет определенные трудности. Оказалось, что и в этих случаях асимметричные максимумы (004) и (006) могут быть представлены как сумма трех, описываемых функцией Гаусса. Выделение составляющих на максимумах (004) и (006) осложнено тем, что, во-первых, интегральная ширина максимума растет при увеличении брэгговского угла, поэтому $\beta(2\theta)$ кратных максимумов компонент (при 2θ равном ~ 54 или ~ 86 градусов) также возрастает. Во-вторых, тем, что интенсивность данных максимумов мала. В связи с этим близко расположенные перекрывающиеся и достаточно широкие максимумы экспериментально четко выделить даже на дальних углах не удастся.

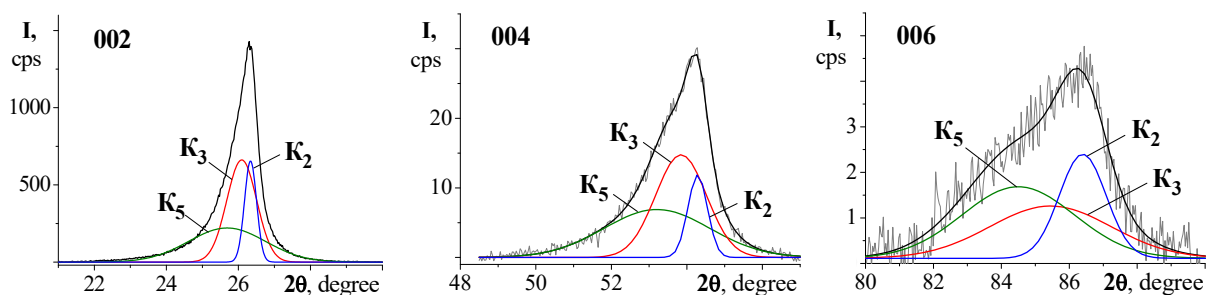


Рис.4.3. Профили дифракционных максимумов (002), (004) и (006) (ОКР ориентированы под углом $\varphi = 0^\circ$ к оси нити) и результаты разделения на составляющие компоненты. Жгут волокна получен при $\sim 2600^\circ\text{C}$, плотность борсодержащего раствора $\sim 1,035 \text{ г/см}^3$.

Данные вычислений межплоскостных расстояний и средних размеров компонент, полученные по результатам разделения максимумов (002), (004) и (006), находятся в достаточно хорошем соответствии, табл.4.2. Отметим, при определении средних размеров ОКР по формуле Селякова-Шеррера константу k для компонент всех перечисленных выше максимумов полагали равной единице. По-видимому, этим фактом обусловлены отличия размеров L_{002} , L_{004} и L_{006} .

Таблица 4.2

Компонентный состав и параметры структуры ОКР углеродных волокон ($\varphi = 0^\circ$), рассчитанные по результатам разделения максимумов 002, 004 (температура получения ~ 3000) и 002, 004, 006 (температура получения $\sim 2600^\circ\text{C}$, плотность борсодержащего раствора $\sim 1,035 \text{ г/см}^3$)

hkl	Межплоскостное расстояние компонент, Å				Средние размеры ОКР компонент, нм				Соотношение компонент
	d^2_{002}	d^3_{002}	d^4_{002}	d^5_{002}	L^2_{002}	L^3_{002}	L^5_{002}	L^5_{002}	
002	-	3,40	3,43	3,49	-	14,7	8,1	3,4	26 : 48 : 26
004	-	3,40	3,42	3,46	-	18,4	11,2	6,2	26 : 46 : 28
002	3,38	3,41	-	3,47	27,3	10,9	-	4,2	18 : 44 : 38
004	3,38	3,40	-	3,44	38,4	14,8	-	7,0	13 : 44 : 43
006	3,38	3,41	-	3,44	26,4	10,8	-	10,2	25 : 33 : 42

Материал углеродных волокон текстурирован. Рассмотрим взаимосвязь компонентного состава и ориентировки ОКР относительно оси нити волокон, отличающихся условиями формования ПАН нити. Из данных, приведенных в табл.4.3, следует, что межплоскостное расстояние и средние размеры L_{002} компонент волокон №2 и 3 практически не зависят от угла φ (уменьшение размеров ОКР на $\sim 10\%$ наблюдается в волокне №3 при φ , равном 5 и 6°). В углеродных волокнах №4 и 5 (модуль упругости 470 и 490 ГПа соответственно), в угловом интервале φ от 0 до 6° достаточно четко прослеживаются компоненты K_3 , K_4 и K_5 . При увеличении φ до 6° средние размеры ОКР волокна №5 уменьшаются на $10 - 25\%$.

Углеродные волокна №6-14 отличаются от описанных выше существенной зависимостью компонентного состава и размеров ОКР от угла ориентировки φ . Так в материале углеродного волокна, полученного при 3000°C (№7 в табл.4.1), и значениях $\varphi = 0, 1^\circ$ присутствуют компоненты K_1, K_3 и K_4 , при $\varphi = 2, 3^\circ$ компоненты K_1, K_3 и K_5 , при $\varphi = 4, 5^\circ$ – компоненты K_2, K_3 и K_5 , при $\varphi = 6^\circ$ – K_2, K_4 и K_5 , табл.4.4.

Таблица 4.3

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

Волокно	$\varphi,^\circ$	Межплоскостное расстояние, Å				Средние размеры ОКР, нм			
		d^3_{002}	d^4_{002}	d^5_{002}	d^6_{002}	L^3_{002}	L^4_{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
№3, табл.1	0	3,41	-	3,44	3,57	12,0	-	5,9	1,8
	1	3,41	-	3,44	3,56	11,7	-	6,0	2,0
	2	3,41	-	3,45	3,56	10,9	-	5,6	1,9
	3	3,41	-	3,44	3,55	11,7	-	6,0	2,0
	4	3,41	-	3,44	3,56	11,3	-	5,6	1,8
	5	3,41	-	3,44	3,55	11,4	-	5,9	1,9
	6	3,41	-	3,44	3,55	10,7	-	5,4	1,8
№4, табл.1	0	3,41	-	3,45	3,58	12,0	-	6,0	1,7
	1	3,41	-	3,45	3,58	11,6	-	5,9	1,8
	2	3,41	-	3,45	3,58	12,6	-	6,2	1,9
	3	3,41	-	3,45	3,57	11,7	-	5,9	1,9
	4	3,41	-	3,45	3,57	10,7	-	5,5	1,7
	5	3,41	-	3,45	3,58	10,8	-	5,5	1,6
	6	3,41	-	3,45	3,56	11,0	-	5,8	1,8
№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 4.4

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

Углеродное волокно	$\varphi, ^\circ$	Межплоскостное расстояние, 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	4,5	-
	2	3,36	-	3,40	-	3,44	19	-	12	-	3,5
	3	3,36	-	3,41	-	3,44	18	-	13	-	4
	4	-	3,37	3,41	-	3,46	-	17	11	-	3
	5	-	3,37	3,41	-	3,47	-	17	9,5	-	3
	6	-	3,38	-	3,426	3,49	-	14	-	8	2
№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

В образце волокна №11 компонента K_1 наблюдается в составе ОКР, ориентированных к оси нити под углом $\varphi = 0, 1$ и 2° . Угловой интервал существования $K_2\varphi$ от 3 до 6° . Компоненты K_3 и K_5 наблюдаются в составе ОКР, ориентированных под углом φ от 0 до 6° . В образце №14 компоненты K_1 и K_2 наблюдаются в составе ОКР, ориентированных под углом φ от 0 до 3° и от 4 до 6° соответственно. Компонента K_3 присутствует при φ от 0 до 4° , K_4 при φ равном 5 и 6° . Компонента K_5 наблюдается при φ от 0 до 6° . По мере

увеличения угла φ средние размеры ОКР одной и той же компоненты уменьшаются, а компонентный состав материала волокон смещается в сторону состояний, характеризуемых более высокими значениями межплоскостных расстояний d_{002} , рис.4.4.

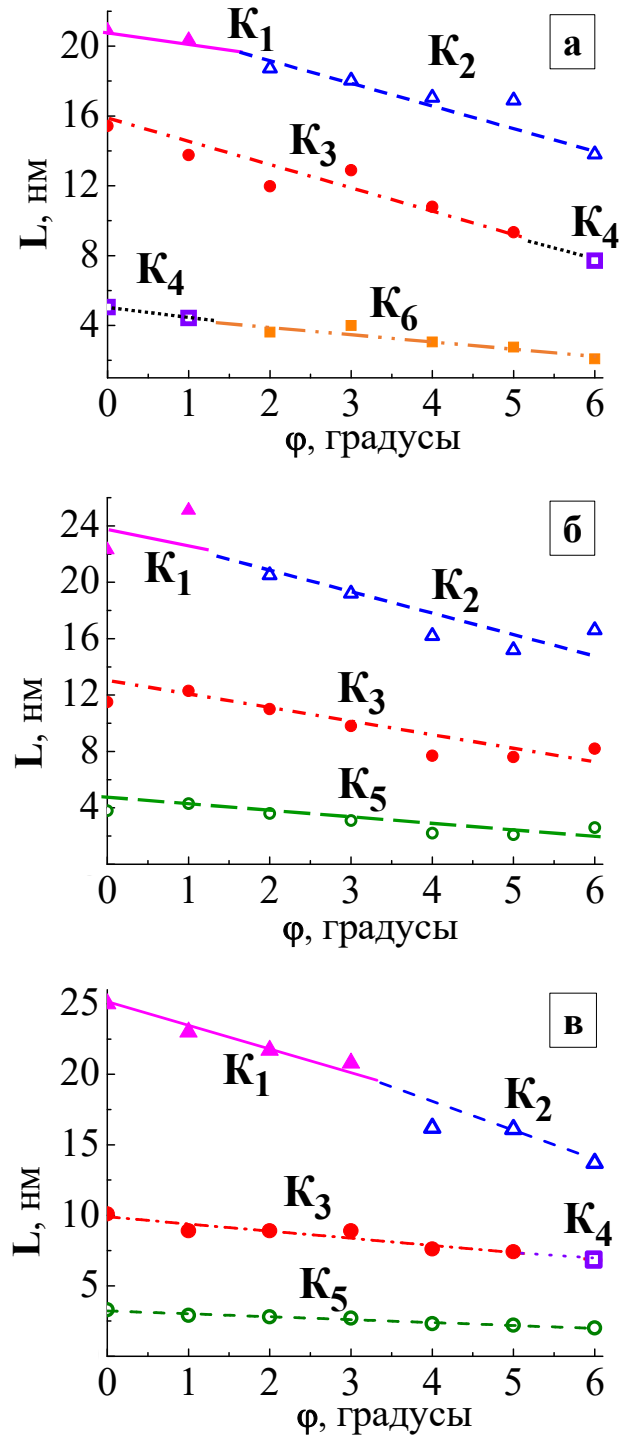


Рис.4.4. Изменение компонентного состава и средних размеров L_{002} от угла ориентировки ОКР относительно оси нити углеродных волокон: а) - №7, б) - №11 и в) - №14, табл.4.1.

Пространственная гетерогенность углеродного материала наиболее отчетливо наблюдается методом растровой электронной микроскопии на поперечных срезах волокон, полученных в присутствии бора. В случае, когда жгут перед высокотемпературной обработкой пропитывали борсодержащим раствором высокой плотности (образцы № 13, 14, табл.4.1), от поверхности к центру нити формируются пакеты, имеющие слоистую структуру (микрообъемы рекристаллизованного углеродного материала) размером в сечении более 1 мкм, рис.4.5. 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 $\sim 0,05$ мкм. Это обусловлено тем, что борсодержащую добавку наносят на поверхность волокна, поэтому процесс перекристаллизации углеродного материала в периферийной области в присутствии бора развивается более активно.

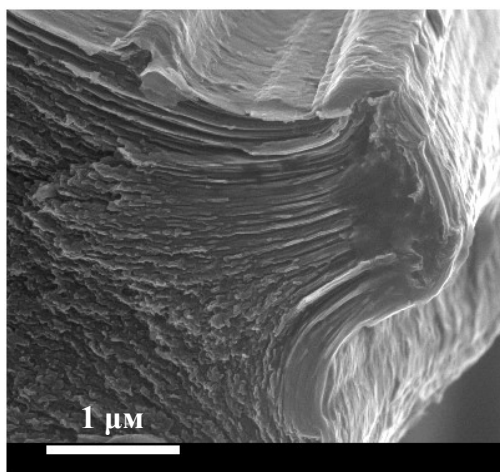


Рис.4.5. Электронно-микроскопическое изображение поперечного сечения углеродного волокна, образец №13 [238].

Таким образом, по нашему мнению, анализ профиля наиболее интенсивного асимметричного дифракционного максимума (002) углеродного материала по предложенной методике позволяет получить данные о тонкой структуре – компонентном составе и средних размерах ОКР компонент. Материал исследованных углеродных волокон, полученных по существенно отличающимся режимам, гетерогенен, его компонентный

состав определяется режимами термомеханической обработки и наличием добавки бора, 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 активирует массоперенос, обуславливает формирование в том числе ОКР компонент, 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 максимума (002) в сторону увеличения угла 2θ .

4.2. Структурные превращения графитируемых углеродных материалов в процессе высокотемпературной обработки

Проведены систематические исследования структурных преобразований высокосернистых углеродных материалов (содержание серы ~1,3 мас.%) в процессе высокотемпературной обработки от 1200 до 2600°C методами рентгеновской дифракции и спектроскопии комбинационного рассеяния (КР). Дополнительно изучено влияние добавки дисперсного Fe_2O_3 (0,75 мас.%) на фазовый переход.

Исследование структурных превращений углеродсодержащих материалов в процессе термообработки основывается на изучении изменения профиля характерного дифракционного максимума (002), а также кратного максимума (004) (рис.4.6, рис.4.7). Первоначально по центру тяжести и интегральной ширине таких максимумов вычислены средние значения межплоскостных расстояний (d) и размеров областей когерентного рассеяния (L) исследуемых углеродных материалов.

На рис.4.8 представлено изменение средних значений d_{002} и L_{002} ОКР углеродных материалов в процессе графитации, вычисленных по дифракционному максимуму (002). При температуре обработки 1200°C среднее значение d_{002} для углеродного материала, не содержащего и содержащего дисперсный оксид железа, составляет $\sim 3,465$ и $3,475$ Å соответственно (табл.4.5). Средние размеры ОКР L_{002} углеродного материала равны $\sim 3,3$ нм, рис.4.6. Повышение температуры графитации до $2400-2600^{\circ}\text{C}$ обуславливает плавное уменьшение d_{002} до $\sim 3,385$ Å. Однако значение средних размеров ОКР L_{002} в температурном диапазоне обработки $1200-1600^{\circ}$ остаются в пределах $\sim 3,5-5,5$ нм. Дальнейшее повышение температуры обработки стимулирует перекристаллизацию, наблюдается резкое увеличение значения L_{002} до $\sim 14-15$ нм при температуре 2000°C . При более высоких температурах $2200-2600^{\circ}\text{C}$ обработки происходит плавное увеличение средних размеров областей когерентного рассеяния. Значение L_{002} достигает $\sim 18,5$ и ~ 21 нм для углеродного материала, не содержащего и с содержанием дисперсного Fe_2O_3 соответственно.

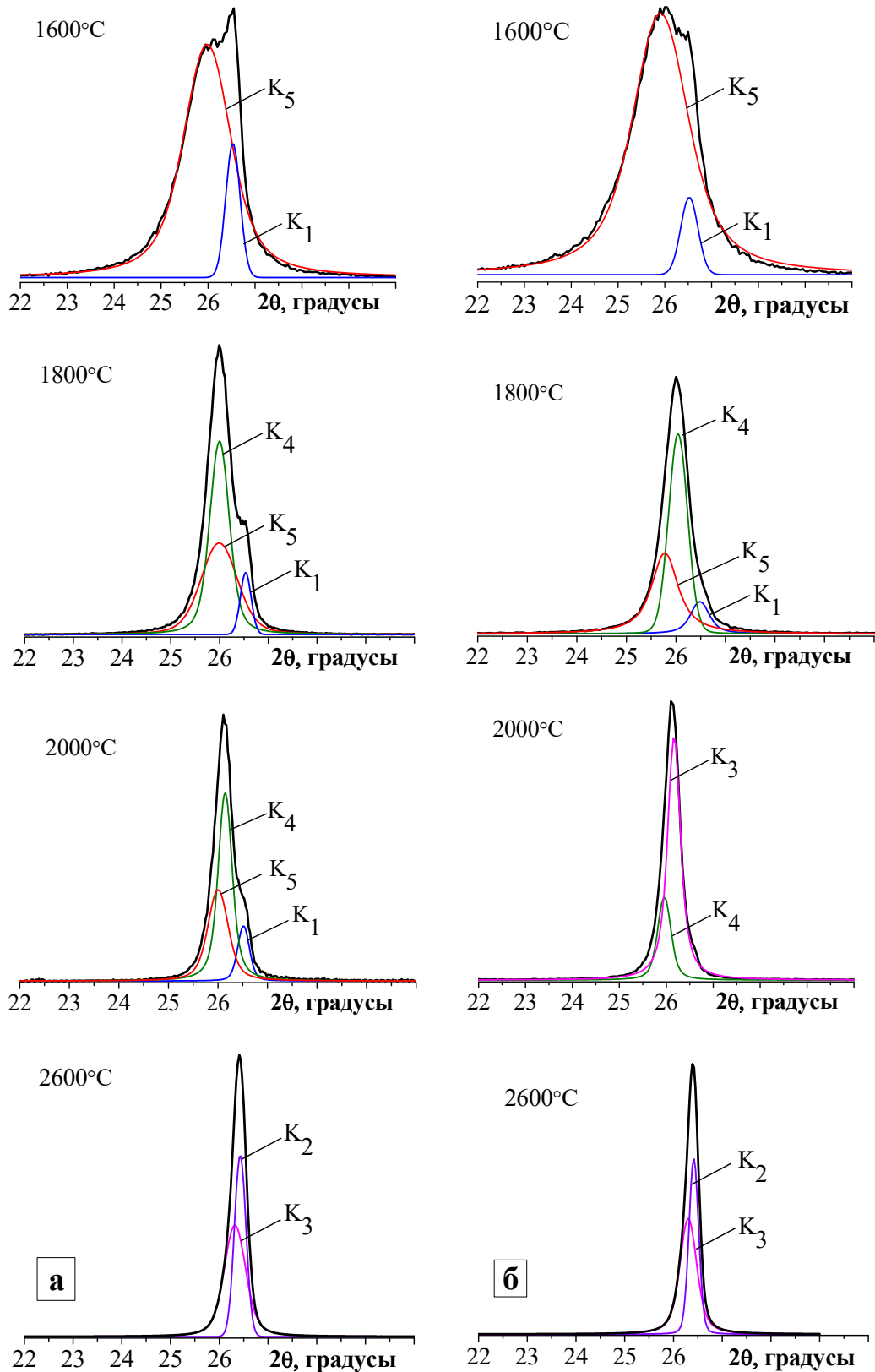


Рис.4.6. Профили дифракционных максимумов (002) образцов углеродного материала, прошедших термообработку при 1600, 1800, 2000 и 2600°C без добавки (а) и содержащих добавку дисперсного Fe_2O_3 (б).

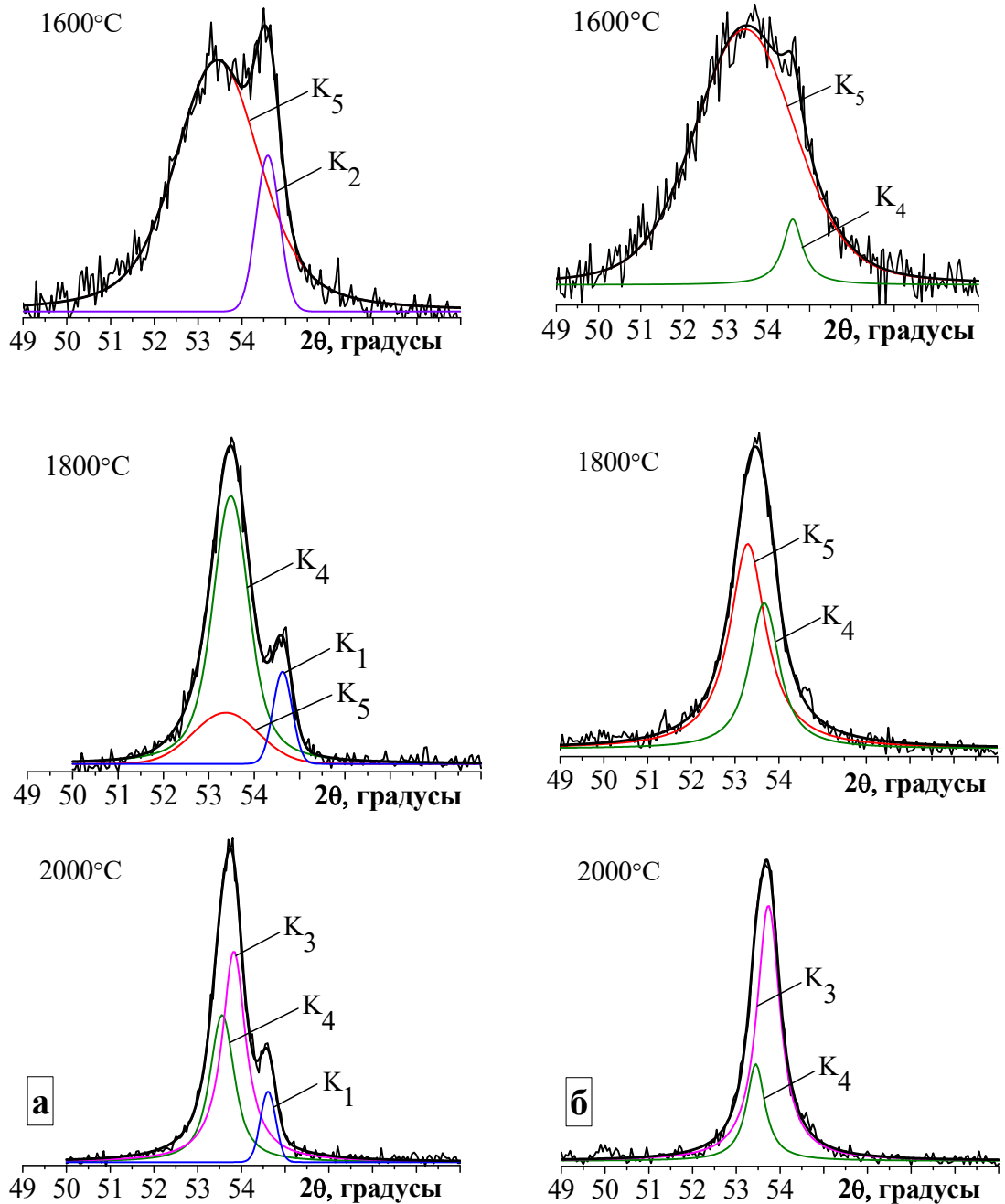


Рис.4.7. Профили дифракционных максимумов (004) образцов углеродного материала, прошедших термообработку при 1600, 1800 и 2000°C без добавки (а) и содержащих добавку дисперсного Fe₂O₃ (б).

Результаты обработки максимумов (004) углеродного материала в основном сопоставимы с описанными выше, табл.4.5. При низкой температуре обработки 1200°C дифракционный максимум (004) не прописывается отчетливо, выделение максимума от фона усложнено. Наблюдается корреляция значений межплоскостного расстояния и средних размеров ОКР образцов углеродных материалов, прошедших термообработку от 1400 до 2600°C. При этом средние значения L_{004} ОКР оказались больше на ~5 нм по сравнению с размерами L_{002} при более высоких температурах 2400-2600°C.

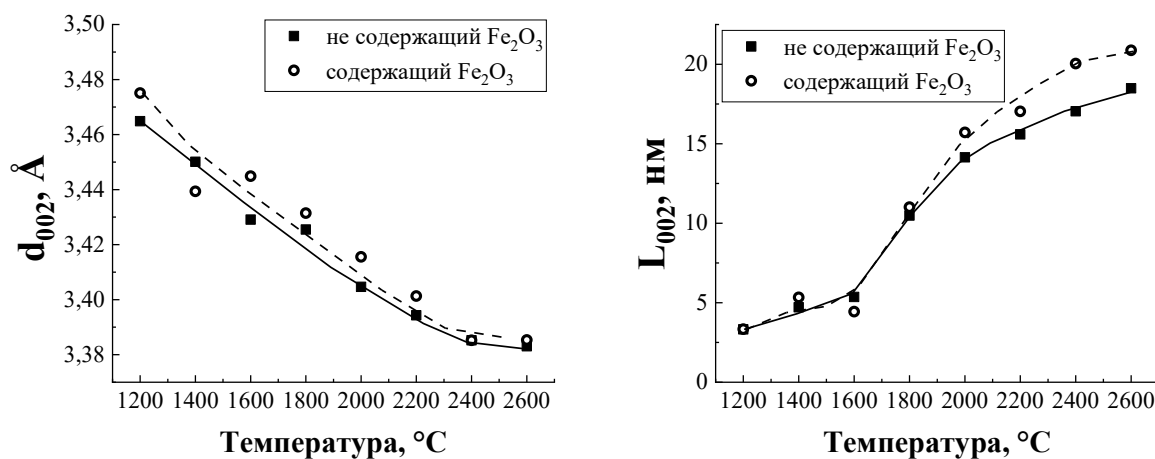


Рис. 4.8. Изменение средних значений межплоскостных расстояний (d_{002}) и средних размеров областей когерентного рассеяния (L_{002}) углеродного материала в процессе высокотемпературной обработки.

Профили дифракционных максимумов (002) и (004) образцов исследованного графитирующегося углеродного материала, прошедших термообработку при 1200 – 2600°C как правило не симметричны, рис.4.6, рис.4.7. Это может быть обусловлено одновременным присутствием метастабильных углеродных фаз, отличающихся значением межплоскостного расстояния. Как отмечалось выше по литературным данным [186, 191] в углеродном материале могут реализоваться до шести метастабильных состояний, обозначим данные фазы, как K_1 , K_2 , ... K_6 .

которым соответствуют значения межплоскостных расстояний: $d^1_{002} = 0,335$, $d^2_{002} = 0,337$, $d^3_{002} = 0,340$, $d^4_{002} = 0,3425$, $d^5_{002} = 0,3440$ и $d^6_{002} = 0,355/0,368$ нм.

Таблица 4.5

Межплоскостные расстояние d и размеры ОКР L высокосернистого углеродного материала, вычисленные по результатам анализа профиля дифракционных максимумов 002 и 004

Т, °С	002		004	
	d_{002} , Å	L_{002} , нм	d_{004} , Å	L_{004} , нм
Углеродный материал, не содержащий Fe_2O_3				
1200	3,465	3,3	-	-
1400	3,450	4,8	3,424	7,2
1600	3,429	5,4	3,431	6,8
1800	3,425	10,5	3,422	12,6
2000	3,405	14,2	3,410	15,9
2200	3,394	15,7	3,392	18,2
2400	3,385	17,1	3,385	21,4
2600	3,383	18,5	3,383	22,7
Углеродный материал, содержащий Fe_2O_3				
1200	3,475	3,3	-	-
1400	3,439	5,3	3,438	7,4
1600	3,445	4,4	3,432	6,1
1800	3,431	11,0	3,430	13,6
2000	3,416	15,7	3,410	19,2
2200	3,401	17,0	3,400	20,1
2400	3,385	20,0	3,388	23,9
2600	3,385	20,9	3,384	25,6

Профиль характерного максимума (002) углеродного материала, прошедшего термообработку при 1200°С уверенно раскладывается на две компоненты, которые мы ранее обозначили как K_5 и K_6 ($d^5_{002} \sim 0,344$ и $d^6_{002} \sim 0,359$ нм), коэффициент $R^2 = 0,9977$, табл.4.6. В результате повышения температуры обработки до 1400°С компонентный состав материала не изменяется, однако размеры ОКР L_{002} увеличились до ~ 6 и ~ 4 нм соответственно (рис.4.9). При более высокой температуре обработки 1600°С

в углеродном материале сформировались достаточно крупные кристаллы новой фазы, межплоскостное расстояние и размеры ОКР которой $d_{002} \sim 0,336$ нм и $L_{002} \sim 25$ нм, количество компоненты $K_1 \sim 15\%$. Второе метастабильное состояние, относящееся ко второй компоненте разложения асимметричного максимума соответствует K_5 , размеры ОКР которой $L_{002} \sim 8$ нм.

Профили асимметричных дифракционных максимумов (002) образцов №4 и №5, прошедших термообработку при 1800 и 2000°C, могут быть представлены в виде суперпозиции из трех симметричных компонент (коэффициент детерминации R^2 при разложении максимума (002) равен 0,9997 и 0,9989 соответственно). Из приведенных в табл.4.6 данных вычислений следует, что в этих образцах реализуются состояния K_1 , K_4 и K_5 .

Таблица 4.6

Фазовый состав и структурные параметры углеродного материала, не содержащий Fe_2O_3 , вычисленные по результатам анализа дифракционного максимума (002)

№ образца	Температура, °C	Компоненты	d_{002} , Å	L_{002} , нм	Содержание компонент, %
1	1200	K_5	3,442	4	60
		K_6	3,586	2	40
2	1400	K_5	3,433	6	80
		K_6	3,571	4	20
3	1600	K_1	3,360	25	15
		K_5	3,431	8	85
4	1800	K_1	3,360	30	10
		K_4	3,426	17	60
		K_5	3,443	10	30
5	2000	K_1	3,360	29	10
		K_4	3,427	20	60
		K_5	3,440	18	30
6	2200	K_2	3,378	24	30
		K_3	3,395	21	70
7	2400	K_2	3,371	26	35
		K_3	3,389	20	65
8	2600	K_2	3,370	29	40
		K_3	3,387	20	60

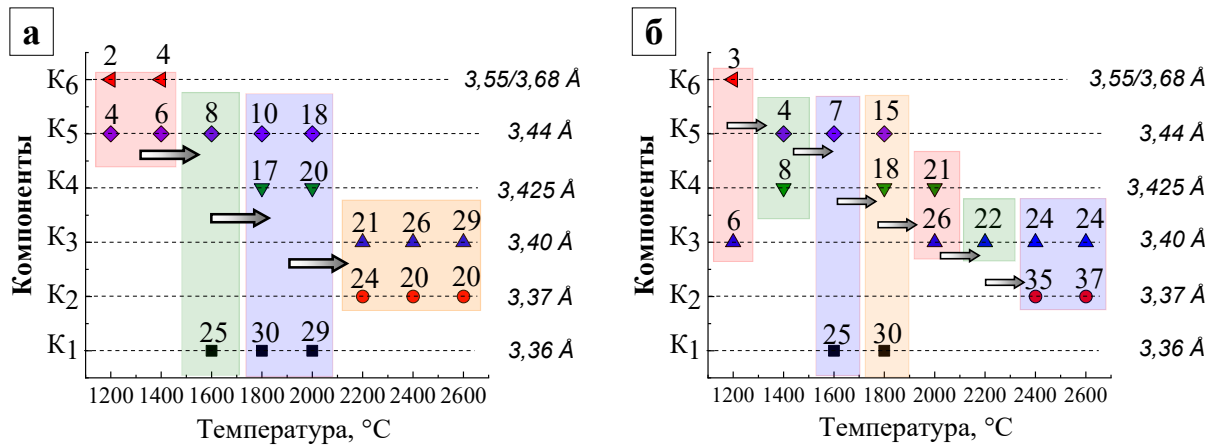


Рис.4.9. Последовательность изменения компонентного состава углеродного материала, изготовленного на основе нефтяного кокса, по мере повышения температуры обработки от 1200 до 2600°C (а) и содержащего добавку 0,75 масс.% Fe₂O₃ (б). Над маркером обозначены размеры ОКР компонент (L₀₀₂, нм).

На рентгенограммах образцов, прошедших термообработку при более высоких температурах 2200, 2400 и 2600°C также наблюдается асимметрия дифракционных максимумов (002). В тоже время эти максимумы уверенно раскладываются только на две компоненты (значение показателя R² варьируется от 0,9978 до 0,9994 соответственно). По вычисленным межплоскостным расстояниям компонент разложения наблюдаемый дифракционный максимум может быть представлен состояниями K₂ и K₃. По мере повышения температуры обработки наблюдается увеличение размеров ОКР и количества компоненты K₂.

На рис.4.6«б», рис.4.7«б» приведены профили дифракционных максимумов (002) и (004) образцов углеродного материала, содержащих добавку дисперсного Fe₂O₃. Видно, что асимметрия максимумов образцов, прошедших термообработку при 1600, 1800 и 2000°C, выражена менее четко. Результаты разложения асимметричных дифракционных максимумов (002) на компоненты и структурные параметры метастабильных состояний приведены в табл.4.7. В присутствии добавки оксида железа в образце,

прошедшем термообработку при 1200 и 1400°C, регистрируются компоненты K_3 , K_6 ($R^2 = 0,9970$) и K_4 , K_5 ($R^2 = 0,9983$) соответственно.

Компонентный (фазовый) состав образцов без добавки и с добавкой Fe_2O_3 после термообработки при 1600 и 1800°C одинаковый, однако размеры ОКР и количество компоненты K_1 во втором случае оказалось заметно меньше, табл.4.7. Профиль дифракционного максимума (002) углеродного материала, прошедшего термообработку при 2000°C, раскладывается на две компоненты K_3 и K_4 . Выделить компоненту K_1 , уверенно регистрируемую в образце № 5, в этом случае не удалось. Исследуемый образец №14 оказался однокомпонентным, дифракционный максимум (002) симметричен и достаточно хорошо аппроксимируется функцией Войта, коэффициент R^2 равен 0,9963.

Таблица 4.7

Компонентный состав и параметры структуры углеродного материала, содержащего добавку 0,75 масс.% Fe_2O_3 , вычисленные по результатам анализа дифракционного максимума (002)

№ образца	Температура, °C	Компоненты	d_{002} , Å	L_{002} , нм	Содержание компонент, %
9	1200	K_3	3,408	6	30
		K_6	3,512	3	70
10	1400	K_4	3,420	8	60
		K_5	3,464	4	40
11	1600	K_1	3,362	18	10
		K_5	3,443	7	90
12	1800	K_1	3,360	20	5
		K_4	3,420	18	60
		K_5	3,435	15	35
13	2000	K_3	3,405	26	65
		K_4	3,423	21	35
14	2200	K_3	3,394	22	100
15	2400	K_2	3,372	35	40
		K_3	3,389	24	60
16	2600	K_2	3,372	37	40
		K_3	3,388	24	60

Максимумы исследуемых образцов №15 и №16 уверенно раскладываются на две компоненты (коэффициент R^2 равен 0,9994 и 0,9996

соответственно). Вычисленные значения межплоскостных расстояний данных компонент соответствуют состояниям K_2 и K_3 . Размеры ОКР, сформировавшиеся в углеродном материале в присутствии добавки Fe_2O_3 при 2400 и 2600°C оказались заметно больше таковых образцов №7 и №8 (рис.4.9).

Результаты разложения максимумов (004) углеродного материала на компоненты и вычислений параметров структуры в основном сопоставимы с описанными выше, табл.4.8, табл.4.9, рис.4.10. Наблюдается корреляция количества компонент образцов углеродных материалов, прошедших термообработку от 1400 до 2600°C. При температурах от 1400 до 1800°C наблюдается перераспределение компонент разложения профилей дифракционных максимумов (002) и (004). При более высоких температурах термообработки выше 2000°C компонентный состав исследуемых образцов углеродных материалов совпадает.

Таблица 4.8

Компонентный состав и параметры структуры углеродного материала, не содержащего Fe_2O_3 , вычисленные по результатам анализа дифракционного максимума (004)

№ образца	Температура, °C	Компоненты	d_{002} , Å	L_{002} , нм
2	1400	K_3	3,340	5
		K_5	3,465	3
3	1600	K_2	3,367	11
		K_5	3,440	5
4	1800	K_1	3,361	18
		K_4	3,418	12
		K_5	3,435	9
5	2000	K_1	3,362	22
		K_3	3,409	14
		K_4	3,428	12
6	2200	K_2	3,360	28
		K_3	3,394	13
7	2400	K_2	3,367	16
		K_3	3,387	15
8	2600	K_2	3,373	15
		K_3	3,386	10

Следует заметить, что в некоторых случаях в результате разложения наблюдаемого дифракционного максимума одного и того же образца на составляющие, программа выдавала параметры, в которых компоненты разложения, центр тяжести и интегральная ширина которых практически не изменялась, однако отличалось значительно процентное соотношение компонент. В этом случае для выбора варианта разложения мы руководствовались наибольшим значением R^2 коэффициента детерминации.

Таблица 4.9

Компонентный состав и параметры структуры углеродного материала, содержащего добавку 0,75 масс.% Fe_2O_3 , вычисленные по результатам анализа дифракционного максимума (004)

№ образца	Температура, °C	Компоненты	d_{002} , Å	L_{002} , нм
10	1400	K ₃	3,389	6
		K ₅	3,447	4
11	1600	K ₁	3,359	22
		K ₄	3,427	3
12	1800	K ₄	3,419	11
		K ₅	3,439	8
13	2000	K ₃	3,409	17
		K ₄	3,425	16
14	2200	K ₃	3,397	13
15	2400	K ₂	3,378	18
		K ₃	3,393	13
16	2600	K ₂	3,375	20
		K ₃	3,391	15

Отчетливо наблюдаемое экспериментально совместное существование фазы графит (компонента K₁) и ультрадисперсной углеродной матрицы в материале, прошедшем термообработку при 1600 - 1800°C, по-видимому, обусловлено локальным стимулированием графитации в процессе активной десульфуризации высокосернистого кокса [41, 56, 165, 181]. Удаляющаяся сера может образовывать соединение на основе углерода и серы, в присутствии которого локальная перекристаллизация углеродного материала

развивается аналогично таковой при добавлении карбидообразующих добавок (Fe, Gr, Ni и др.).

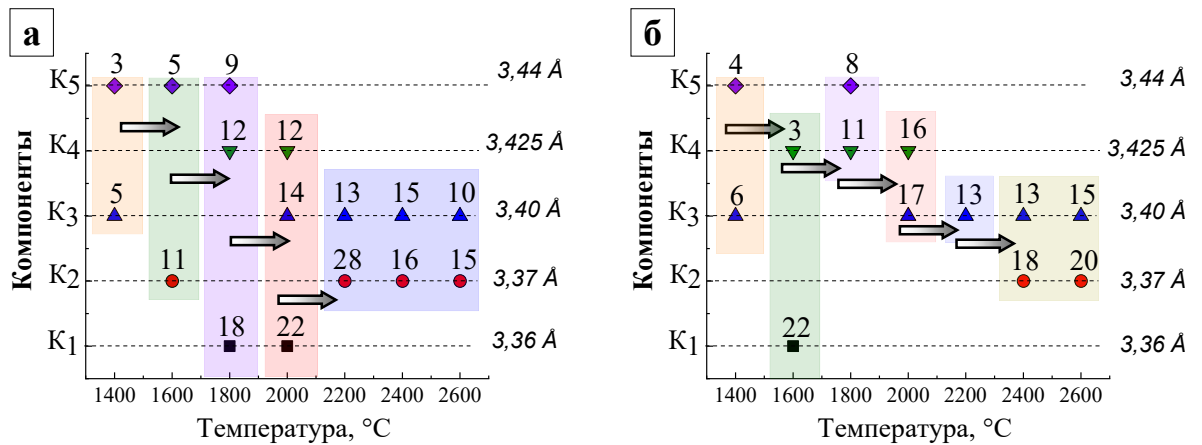


Рис.4.10. Последовательность изменения компонентного состава углеродного материала, изготовленного на основе нефтяного кокса, по мере повышения температуры обработки от 1200 до 2600°C (а) и содержащего добавку 0,75 масс.% Fe₂O₃ (б). Над маркером обозначены размеры ОКР компонент (L₀₀₄, нм).

Существенное изменение тонкой структуры высокосернистого углеродного материала в процессе графитации наблюдается в случае добавки дисперсного Fe₂O₃. Уже при температуре 1200 и 1400°C происходит активная перекристаллизация материала, появляются новые компоненты K₃ и K₄. В интервале температур ускоренной десульфурзации (1600 - 1800°C), по-видимому, происходит взаимодействие серы и железа, образуется сульфид железа [167]. Данный эффект ограничивает каталитическое влияние серы, количество компоненты K₁ существенно сокращается. После термообработки при 2000°C вклад компоненты K₁ в профиль дифракционного максимума (002) и (004) выделить не удалось. Следует также отметить, что в присутствии добавки Fe₂O₃ наблюдается увеличение средних размеров ОКР компонент, образующихся в исследуемом углеродном материале при температурах обработки 2200 - 2600°C.

Структурные превращения исследуемых углеродных материалов сопровождаются изменением параметров линий спектров КР. После высокотемпературной обработки при температурах 1200, 1400 и 1600°C на спектрах КР исследуемых образцов фиксируются характерные для углерода линии первого порядка D (в области $\sim 1350 \text{ см}^{-1}$, «defects, disorder») и G (в области $\sim 1580 \text{ см}^{-1}$, «graphite»), а также линия второго порядка 2D (в области $\sim 2700 \text{ см}^{-1}$, в [212] линия обозначается как G'), рис.4.11. Наличие линии D*, наблюдаемой в интервале 1000-1100 см^{-1} , согласно работе [217] определяется содержанием кислорода, кислородсодержащих групп в материале. После термообработки при 1200°C на спектрах КР исследуемых образцов наблюдается широкая и малой интенсивности линия 2D. Как видно на рис.4.11, повышение температуры обработки до 1600°C приводит к уменьшению полуширины и увеличению интенсивности этой линии.

На спектрах образцов, прошедших термообработку при 1800°C и выше, появляется линия D' ($\sim 1620 \text{ см}^{-1}$), наблюдаемая как плечо на линии G, которую связывают с дефектами решетки графита. По мере повышения температуры обработки также наблюдается уменьшение частоты G линии от ~ 1589 до 1580 см^{-1} , и одновременно уменьшение полуширины ($\Delta\nu_{1/2}$) от 73 до 23 см^{-1} , см. табл.4.10, что связано с формированием sp^2 углерода в образцах. При этом рамановский сдвиг линии D увеличивается от 1345 до 1351 см^{-1} , значение $\Delta\nu_{1/2}$ уменьшается от 90 до 45 см^{-1} . Отметим, что по мере повышения температуры обработки увеличивается интенсивность и уменьшается полуширина линии 2D, что также свидетельствует о повышении количества sp^2 углерода в материале. Как следует из данных, приведенных в табл. 4.10, изменение параметров линий спектра КР образцов, содержащих добавку дисперсного Fe_2O_3 , в процессе графитации развивается аналогичным образом. Однако полуширина всех наблюдаемых линий в этом случае оказалась на ~ 10 -15% больше.

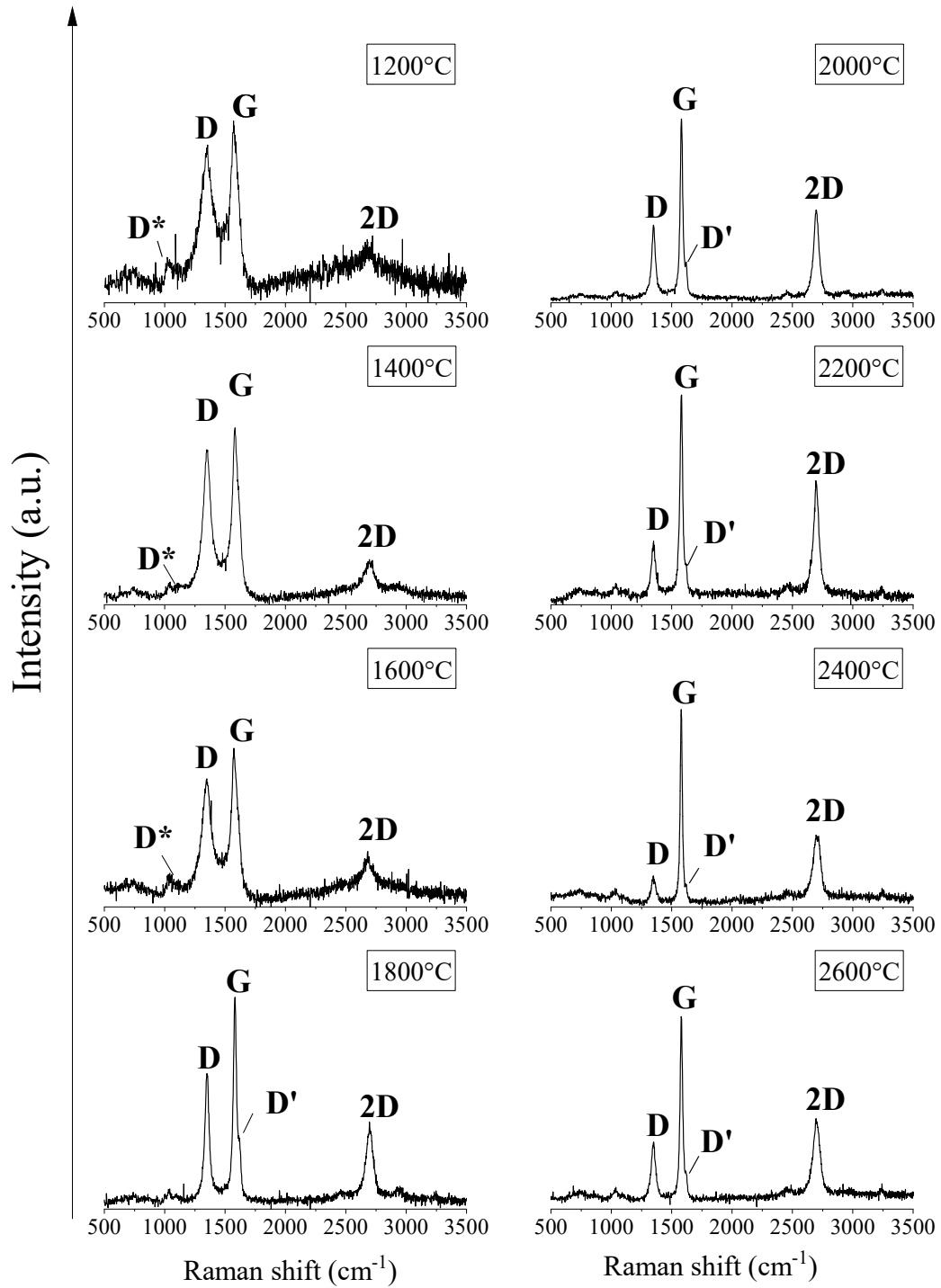


Рис. 4.11. Изменение спектров КР углеродных материалов, не содержащих Fe_2O_3 , в процессе высокотемпературной обработки

Положение (ν) и полуширина ($\Delta\nu_{1/2}$) линий спектра КР исследуемых образцов углеродных материалов

Температура обработки, °С	Положение линии (ν), см ⁻¹				Полуширина линии ($\Delta\nu_{1/2}$), см ⁻¹			
	D	G	2D	D'	D	G	2D	D'
Углеродный материал, <u>не</u> содержащий добавку Fe ₂ O ₃								
1200	1345,9	1589,3	2684,2	-	90,3	74,7	310,0	-
1400	1346,8	1584,8	2692,8	-	71,4	63,7	84,6	-
1600	1347,7	1588,2	2688,9	-	75,6	67,3	90,1	-
1800	1351,0	1584,6	2697,7	1623,8	42,3	42,1	66,8	15,9
2000	1351,7	1582,3	2700,3	1623,8	36,5	25,2	51,4	9,4
2200	1350,0	1581,2	2700,2	1624,3	40,9	25,1	58,0	8,8
2400	1351,5	1582,1	2703,3	1623,7	41,1	21,9	61,0	8,1
2600	1351,3	1581,1	2702,5	1624,7	40,9	23,8	65,2	6,9
Углеродный материал, содержащий добавку Fe ₂ O ₃								
1200	1346,2	1587,1	2686,7	-	90,5	73,8	111,5	-
1400	1346,8	1588,2	2683,5	-	74,9	68,2	93,3	-
1600	1346,0	1585,8	2691,0	-	74,2	71,9	91,6	-
1800	1348,3	1582,8	2691,7	1622,3	47,0	54,5	69,9	10,3
2000	1350,2	1580,7	2697,6	1622,7	40,7	28,5	53,4	9,1
2200	1348,0	1578,2	2694,3	1623,3	42,1	30,3	60,6	9,5
2400	1348,5	1578,8	2698,4	1622,0	45,6	26,0	64,8	9,7
2600	1350,1	1579,7	2699,3	1625,4	46,7	26,7	67,1	8,3

Важным параметром при анализе спектров КР является соотношение интенсивностей I_D/I_G , которое определяет степень разупорядоченности материала и размеры кристаллитов La [212]. На рис.4.12 представлены гистограммы распределения значений отношений I_D/I_G , полученные по результатам микрокартографирования исследуемых углеродных материалов. Наблюдается разброс значений величины I_D/I_G в пределах исследуемых областей картирования образца 5×5 мм, что свидетельствует о существенной неоднородности материала.

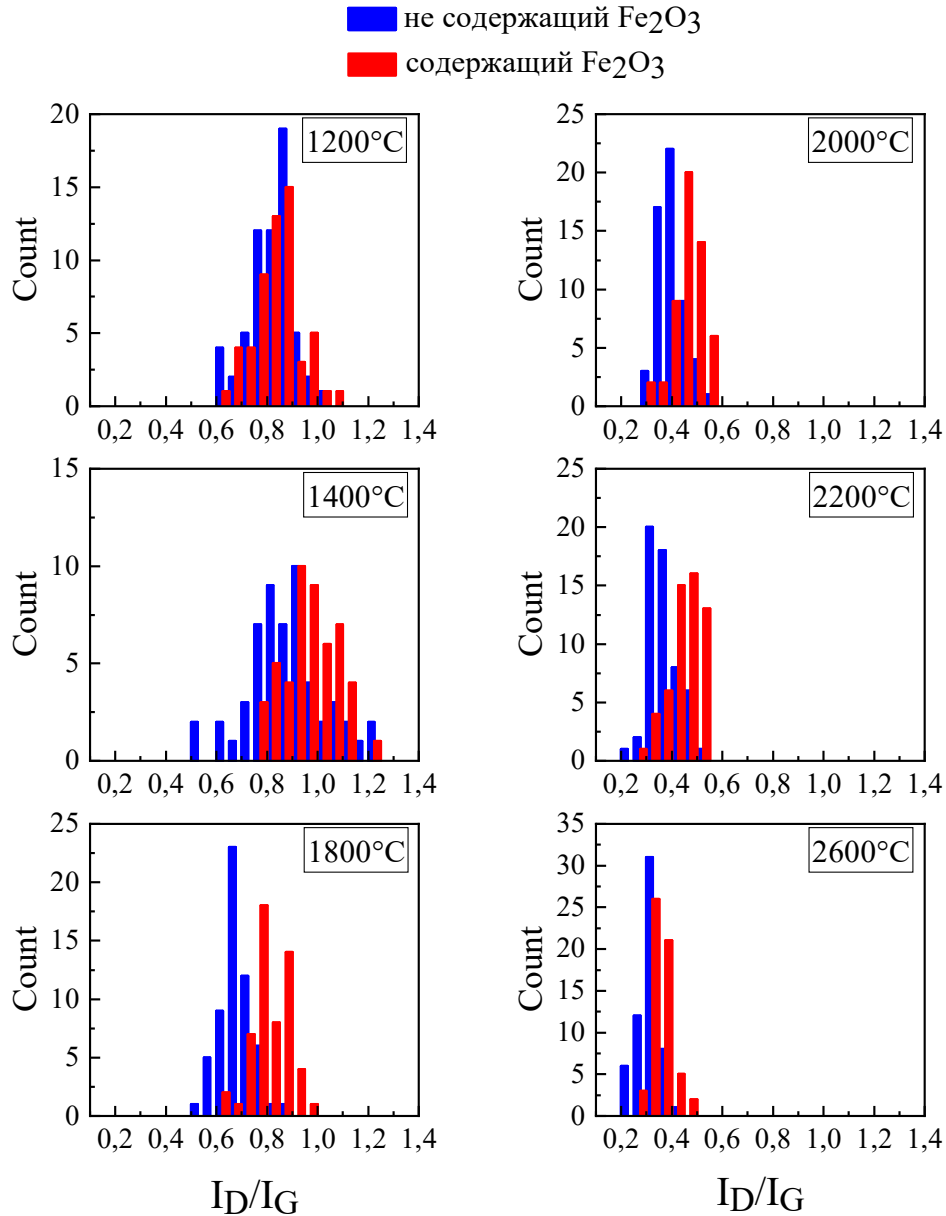


Рис. 4.12. Гистограммы распределения значений отношений I_D/I_G , полученные по результатам микрокартографирования углеродных материалов

По гистограммам проведена оценка среднего значения I_D/I_G и величины среднеквадратичного отклонения $\sigma(I_D/I_G)$, табл.4.11. Так для углеродного материала, не содержащего дисперсный Fe₂O₃ и прошедшего термообработку при 1200°C, среднее значение I_D/I_G и величина $\sigma(I_D/I_G)$ составляют ~0,83 и 0,09 соответственно. Интенсивность линии D в спектре КР увеличилась после обработки углеродного материала при 1400 и 1600°C, в результате значение степени разупорядоченности I_D/I_G достигло ~0,88. Отметим, на

спектрах образца, прошедшего термообработку при 1400°C, фиксируется самый большой разброс величины степени разупорядоченности, среднеквадратичное отклонение $\sigma(I_D/I_G)$ составляет $\sim 0,15$. Далее, по мере повышения температуры обработки, соотношение интенсивностей I_D/I_G постепенно уменьшается и после графитации при температурах 2400 - 2600°C составляет $\sim 0,31$. Одновременно наблюдается постепенное уменьшение значения $\sigma(I_D/I_G)$ до 0,04. Заметим, гистограммы распределения I_D/I_G углеродного материала, содержавшего добавку оксида железа, смещены в область больших значений (рис.4.12), отношение I_D/I_G по мере повышения температуры обработки уменьшается медленнее. После графитации при 2600°C среднее значение степени разупорядоченности материала, содержащего Fe_2O_3 , составляет $0,35 \pm 0,04$.

Таблица 4.11

Среднее значение (I_D/I_G) и дисперсия (σ) величины степени разупорядоченности исследуемых образцов углеродных материалов

T, °C	I_D/I_G	$\sigma (I_D/I_G)$	I_D/I_G	$\sigma (I_D/I_G)$
	Углеродный материал, <u>не</u> содержащий добавку Fe_2O_3		Углеродный материал, содержащий добавку Fe_2O_3	
1200	0,83	0,09	0,85	0,08
1400	0,88	0,15	0,96	0,11
1600	0,88	0,11	0,78	0,10
1800	0,68	0,07	0,81	0,07
2000	0,40	0,05	0,46	0,06
2200	0,37	0,05	0,45	0,06
2400	0,31	0,07	0,34	0,04
2600	0,31	0,04	0,35	0,04

Средние размеры ОКР L_{100} , вычисленный по данным спектроскопии КР, на начальных этапах термообработки (до 1600°C) практически не изменяются и составляют порядка 23 нм (рис..4.13). Повышение температуры обработки стимулирует достаточно резкий рост средних размеров ОКР. При этом более активная перекристаллизация наблюдается в углеродном материале, не содержавшем дисперсный оксид железа. Так после

термообработки при 2000°C среднее значение L_{100} составляет ~48 нм. В то же время для материала, содержащего добавку Fe_2O_3 , значение средних размеров L_{100} равно ~42 нм. После термообработки при 2600°C среднее значение L_{100} достигает ~60 и ~52 нм соответственно.

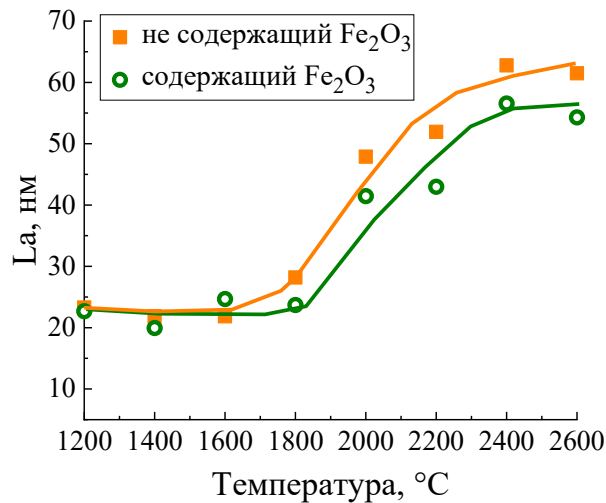


Рис. 4.13. Изменение средних размеров ОКР L_{100} углеродных материалов в процессе высокотемпературной обработки, вычисленные по данным спектроскопии КР

Рассмотрим соответствие данных о структурных изменениях углеродного материала в процессе термообработки, полученных методами КР и рентгеноструктурного анализа. В диапазоне брэгговских углов от 40 до 50 градусов на рентгенограммах исследуемых углеродных материалов, прошедших термообработку при 1600°C и выше, отчетливо наблюдается широкий асимметричный максимум, являющийся результатом наложения близко расположенных дифракционных максимумов (100) и (101) графита, рис..4.14.

Для вычисления по формуле Шеррера средних размеров ОКР L_{100} провели разделение асимметричных профилей на две компоненты, описываемые функциями Пирсона (рис. 4.14), и определили с помощью программы Origin интегральную ширину максимумов (100). В образцах, прошедших термообработку при 1600°C, размеры ОКР L_{100} составляют ~10

нм (рис.4.15). По мере повышения температуры обработки наблюдается увеличение средних размеров L_{100} до ~ 50 нм.

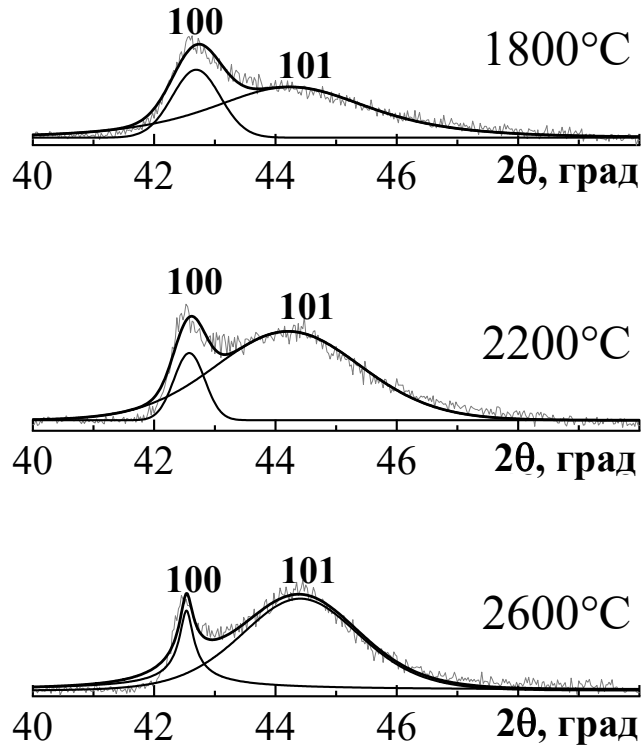


Рис. 4.14. Пример разделения асимметричного максимума образца, не содержавшего добавку Fe_2O_3 , на две симметричные компоненты – максимумы (100) и (101) графита.

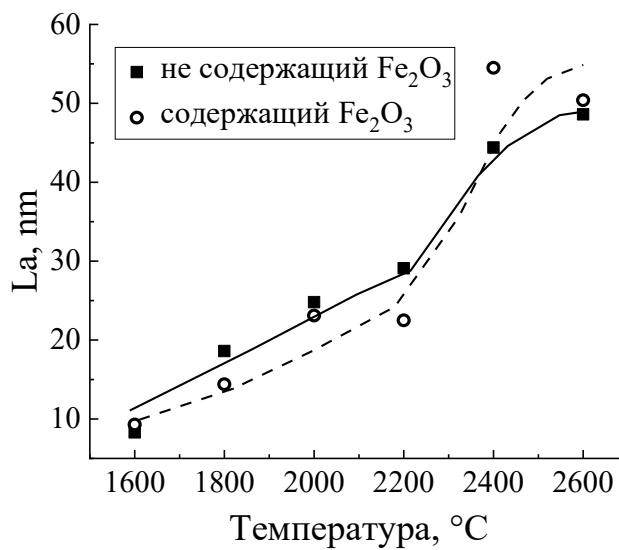


Рис. 4.15. Зависимость средних размеров ОКР L_{100} углеродных материалов, вычисленных из данных рентгеновской дифракции, от температуры обработки.

Сравнительный график средних значений L_{100} , вычисленных по методам спектроскопии комбинационного рассеяния и рентгеновской дифракции приведен на рис. 4.16.

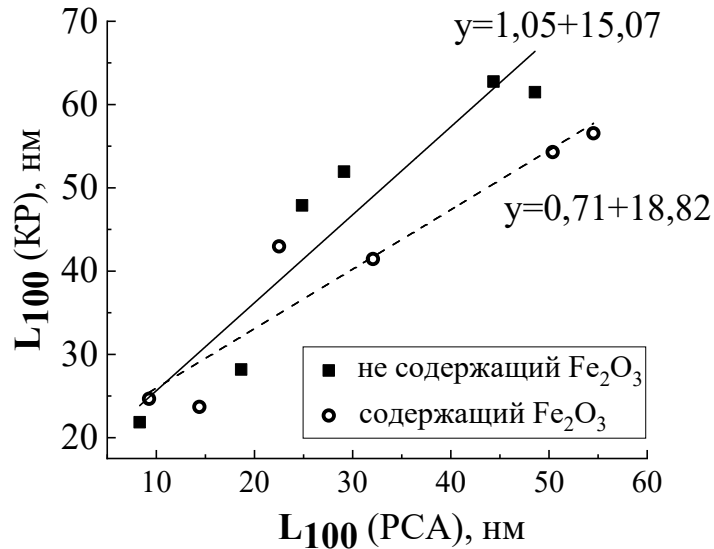


Рис. 4.16. Сравнительная зависимость средних размеров ОКР, вычисленных из данных спектроскопии комбинационного рассеяния L_{100} (КР) и рентгеновской дифракции L_{100} (РСА).

Полученные данные достаточно хорошо согласуются с результатами вычислений, полученными методом спектроскопии КР. Коэффициент линейности вычисленных значений L_{100} составляет $\sim 1,05$ и $\sim 0,71$ для углеродных материалов, не содержащих и содержащих дисперсный оксид железа соответственно. В то же время средние размеры ОКР, полученные из данных КР спектров, выше таковых, вычисленных из рентгеноструктурного анализа на $\sim 15-18$ нм.

На рентгенограммах образцов углеродных материалов, прошедших термообработку при 1400°C , интенсивность максимумов в угловом диапазоне от 40 до 50 градусов мала, поэтому надежно выделить пик (100) графита не представляется возможным. По литературным данным при этой температуре обработки развивается процесс десульфуризации высокосернистого кокса, который сопровождается локальной графитацией -

формированием областей когерентного рассеяния со структурой графита. На темнопольном изображении наблюдаются ОКР размером до $\sim 0,1$ мкм [165]. Как было отмечено выше, по данным спектроскопии КР в образцах, полученных в температурном интервале термообработки 1400 - 1600°C, величина I_D/I_G наибольшая, что указывает на максимальную неоднородность материала. По литературным данным добавка Fe_2O_3 ингибирует процесс локальной графитации, обусловленный удалением серы. Поэтому интенсивность линии G оказалось больше и, следовательно, среднее значение I_D/I_G для данных образцов меньше.

Таким образом, методами рентгеновской дифракции и спектроскопии комбинационного рассеяния изучена эволюция структуры углеродных материалов на основе высокосернистого кокса в процессе высокотемпературной обработки, прослежено влияние добавки оксида железа на этот процесс.

Материал гетерогенен по дисперсному и фазовому составу. Наблюдается неравномерное формирование sp^2 -углерода по всему объему образца. При температуре 1400°C фиксируется самая большая дисперсия средней величины I_D/I_G , характеризующей степень разупорядоченности материала. Дальнейшее повышение температуры обработки активизирует рост кристаллов графита, материал становится более однородным по дисперсному составу. После термообработки исследуемых образцов углеродных материалов выше 2000°C значение степени разупорядоченности I_D/I_G и дисперсия σ этой величины изменяются незначительно.

Анализ профиля характерного для углеродсодержащего образца дифракционного максимума (002) и (004) позволяет выявить тонкую структуру материала на различных стадиях перехода в графит. Показано, что процесс графитации углеродного материала может развиваться через ряд метастабильных состояний, межплоскостное расстояние которых достаточно хорошо соответствует приведенным в [186, 191]. Следует отметить, что, при анализе профилей дифракционных максимумов (002) и (004), формируемых

ОКР углеродных волокон [193, 196], происходит однозначное разложение на компоненты. При анализе профилей дифракционных максимумов некоторых образцов исследованных графитирующихся материалов, как было отмечено выше, 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) и (004).

Появление при достаточно низких температурах фазы графит ($d_{002} \sim 0,336$ нм) в ультрадисперсной углеродной матрице, по-видимому, обусловлено стимулированием графитации во время активной десульфуризации высокосернистого кокса. Введение добавки железа существенно ингибирует этот процесс.

4.3. Изменение тонкой структуры природного графита в процессе механического диспергирования

Рассмотрим переход углеродного материала из равновесного состояния в рентгеноаморфное. Проведено исследование структурных превращений кускового (G1) и порошкового (G2) природного графита в процессе длительного механического диспергирования в планетарной мельнице, рассмотрено влияние газовой среды на данный процесс. Методика диспергирования исследуемого природного графита приведена в Главе 2.

Первоначально путем фрезерования псевдомонокристалла графита G1 алмазным кругом были получены частицы, размеры которых от ~ 10 до ~ 50 мкм, рис.4.17«а», SEM JEOL JSM-6510LA. После диспергирования в шаровой мельнице Fritsch Pulverisette 6 в атмосфере воздуха в течение 2700

минут получен порошок, размеры частиц которого от $\sim 0,5$ до ~ 10 мкм, рис.4.17 «б». При этом в порошке встречаются более крупные частицы размером до 40 мкм.

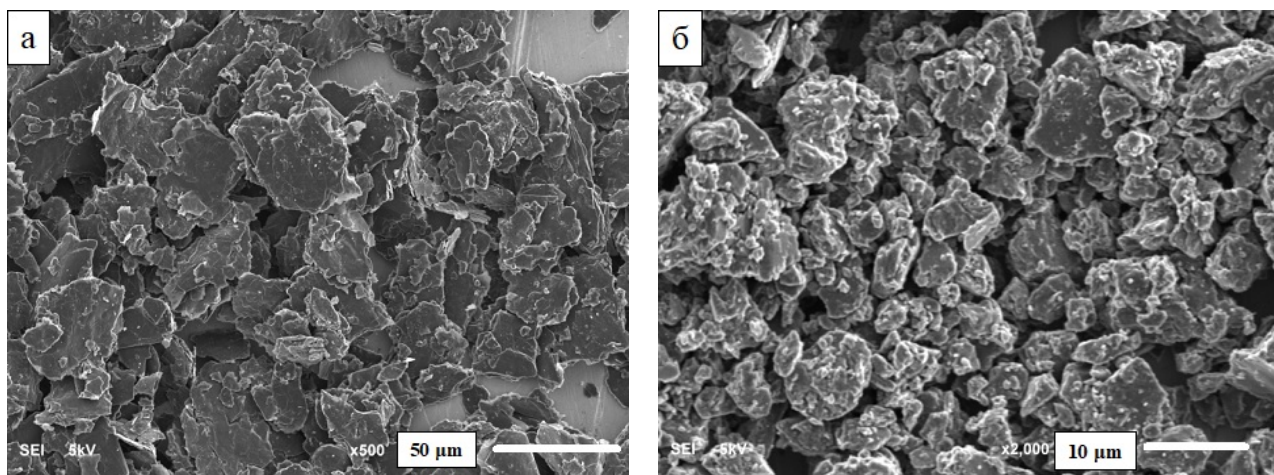


Рис.4.17. Электронно-микроскопические изображения частиц графита G1 после первого этапа измельчения (а) и последующей обработки в планетарной мельнице в течение 2700 минут в атмосфере воздуха (б).

Чешуйки исходного природного графита G2 имеют размеры от ~ 100 до ~ 300 мкм, рис.4.18 «а». После диспергирования в атмосфере воздуха в течение 1500 и 2700 минут в полученном порошке наблюдаются частицы размером от ~ 1 до ~ 11 мкм и от $\sim 0,5$ до ~ 8 мкм соответственно, рис.4.18 «б» и «в». При этом встречаются отдельные частицы размером до ~ 20 мкм. После диспергирования графита G2 в газовой среде $\text{Ar}+10\%\text{CH}_4$ в течение 1500 минут наблюдаются частицы с размерами от 0,5 мкм до 20 мкм, рис.4.18 «г».

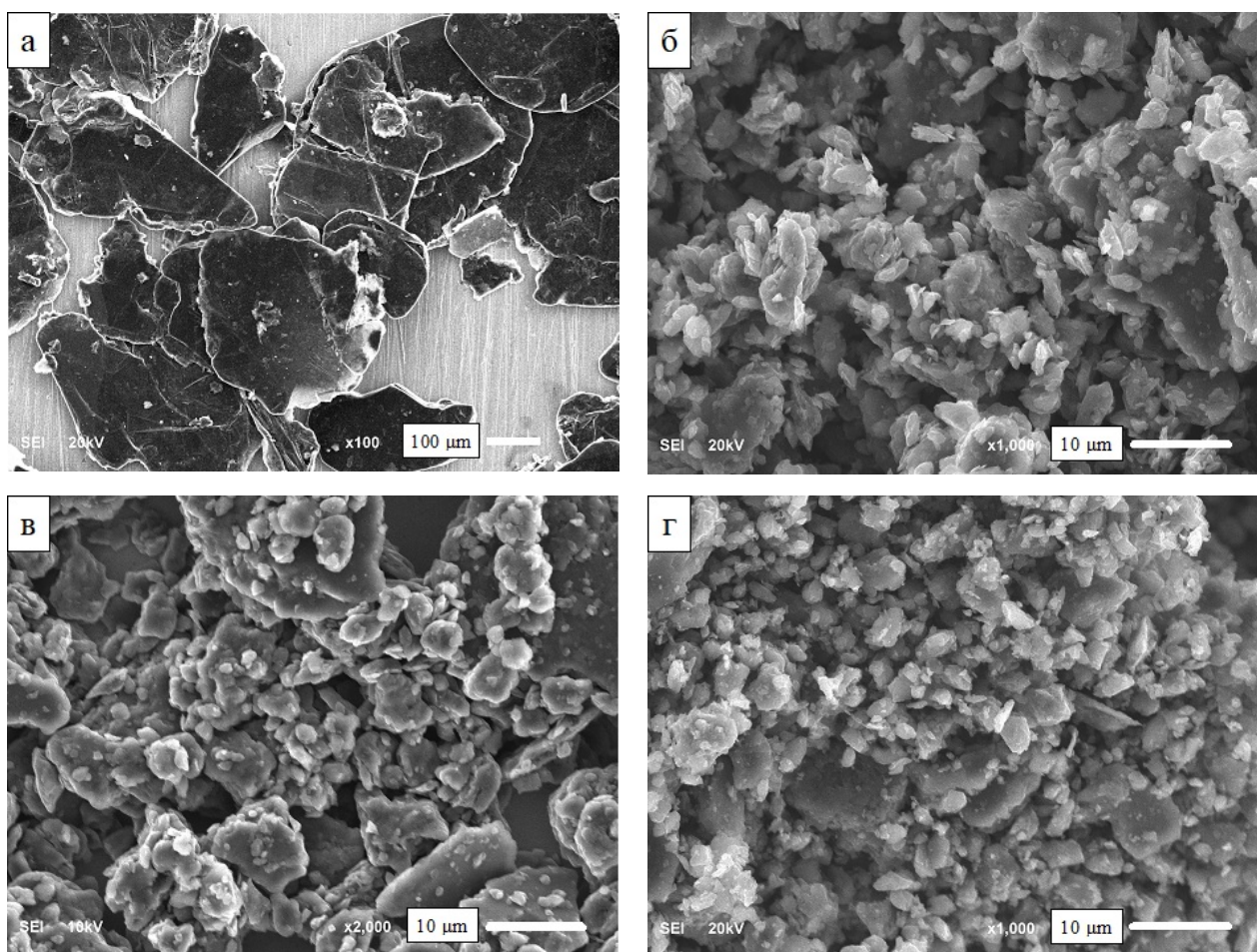


Рис.4.18. Электронно-микроскопические изображения исходных частиц графита G2 (а), после диспергирования в планетарной мельнице в течение 1500 (б) и 2700 минут (в) в атмосфере воздуха и в газовой среде $\text{Ag}+10\%\text{CH}_4$ (г).

Структурные изменения графита в процессе длительного диспергирования в планетарной мельнице, иллюстрируют рентгенограммы, приведенные на рис.4.19. Интегральная ширина (с учетом инструментального уширения) дифракционного максимума (002) исходного графита G1 и прошедшего диспергирование в течение 5 минут составляет 0,266 и 0,285 градуса соответственно. По мере увеличения продолжительности диспергирования графита G1 на рентгенограммах образцов наблюдается существенное изменение интегральной ширины и асимметрии максимумов (002). Асимметрия дифракционных максимумов (002) ограничивает применение формулы Шеррера для оценки средних

размеров областей когерентного рассеяния. Тем не менее, первоначально были вычислены средние размеры ОКР и средние межплоскостные расстояния d_{002} по интегральной ширине и центру тяжести таких асимметричных максимумов. На рис.4.20«а» показано, что процесс структурных изменений графита G1 можно разделить на три временных интервала. В первом интервале, по мере увеличения продолжительности диспергирования до ~ 500 минут, среднее значение L_{002} ОКР углеродного материала практически линейно уменьшается от ~ 32 до ~ 9 нм. Во втором интервале (длительность диспергирования $\sim 500 - 800$ минут) на зависимости средних размеров ОКР от продолжительности диспергирования наблюдается постепенное замедление изменения L_{002} . В процессе дальнейшего диспергирования средние размеры ОКР L_{002} плавно уменьшаются от ~ 8 до ~ 3 нм.

По мере увеличения продолжительности диспергирования графита G2 более ~ 250 минут на рентгенограммах образцов также наблюдается существенное изменение интегральной ширины и асимметрии максимумов 002, рис.4.19. Однако на начальном этапе диспергирования графита G2 профиль дифракционного максимума (002) практически не изменяется. Вычисленные значения средних размеров ОКР практически линейно уменьшаются в течение всего процесса диспергирования (до 2700 минут) от ~ 34 до ~ 5 нм. рис.4.20«а».

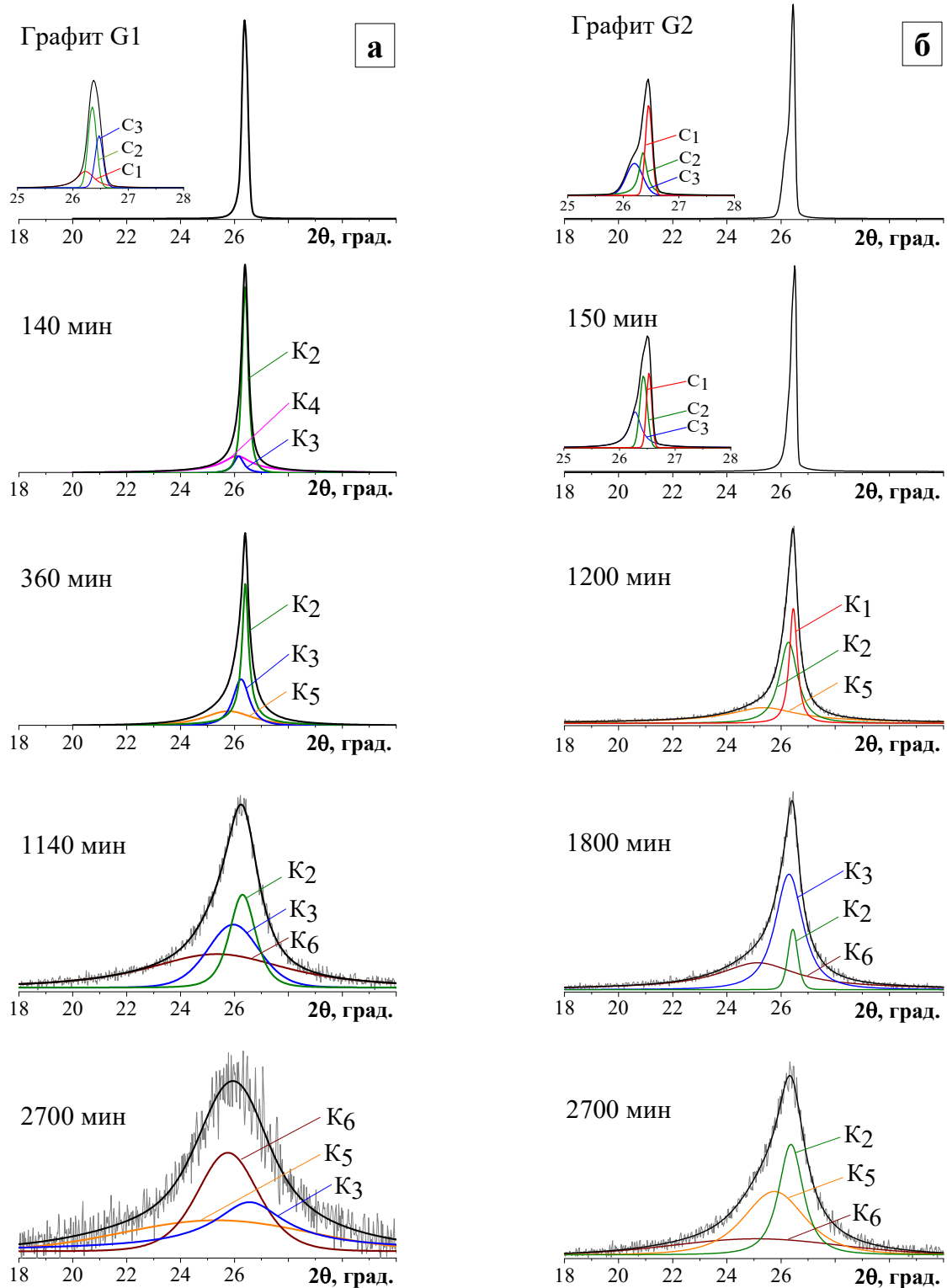


Рис.4.19. Изменение профиля дифракционных максимумов (002) образцов графита G1 (а) и G2 (б) в зависимости от продолжительности диспергирования в атмосфере воздуха и результаты разделения асимметричных максимумов на компоненты.

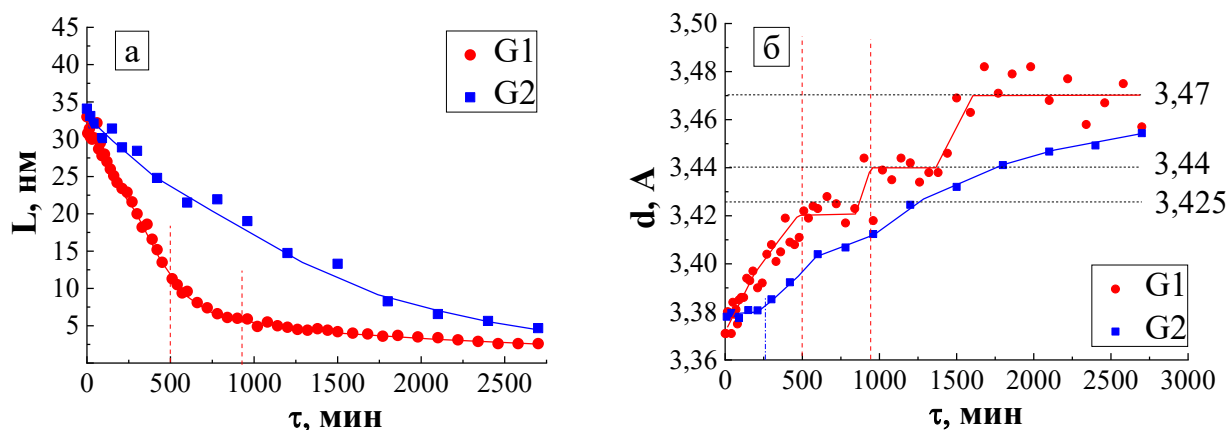


Рис.4.20. Изменение средних размеров ОКР L_{002} (а) и среднего значения межплоскостного расстояния d_{002} (б) графитов G_1 и G_2 в зависимости от продолжительности диспергирования в атмосфере воздуха.

На зависимости изменения среднего значения межплоскостного расстояния от продолжительности диспергирования графита G_1 в первом временном интервале наблюдается постепенное увеличение d_{002} от $\sim 3,37$ до $\sim 3,42$ Å, рис.4.20«б». В процессе диспергирования графита во втором временном интервале значение d_{002} практически не изменяется и находится в пределах $\sim 3,425$ Å. При продолжении диспергирования графита среднее значение d_{002} достаточно резко увеличивается первоначально до $\sim 3,44$ Å, затем (после диспергирования в течение ~ 1500 минут) до $\sim 3,47$ Å. Зависимость изменения среднего значения d_{002} от продолжительности диспергирования графита G_2 отличается от описанной выше. Первоначально, при диспергировании графита в течение до ~ 250 минут, 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.4.20«б».

Рассмотрим влияние газовой среды на процесс диспергирования графита G_2 . Как следует из данных, приведенных в табл.4.12 и на рис. 4.21, в процессе диспергирования графита в атмосфере $\text{Ar}+10\%\text{CH}_4$ в течение первых 40-50 минут наблюдается активное уменьшение средних размеров

L_{002} от ~ 34 до ~ 18 нм. В этом же временном интервале наблюдается резкое увеличение среднего значения межплоскостного расстояния d_{002} от $\sim 3,38$ до $\sim 3,41$ Å. 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.

Таблица 4.12

Влияние газовой среды на изменение средних размеров ОКР L_{002} и межплоскостного расстояния d_{002} в процессе диспергирования графита G2.

Продолжительность диспергирования, минуты	Атмосфера воздуха		Продолжительность диспергирования, минуты	Газовая среда Ar+10%CH ₄	
	d_{002} , Å	L_{002} , нм		d_{002} , Å	L_{002} , нм
0	3,382	34,1	0	3,382	34,1
20	3,377	33,1	20	3,399	19,5
40	3,379	32,1	40	3,405	19,0
90	3,377	30,8	90	3,410	17,2
150	3,381	31,4	150	3,410	17,9
210	3,381	28,9	210	3,415	16,3
300	3,385	28,4	330	3,419	15,2
420	3,392	24,8	480	3,425	13,5
600	3,404	21,5	660	3,430	11,4
780	3,407	21,9	840	3,437	10,1
960	3,412	19,0	1020	3,441	8,0
1200	3,425	14,7	1200	3,445	6,1
1500	3,432	13,3	1500	3,450	5,0

Рассмотрим результаты анализа профилей асимметричных дифракционных максимумов (002) с целью исследования изменения тонкой структуры углеродного материала в процессе механического диспергирования.

Следует отметить, что получаемая по центру тяжести и интегральной ширине асимметричных максимумов информация о параметрах структуры среднем значении межплоскостного расстояния и средних размерах ОКР не отражает реальную структуру углеродного материала. Авторы [186,191]

полагают, что асимметрия максимумов обусловлена одновременным присутствием в углеродном материале компонент, отличающихся по размерам ОКР и величине межплоскостного расстояния. Поэтому детально проанализировав профиль максимумов, можно получить дополнительную информацию о тонкой структуре исследуемого материала.

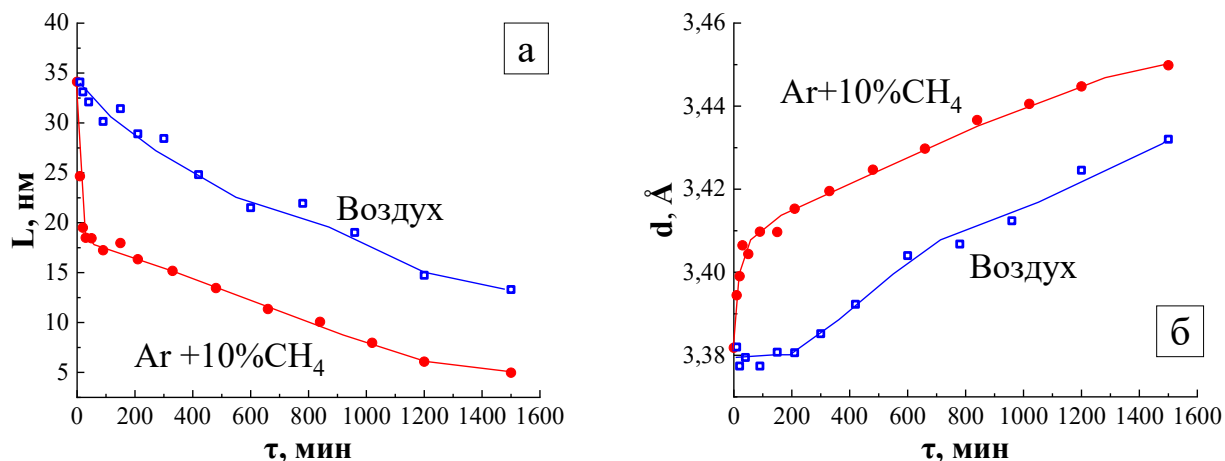


Рис.4.21. Изменение средних размеров ОКР L_{002} (а) и межплоскостного расстояния d_{002} (б) графита G2 в процессе диспергирования в атмосфере воздуха и газовой среде Ar+10%CH₄.

Асимметричные дифракционные максимумы (002) графита G1, прошедшего диспергирование в течение до 105 минут, можно представить тремя компонентами (значение $R^2 \sim 0,999$). Вычисленные межплоскостные расстояния d_{002} компонент разложения соответствуют $\sim 3,364$, $\sim 3,376$ и $\sim 3,392$ Å (табл. 4.13 и рис.4.22) и оказались близкими к значениям d_{002} первого ($d_{002} = 3,36$ Å), второго ($d_{002} = 3,37$ Å) и третьего ($d_{002} = 3,40$ Å) метастабильного состояния, приведенных в [186]. Обозначим эти компоненты K_1 , K_2 и K_3 . В таблице с целью уменьшения числа строк приведены средние значения межплоскостных расстояний и размеров ОКР компонент разложения максимумов образцов, прошедших диспергирование в течение временных интервалов, приведенных в первом столбце.

Таблица 4.13

Значения средних размеров L_{002} и межплоскостных расстояний d_{002} ОКР компонент разложения асимметричных максимумов 002 графита G1 в процессе диспергирования в атмосфере воздуха

Продолжительность диспергирования, мин.	Параметры структуры компонент разложения											
	$K_1=3,36, \text{Å}$		$K_2=3,37, \text{Å}$		$K_3=3,40, \text{Å}$		$K_4=3,425, \text{Å}$		$K_5=3,44, \text{Å}$		$K_6=3,55/3,68, \text{Å}$	
	$d_1, \text{Å}$	$L_1, \text{нм}$	$d_2, \text{Å}$	$L_2, \text{нм}$	$d_3, \text{Å}$	$L_3, \text{нм}$	$d_4, \text{Å}$	$L_4, \text{нм}$	$d_5, \text{Å}$	$L_5, \text{нм}$	$d_6, \text{Å}$	$L_6, \text{нм}$
0, 20, 40, 60, 80, 105	3,363	от 48 до 40	3,376	от 45 до 35	3,392	от 22 до 16						
140, 180, 270			3,375	от 29 до 26	3,396	от 15 до 13	3,423	~5				
360, 420, 480, 540, 600			3,376	~26	3,392	от 11 до 7			3,465	от 4 до 2		
720, 840, 960, 1140, 1260			3,381	от 25 до 15	3,406	~5					3,527	~2
1380, 1440, 1770, 1980, 2220, 2700					3,393	от 5 до 3			3,432	~3	3,578	~1

Дальнейшее увеличение продолжительности диспергирования до 2700 минут обуславливает заметное увеличение интегральной ширины и асимметрии максимумов (002), рис.4.19. Из приведенных в табл. 4.13 и на рис.4.22 данных следует, что по изменению компонентного состава углеродного материала весь период диспергирования графита G1 можно разделить на пять временных интервалов. Во втором временном интервале (продолжительность диспергирования от ~120 до ~300 минут) отсутствует компонента K_1 и появляется K_4 , R^2 находится в пределах от 0,997 до 0,998. В третьем и четвертом временных интервалах (длительность диспергирования от ~330 до ~600 и от ~660 до ~1260 минут соответственно) вместо компоненты K_4 появляются K_5 , затем K_6 (R^2 в пределах от 0,997 до 0,998 и от 0,993 до 0,995). В следующем временном интервале диспергирования

графита (от ~1260 до ~2700 минут) асимметричные максимумы (002) также раскладываются на три компоненты K_3 , K_5 и K_6 , межплоскостные расстояния которых 3,40, 3,44 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.4.22 «б»).

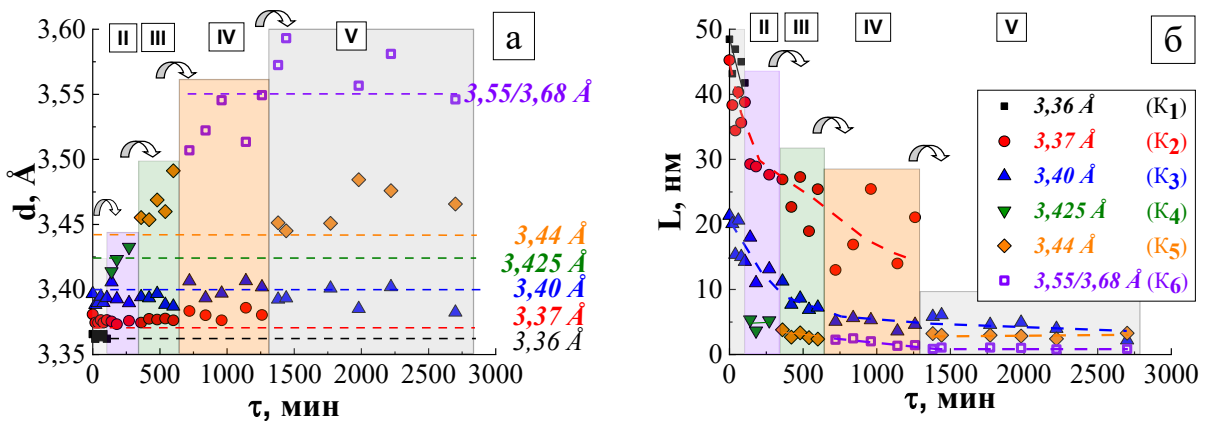


Рис.4.22. Изменение значений межплоскостного расстояния d_{002} (а) и размеров ОКР L_{002} (б) компонент разложения асимметричных максимумов 002 графита G1 в зависимости от продолжительности диспергирования в атмосфере воздуха.

При исследовании изменения тонкой структуры графита G2 в процессе диспергирования в атмосфере воздуха весь период диспергирования можно разделить на четыре временных интервала (рис.4.23 «а», табл. 4.14). В первом интервале диспергирования графита (продолжительность до ~1000 минут) 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 минут, в углеродном материале формируются компоненты K_2 , K_3 и K_6 со

значениями $d_{002} \sim 3,37, 3,40$ и $3,55 \text{ \AA}$. 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 межплоскостных расстояний $\sim 3,37, 3,44$ и $3,55 \text{ \AA}$.

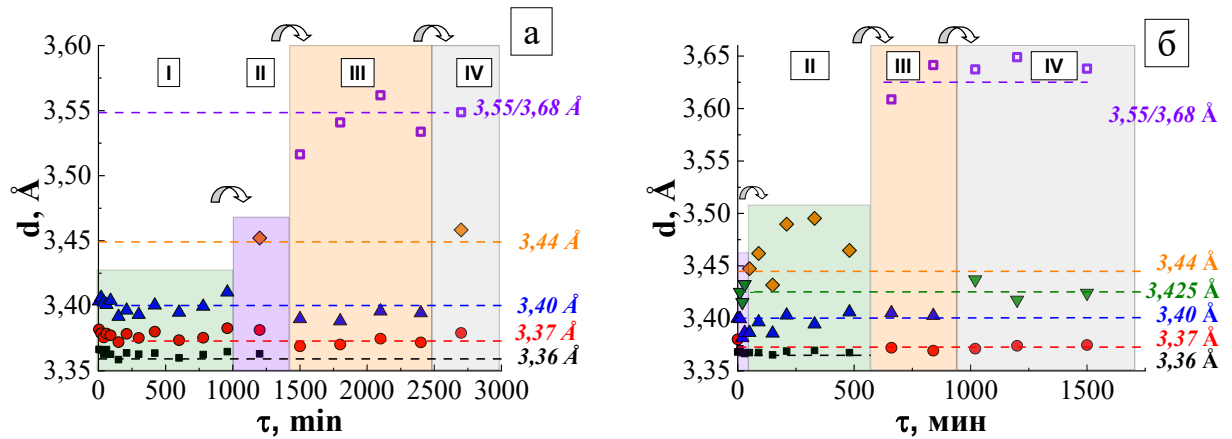


Рис.4.23. Изменение значений межплоскостных расстояний компонент разложения асимметричного дифракционного максимума 002 графита G2 в зависимости от продолжительности диспергирования в атмосфере воздуха (а) и $\text{Ar}+10\%\text{CH}_4$ (б).

На начальном этапе диспергирования графита G2 в газовой среде $\text{Ar}+10\%\text{CH}_4$ наблюдаются существенные изменения в компонентном составе материала. Дифракционный максимум (002) графита, прошедшего диспергирование в течение первых 10 минут, содержит компоненты со значениями межплоскостных расстояний $3,36, 3,40$ и $3,425 \text{ \AA}$ (метастабильные состояния K_1, K_3 и K_4). Этот компонентный состав сохраняется в течение ~ 30 минут диспергирования. Увеличение продолжительности диспергирования до 480 минут обусловило появление компоненты K_5 ($d_{002} \sim 3,44 \text{ \AA}$) вместо K_4 . В следующем временном интервале диспергирования до ~ 840 минут 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 $R^2 \sim 0,992$). После диспергирования в интервале 1020 - 1500 минут фазовый состав углеродного материала представлен компонентами K_2, K_4 и K_6 .

Значения размеров L_{002} и межплоскостных расстояний d_{002} ОКР компонент разложения асимметричных максимумов (002) графита G2 в процессе диспергирования

Продолжительность диспергирования, мин.	Параметры структуры компонент разложения											
	$K_1=3,36, \text{Å}$		$K_2=3,37, \text{Å}$		$K_3=3,40, \text{Å}$		$K_4=3,425, \text{Å}$		$K_5=3,44, \text{Å}$		$K_6=3,55/3,68, \text{Å}$	
	$d_1, \text{Å}$	$L_1, \text{нм}$	$d_2, \text{Å}$	$L_2, \text{нм}$	$d_3, \text{Å}$	$L_3, \text{нм}$	$d_4, \text{Å}$	$L_4, \text{нм}$	$d_5, \text{Å}$	$L_5, \text{нм}$	$d_6, \text{Å}$	$L_6, \text{нм}$
атмосфера воздуха												
0	3,368	~57	3,380	~49	3,400	~23						
20, 40, 60, 90, 150, 210, 300, 420, 600, 780, 960	3,363	от 50 до 38	3,378	от 40 до 30	3,400	от 34 до 10						
1200	3,363	~38	3,381	~20					3,452	~5		
1500, 1800, 2100, 2400			3,371	от 20 до 13	3,392	от 9 до 5					3,538	~2
2700			3,379	~8					3,458	~3	3,549	~1
газовая среда Ar+10%CH ₄												
0	3,368	~57	3,380	~49	3,400	~23						
10, 20, 30	3,368	от 40 до 30			3,390	от 23 до 18	3,424	от 8 до 6				
50, 90, 150, 210, 330, 480	3,368	от 30 до 18			3,395	от 18 до 12			3,465	от 4 до 2,5		
660, 840			3,371	от 18 до 15	3,404	от 11 до 5					3,625	~1,5
1020, 1200, 1500			3,373	от 15 до 10			3,426	~3			3,641	~1

Закономерности структурных превращений порошкового графита G2 исследованы методом спектроскопии комбинационного рассеяния. На спектрах КР отчетливо фиксируются линии первого порядка D (в области $\sim 1350 \text{ см}^{-1}$) и G (в области $\sim 1570 \text{ см}^{-1}$), а также линия второго порядка 2D (в

области $\sim 2700 \text{ см}^{-1}$), рис.4.24. Для усреднения параметров линий спектра КР было проведено микрокартографирование с шагом 250 мкм. Среднее число измерений составляло ~ 60 на образец. В процессе диспергирования графита от 1500 до 2700 минут наблюдается смещение линии G от 1343,3 до 1340,0 см^{-1} , также фиксируется уменьшение полуширины линии от 66,7 до 54,3 см^{-1} , табл. 4.15. Одновременно наблюдается сдвиг линии G в область меньших значений ν от 1568,0 до 1566,8 см^{-1} , при этом полуширина этой линии увеличивается от 28,5 до $\sim 30 \text{ см}^{-1}$.

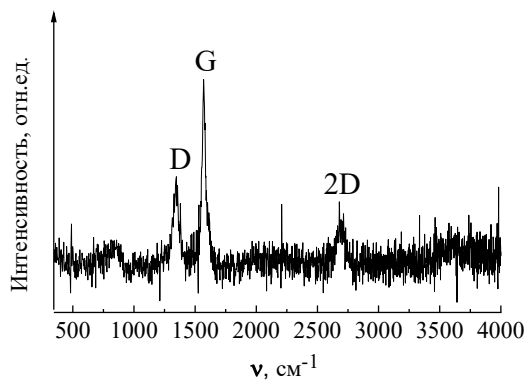


Рис.4.24. Спектр КР природного графита G2, диспергированного в течение 1500 минут в атмосфере воздуха.

Таблица 4.15

Положение (ν) и полуширина ($\Delta\nu_{1/2}$) линий спектра КР исследуемых образцов природного графита G1 в процессе диспергирования

Продолжительность диспергирования, мин	Положение линии (ν), см^{-1}			Полуширина линии ($\Delta\nu_{1/2}$), см^{-1}			I_D/I_G	$\sigma(I_D/I_G)$
	D	G	2D	D	G	2D		
Атмосфера воздуха								
1500	1343,3	1568,0	2685,0	66,7	28,5	76,8	0,40	0,08
1800	1342,5	1568,2	2682,8	56,0	30,2	75,7	0,38	0,12
2100	1340,5	1567,2	2681,0	55,9	29,1	80,2	0,37	0,12
2400	1341,1	1567,6	2680,8	56,7	28,9	75,4	0,41	0,14
2700	1340,0	1566,8	2682,3	54,3	29,1	73,0	0,42	0,11
газовая среда Ar+10%CH ₄								
1500	1341	1540,5	2679,6	69,8	30,1	76,1	0,47	0,06

По изменению интегральной интенсивности характерных линий первого порядка D и G определяется степень разупорядоченности углеродного материала, вычисленной по данным спектроскопии КР. Так по

мере увеличения продолжительности диспергирования порошкового графита G2 отмечается увеличение отношения I_D/I_G (табл. 4.15), при этом также увеличивается и дисперсия $\sigma(I_D/I_G)$ этой величины. На рис.4.25 представлены гистограммы распределения значений отношений I_D/I_G , полученные по результатам микрокартографирования природного графита G2, в процессе диспергирования в атмосфере воздуха. Отмечается, что в процессе диспергирования наблюдаются частицы с большим значением $I_D/I_G \sim 0,7-0,8$.

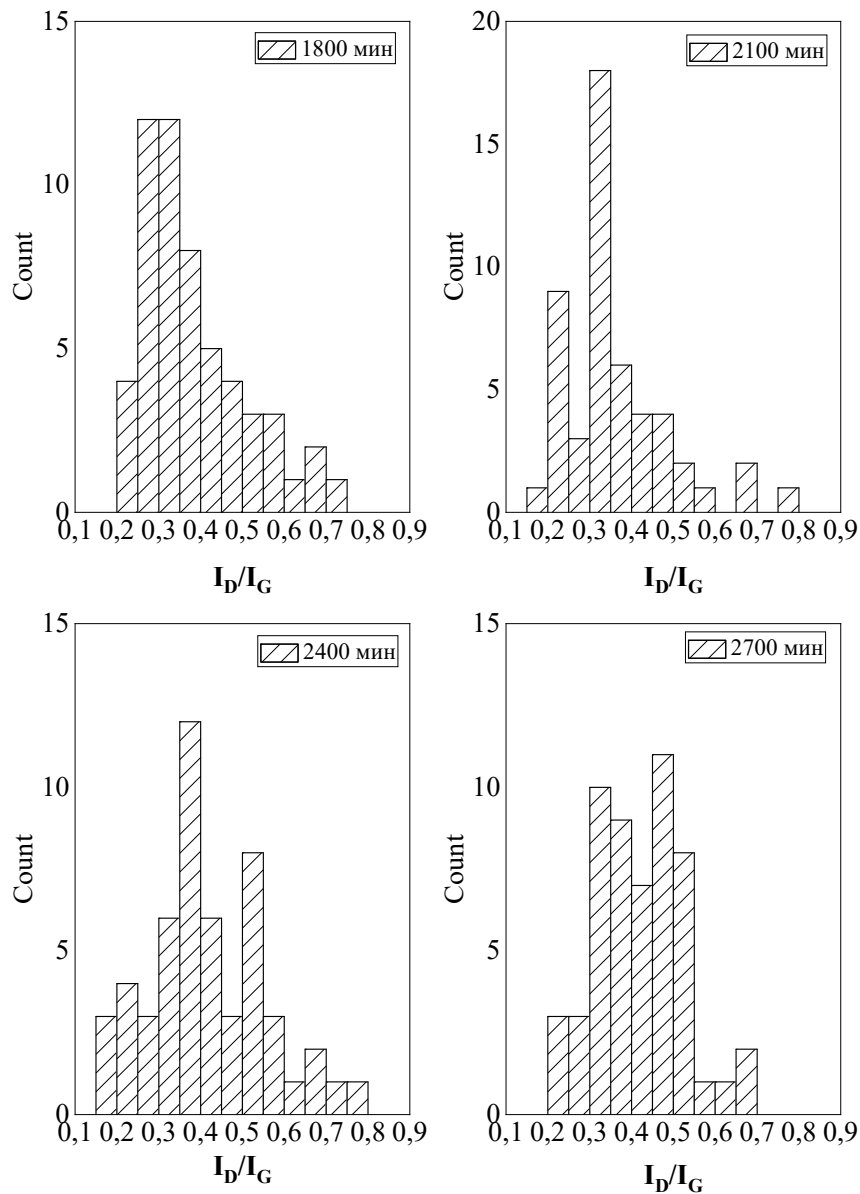


Рис. 4.25. Гистограммы распределения значений отношений I_D/I_G , полученные по результатам микрокартографирования природного графита G2, в процессе диспергирования в атмосфере воздуха

Как отмечалось ранее в газовой среде $\text{Ar}+10\%\text{CH}_4$ диспергирование графита протекает более активно. Данный факт подтверждается и изменением спектра КР исследуемого материала. Так в процессе размола в течение 1500 минут в газовой среде $\text{Ar}+10\%\text{CH}_4$ значение степени разупорядоченности выше, чем при диспергировании в атмосфере воздуха при схожих условиях. Значение I_D/I_G составляет $\sim 0,47$, при этом дисперсия этой величины уменьшается до 0,06 (рис.4.26, табл.4.15).

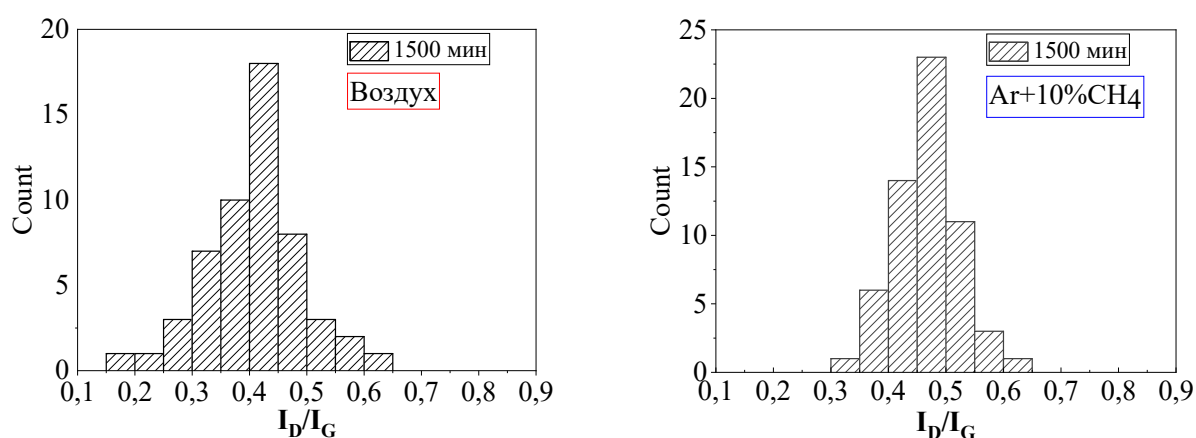


Рис. 4.26. Гистограммы распределения значений отношений I_D/I_G , полученные по результатам микрокартографирования природного графита G2, в процессе диспергирования в атмосфере воздуха (а) и газовой среде $\text{Ar}+10\%\text{CH}_4$ (б).

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 тяжести 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 $\text{Ar}+10\%\text{CH}_4$ оказывает наиболее существенное влияние на процесс диспергирования графита в первые ~ 40 минут.

Анализ профиля наиболее интенсивного асимметричного дифракционного максимума (002) углеродного материала по предложенной

методике позволяет получить более полные данные о тонкой структуре – компонентном составе и размерах ОКР компонент (метастабильных состояний). Углеродный материал, полученный в процессе диспергирования графита, гетерогенен, его компонентный состав определяется режимами механической обработки. Увеличение продолжительности обработки 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 [186,191] данными. Наблюдаемая зависимость компонентного состава от продолжительности обработки позволяет предположить, что процесс перехода углеродного материала в менее равновесное состояние, по-видимому, развивается через ряд метастабильных состояний. 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. Диспергирование углеродного материала в среде $\text{Ar}+10\%\text{CH}_4$ обуславливает ускорение фазовых превращений материала, переход к метастабильным состояниям с большим значением d_{002} .

ГЛАВА V. ФАЗОВЫЕ И СТРУКТУРНЫЕ ПРЕВРАЩЕНИЯ УГЛЕРОДСОДЕРЖАЩИХ МАТЕРИАЛОВ В ПРОЦЕССЕ ТЕРМИЧЕСКОЙ И ТЕРМОМЕХАНИЧЕСКОЙ ОБРАБОТКИ

Фазовые и структурные превращения в наноструктурированной углеродсодержащей системе, в том числе и хорошо текстурированной, в условиях термического и термомеханического воздействия, исследуемые в настоящей работе, отличаются той существенной особенностью, что переход в термодинамически равновесное состояние, по-видимому, развивается через ряд метастабильных состояний, аналогично правилу ступенчатых переходов Оствальда [266,267]. Этот процесс развивается в твердой фазе, сопровождается объемными изменениями материала и может приводить к появлению пространственной неоднородности исследуемого материала.

Рассмотрим структурный аспект процесса и, основываясь на изложенных экспериментальных данных, а также данных литературных источников, обсудим следующие вопросы:

- *какова тонкая структура исходного ПАН волокна, как влияют режимы изотермической термомеханической обработки на изменение размеров областей когерентного рассеяния и фазового состава материала;
- *как влияют температура и вытягивающая нагрузка на изменение текстуры материала в процессе термостабилизации;
- *какова закономерность структурных превращений, в том числе и текстурных, углеродного волокна при высокотемпературной обработке и влияние режимов термообработки на этот процесс;
- *особенность изменения тонкой структуры хорошо графитирующихся углеродных материалов;
- *последовательность структурных превращений природного графита в процессе механического размола.

Анализ результатов исследования завершим моделью формирования структуры термостабилизированного волокна, особенностью изменения

тонкой структуры как хорошо, так и трудно графитирующихся углеродсодержащих материалов в процессе карбонизации и графитации.

5.1. Влияние режимов изотермической термомеханической обработки на изменение размеров областей когерентного рассеивания и фазового состава материала

Выполненные в данной работе исследования тонкой структуры исходных ПАН волокон позволяют утверждать, что кристаллическая составляющая полиакрилонитрила может быть представлена двумя видами областей когерентного рассеивания, средние размеры которых ОКР1 и ОКР2 порядка 13-14 и 1 нм соответственно (следует отметить, что попытки анализа профиля дифракционного максимума (010), характерного для структуры ПАН, с целью определения тонкой структуры материала предпринимались и ранее [109], поэтому полученные на новой инструментальной базе с применением современных методов обработки экспериментальные результаты исследования можно рассматривать как продолжение и развитие этой работы). Одновременно на рентгенограмме наблюдается широкий дифракционный максимум в области углов $2\theta \sim 26,3^\circ$ (CuK α -излучение), соответствующий рассеянию от ОКР, средние размеры которых $\sim 1,5$ нм. В процессе термостабилизации наблюдается постепенное увеличение интенсивности и смещение центра тяжести этого максимума в сторону меньших ($2\theta \sim 25,0^\circ$) углов (формируется новая фаза – ОКР3).

Рассмотрим влияние режимов изотермической термомеханической обработки на изменение размеров ОКР1, ОКР2, ОКР3 и фазового состава материала.

На начальном этапе изотермической ТМО полимер достаточно быстро нагревается до температур, превышающих практически вдвое температуру расстекловывания [22] и переходит в вязкотекучее состояние. В результате действия вытягивающей нагрузки наблюдается пластическое течение материала (длина нити увеличивается), развивается процесс упорядочения

молекулярной структуры, сопровождающийся увеличением размеров (L) областей когерентного рассеяния ОКР1. Такого же мнения придерживаются авторы [7,14]. В то же время значения L ОКР2 и ОКР3 практически не изменяются, рис.5.1.

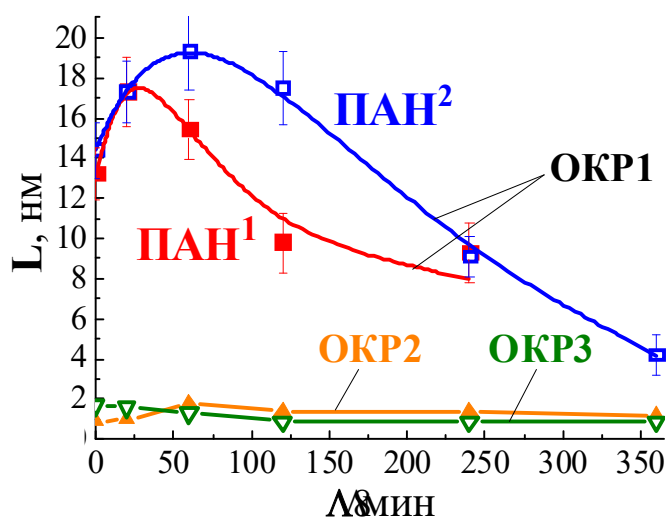


Рис.5.1. Изменение средних размеров ОКР ($\varphi = 0^\circ$) волокон ПАИ¹ и ПАИ² в процессе ТМО при 245°C и вытягивающей нагрузке 0,6 г/текс.

Повышение температуры ТМО до $\sim 275^\circ\text{C}$ (ПАИ¹) и $\sim 255^\circ\text{C}$ (ПАИ²) активирует процесс такого упорядочения молекулярной структуры – средние размеры ОКР1 увеличиваются, рис.5.2. Однако после обработки на начальном этапе термостабилизации при более высоких температурах размеры ОКР1 начинают уменьшаться (ПАИ¹) или практически не изменяются (ПАИ²). Рост размеров ОКР1 сопровождается увеличением количества этой кристаллической фазы.

Дальнейшее продолжение ТМО стимулирует более глубокое протекание дегидрогенизации, окисления и циклизации, развивается сокращение линейных размеров нити, диспергированию крупных ОКР1. Одновременно на рентгенограммах наблюдается увеличение интенсивности максимумов, обусловленных рассеянием излучения на ОКР2 и ОКР3. Увеличение количества вновь формирующейся фазы ОКР3 обуславливает не только уменьшение количества материала ОКР1, но и сопровождается увеличением количества ОКР2.

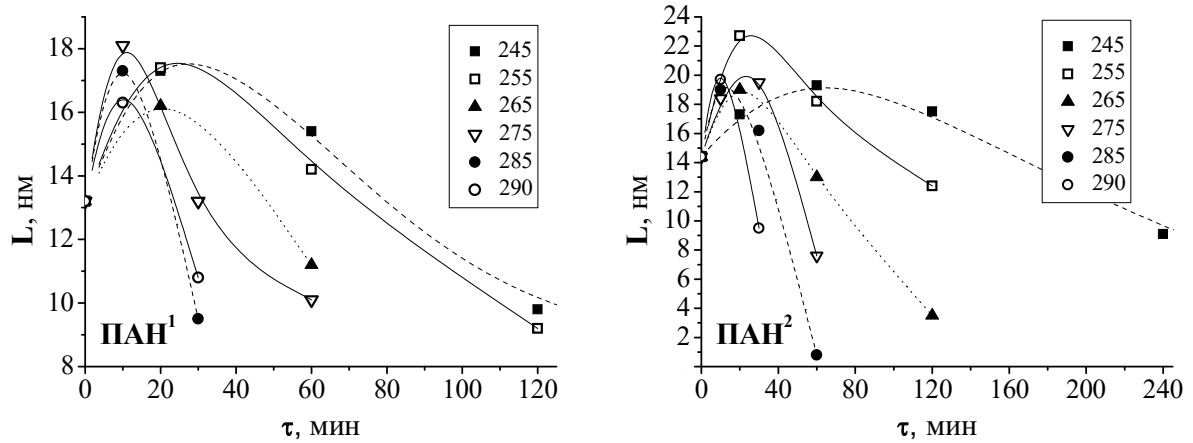


Рис.5.2. Влияние температуры ТМО на изменение средних размеров ОКР1 волокон ПАН¹ и ПАН². Вытягивающая нагрузка 0,6 г/текс.

Повышение температуры ТМО от 245 до 290°C существенно влияет на кинетику структурных преобразований материала нити. Формирование новой фазы (ОКР3) развивается более активно, наблюдается также увеличение скорости диспергирования крупных ОКР1. Продолжительности обработки, по истечении которой происходит полное разрушение ОКР1 и материал нити переходит в двухфазное состояние, сокращается в ~6 раз. Следует отметить, что при достижении индекса ароматичности материала термостабилизируемой нити 50 – 60% процентное содержание ОКР3:ОКР2 составляет ~60:40% и практически не зависит от режима ТМО. Увеличение механического вытягивающего воздействия на жгут с 0,2 до 1,0 г/текс также обуславливает ускорение структурных преобразований (индекс ароматичности материала после 4 часов ТМО при значении $P=0,2$ и 1,0 г/текс увеличивается с 48% (ПАН¹) и 44% (ПАН²) до 57% (ПАН¹) и 48% (ПАН²) соответственно).

Как было отмечено выше, повышение температуры термостабилизации обуславливает уменьшение величины макроскопической усадки нити. Поэтому можно ожидать, что объемные изменения материала в микрообластях, испытывающих фазовый переход, могут обусловить появление микропор в объеме филаментов. С целью изучения

пространственной однородности материала термостабилизированной нити были выполнены исследования ее боковой поверхности и поперечного сечения методом сканирующей электронной микроскопии (СЭМ). Оказалось, что в процессе ТМО формируется бобовидная форма сечения термостабилизированной нити (рис.5.3, рис.5.4). При этом на СЭМ изображениях волокон, прошедших ТМО при 255°C, наблюдаются как однородные по контрасту сечения, так и сечения, содержащие в центральной части пустотелый канал диаметром до $\sim 1,5-2,0$ мкм (рис.5.4), который, по-видимому, образовался вследствие радиальной усадки материала нити (процесс формирования новой фазы в приповерхностной области нити развивался более активно, 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.5.3).

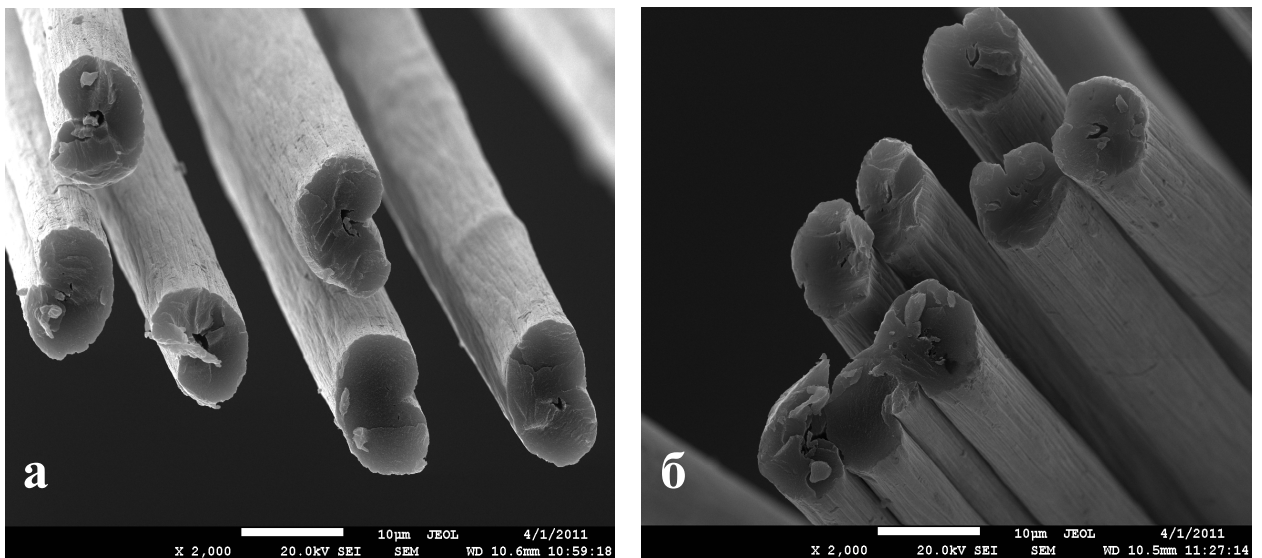


Рис.5.3. СЭМ изображения термостабилизированных ПАН¹ нитей при 255°C и вытягивающих нагрузках 0,6 (а) и 1,0 (б) г/текс. Продолжительность ТМО 6 и 4 часа соответственно. Индекс ароматичности нитей $\sim 57\%$.

В процессе термостабилизации при 290°C также формируется бобовидное в сечении волокно (рис.5.5). Однако на боковой поверхности нити ПАН¹ наблюдается большое количество пор диаметром порядка 0,1-0,2

мкм (рис.5.6 «б»). В сечении волокна наряду с центральной полостью также видны микропоры диаметром $\sim 0,2$ мкм. Следует отметить, что при одинаковых режимах ТМО для материала ПАН² нити характерно формирование более однородной структуры (рис.5.6 «в» и «г»). Это, по-видимому, связано с более медленным протеканием процесса фазового превращения в макрообъеме нити вследствие чего пластическое течение обеспечивает необходимую усадку материала в процессе термостабилизации.

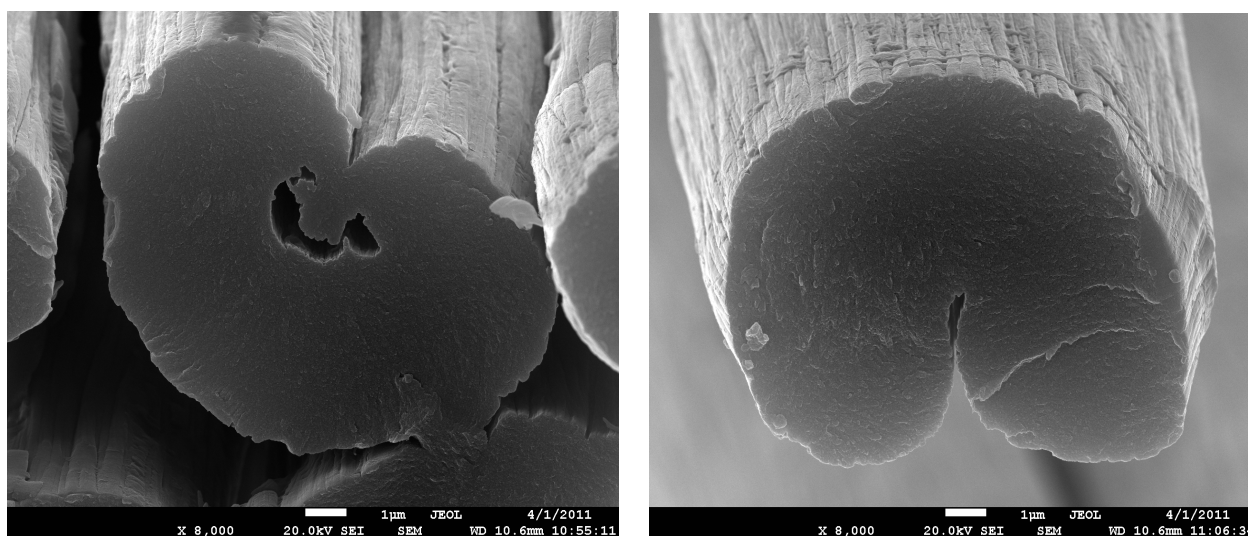


Рис.5.4. Увеличенные изображения термостабилизированных ПАН¹ нитей при 255°C и вытягивающей нагрузке 0,6 г/текс. Продолжительность ТМО 6 часов.

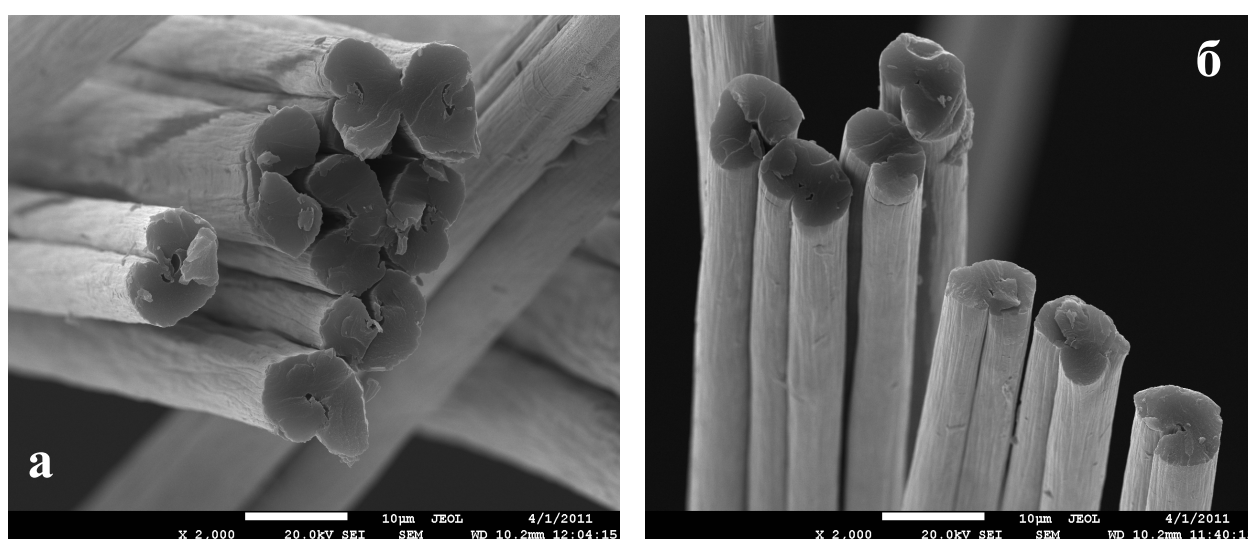


Рис.5.5. СЭМ изображения термостабилизированных ПАН¹ (а) и ПАН² (б) нитей. Продолжительность ТМО 1 час при 290°C и вытягивающей нагрузке 0,6 г/текс. Индекс ароматичности нитей $\sim 53\%$.

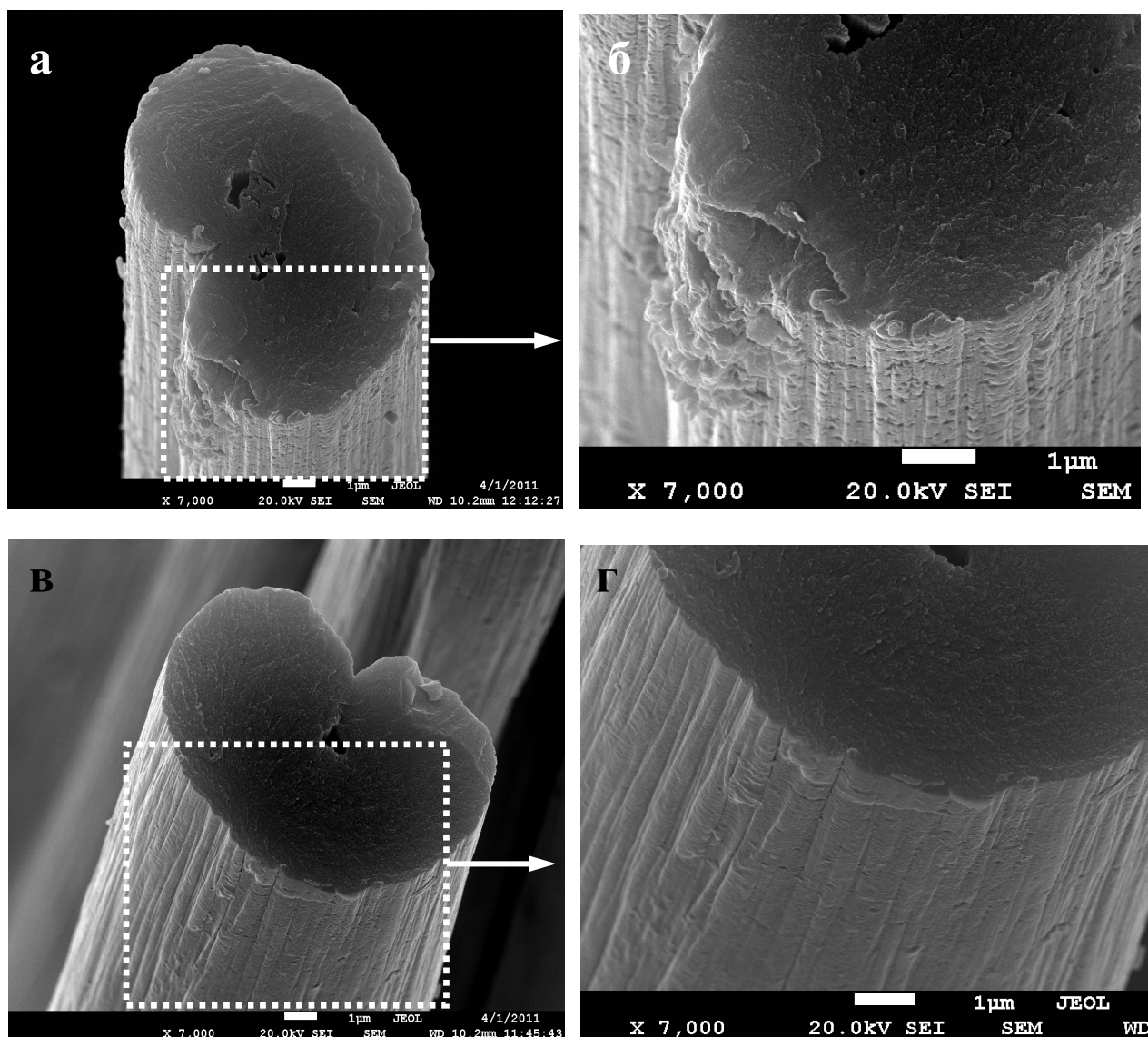


Рис.5.6. Увеличенные изображения термостабилизированных ПАН¹ (а) и ПАН² (в) нитей. Увеличенные изображения боковой поверхности ПАН¹ (б) и ПАН² (г) волокон. Продолжительность ТМО 1 час при 290°С и вытягивающей нагрузке 0,6 г/текс.

Пространственная однородность ПАН волокон в процессе термостабилизации исследовалась спектроскопией комбинационного рассеяния [268]. Показано, что по мере увеличения продолжительности термообработки изменяется соотношение ID/IG, что свидетельствует об увеличении размеров нанокристаллитов sp^2 -углерода.

Таким образом, структура кристаллической составляющей исходной нити представлена двумя видами ОКР полиакрилонитрила, отличающимися на порядок средними размерами. Протекающие реакции циклизации, дегидрогенизации и окисления стимулируют фазовый переход полиакрилонитрила в промежуточную высокодисперсную фазу (средний размер ОКР3 порядка 1 нм) – формирующуюся структуру углеродного волокна. При этом средние размеры ОКР3 и ОКР2 – вновь формирующихся фаз остаются на протяжении окислительной термостабилизации в пределах одного – двух нанометров при всех исследованных режимах ТМО.

Повышение температуры изотермической обработки от 245 до 290°C стимулирует фазовый переход полиакрилонитрила в структуру термостабилизированного волокна. Процесс фазового перехода завершается в ~6 раз быстрее.

Повышение вытягивающей нагрузки обуславливает рост средних размеров ОКР1, ориентированных параллельно оси нити, на начальном этапе пластического течения материала. Активизирует процесс диспергирования кристаллического полиакрилонитрила на завершающих этапах термостабилизации.

5.2. Влияние режимов термомеханической обработки на изменение текстуры материала ПАН нити в процессе термостабилизации

Рассмотрим изменение текстуры полиакрилонитрильного волокна в процессе термостабилизации, а также зависимость средних размеров ОКР1 от угла ориентации относительно оси нити. В качестве параметра текстуры используем величину Z (градус), характеризующую телесный угол, в пределах которого ~75% материала ОКР полиакрилонитрила ориентировано относительно оси нити в угловом интервале $\pm Z$.

Материал исходной ПАН² нити более текстурирован по сравнению с таковым ПАН¹, значение Z составляет для этих волокон 4,35 и 5,0 градуса. Установлена линейная зависимость средних размеров ОКР1 полиакрилонитрила от угла ориентировки относительно оси нити. 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 минут ТМО (255°С, вытягивающая нагрузка 0,2 г/текс) параметр Z уменьшается до 3,85 (ПАН²) и 4,0 (ПАН¹) градуса.

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. Так в процессе термообработки средние размеры ОКР1 $L_{\varphi=0^\circ}$, ориентированных вдоль оси нити, возрастают приблизительно на 30-40% в зависимости от режима ТМО, в то время как средние размеры $L_{\varphi=5^\circ}$ возрастают всего лишь на 10÷20%.

Повышение температуры окислительной термостабилизации до 265 и 275°С (0,6 г/текс) также существенно ускоряет структурные превращения полимера. Максимальная текстура ПАН¹ достигается уже после 5 минут ТМО и равна ~3,7 градуса. При этом, как было показано выше, фазовые превращения материала нити ПАН² протекают также более глубоко. Минимальное значение параметра Z ~3,5 градуса в данном случае достигается после ТМО в течение 30 минут.

Продолжение фазового превращения обуславливает постепенное разрушение текстуры материала ПАН нити. При более высокой температуре (275°С) временной интервал, в течение которого параметр текстуры Z оставшейся части материала ПАН¹ достигает значения 4,0 градуса, сокращается в ~2,5 и ~5 раз по сравнению с температурами 265 и 255°С соответственно. Аналогичный процесс в материале нити ПАН² развивается в

~1,5 раза медленнее. При более высоких температурах ТМО фазовое превращение, сопровождающееся разрушением текстуры материала, происходит стремительно (за время не более 60 минут).

Представляет интерес тот факт, что при более высоких значениях механического вытягивающего воздействия разрушение текстуры оставшейся части материала ПАН развивается медленнее несмотря на то, что фазовый переход протекает активнее. По-видимому, механическое воздействие сдерживает под напряжением крупные ОКР1, что обуславливает плавное увеличение текстуры материала.

Таким образом, увеличение вытягивающие нагрузки и температуры ТМО стимулируют повышение текстурированности материала на начальном этапе термостабилизации. При всех исследованных режимах термообработки развитие фазового превращения в материале сопровождается уменьшением текстурированности материала нити, процесс развивается медленнее ПАН² нити по сравнению с ПАН¹.

5.3. Модель формирования структуры термостабилизированного волокна

Процесс окислительной термостабилизации ПАН волокна сопровождается протеканием химических реакций циклизации, дегидрогенизации и окисления (происходит изменение степени кристалличности и индекса ароматичности материала). В результате при температуре 200-300°C формируется новая наноструктура термостабилизированного волокна. При такой низкотемпературной обработке формирование новой наноструктуры развивается в исходной твердой фазе и сопровождается значительными объемными изменениями. Процесс контролируется не только химической стадией, но и массопереносом – образованием термодинамически устойчивых кластеров

новой фазы. Поэтому можно было ожидать появления в исследуемой системе промежуточных состояний, которые могут влиять на формирование структуры углеродного волокна во время последующей высокотемпературной обработки.

Полученные в работе данные указывают на то, что: 1) – вновь образующаяся фаза 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 происходит путем возрастания числа ОКРЗ. Полученные в [50] методом трансмиссионной электронной микроскопии результаты также указывают на локальное формирование новой фазы на исходной матрице.

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 [22, 95]. Аналогично стимулирующему влиянию на фазовое превращение теплоты, выделяющейся при переходе аморфное – кристаллическое состояние, или роли теплоты при протекании реакций самораспространяющегося высокотемпературного синтеза [269], в нашем случае теплота процесса также стимулирует термостабилизацию полиакрилонитрильной нити.

Поскольку процесс развивается в твердой фазе в гетерофазной системе (результатом взаимодействия является новая структурно упорядоченная фаза), он носит топохимический характер, т.е. реакционная зона локализуется на границе раздела исходной и вновь образующейся фаз [270].

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 [64], а также существенными объемными изменениями материала [23]. Возможно, что как и при мартенситовых превращениях [271], 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 эффектами 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).

5.4. Последовательность структурных превращений материала углеродных волокон в процессе высокотемпературной обработки

Проведенные исследования тонкой структуры углеродного волокна позволяют утверждать, что углеродный материал неоднороден по дисперсному и фазовому составу. Условия термической и термомеханической обработки определяют фазовый состав и текстуру материала.

Для более детального исследования влияния условий термомеханической обработки на последовательность изменения компонентного состава углеродного материала были подготовлены образцы углеродных волокон, прошедшие высокотемпературную термомеханическую обработку в интервале значений $\Delta T \sim 150^\circ\text{C}$ (от $\sim 2900^\circ$ до $\sim 3050^\circ\text{C}$). Технические сложности не позволяют

регистрировать с высокой точностью температуру нагревателя установки для высокотемпературного термомеханического нагрева. Но поскольку к жгуту углеродного волокна приложена постоянная вытягивающая нагрузка, в процессе нагрева происходит удлинение (вытяжка) жгута, величина которого зависит от температуры и четко фиксируется. Поэтому контроль температуры печи осуществляли путем измерения относительного удлинения жгута (l/l_0). Интервал изменения значения l/l_0 от 5,5 до 7,5% соответствует изменению температуры печи $\Delta T \sim 150^\circ\text{C}$. Максимальное относительное удлинение 7,5% достигается при наибольшей температуре печи $\sim 3050^\circ\text{C}$.

На рентгенограммах исходных и прошедших дополнительную высокотемпературную обработку углеродных волокон отчетливо фиксируются асимметричные дифракционные максимумы (002), (004), а также максимумы (100) и (110) (рис.5.7). Первоначально по традиционной методике по интегральной ширине и положению центра тяжести асимметричных максимумов были вычислены средние размеры ОКР и межплоскостные расстояния, табл.5.1. Как следует из данных, приведенных в таблице, средние размеры ОКР L_{002} , L_{100} и L_{110} по мере повышения температуры термомеханической обработки (увеличения относительного удлинения при постоянной нагрузке l/l_0 от 5,5 до 7,5%) постепенно возрастают на ~ 27 , ~ 48 и $\sim 69\%$ соответственно. При этом среднее значение d_{002} уменьшается от 3,495 до 3,414 Å, а значение d_{100} и d_{110} увеличивается от 2,109 до 2,125 и от 1,222 до 1,231 Å соответственно.

Параметр текстуры Z определяет интервал значений отклонений рентгеновского пучка, первоначально ориентированного под брэгговским углом $2\theta_{(002)}$, равным $\sim 26,3^\circ$ к ОКР, параллельным оси нитей, при которых интенсивность рентгеновского излучения уменьшается в два раза (рис.5.8). Как видно из данных, приведенных на рис.5.8, эта величина уменьшается от $4,6^\circ$ до 3° при увеличении вытяжки жгута от 5,5 до 7,5% и сокращается в два раза по сравнению с исходным волокном ($Z = 6,1^\circ$).

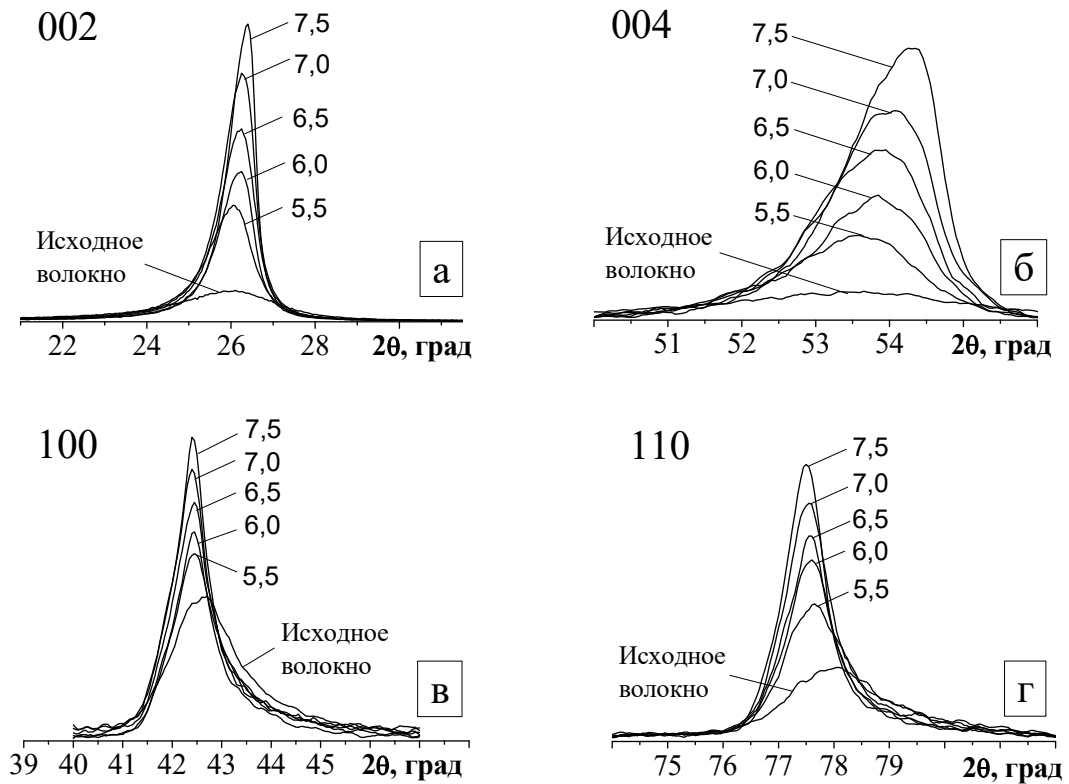


Рис.5.7. Профили дифракционных максимумов (002) (а), (004) (б), (100) (в) и (110) (г), формируемых ОКР, ориентированными относительно оси углеродного волокна под углом $\varphi = 0^\circ$. Относительное удлинение волокон ℓ/ℓ_0 в процессе высокотемпературной термомеханической обработки 7,5, 7,0, 6,5, 6,0 и 5,5%.

Таблица 5.1

Параметры структуры, вычисленные по традиционной методике по центру тяжести и интегральной ширине асимметричных дифракционных максимумов (002), (100), (110).

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
Исходное УВ	3,495	3,1	2,109	6,2	1,222	3,1
5,5	3,459	7,1	2,116	8,8	1,225	9,3
6,0	3,435	7,3	2,121	10,5	1,228	12,5
6,5	3,433	7,6	2,120	10,4	1,229	13,5
7,0	3,429	8,6	2,121	10,8	1,229	13,5
7,5	3,414	9,0	2,125	13,0	1,231	15,7

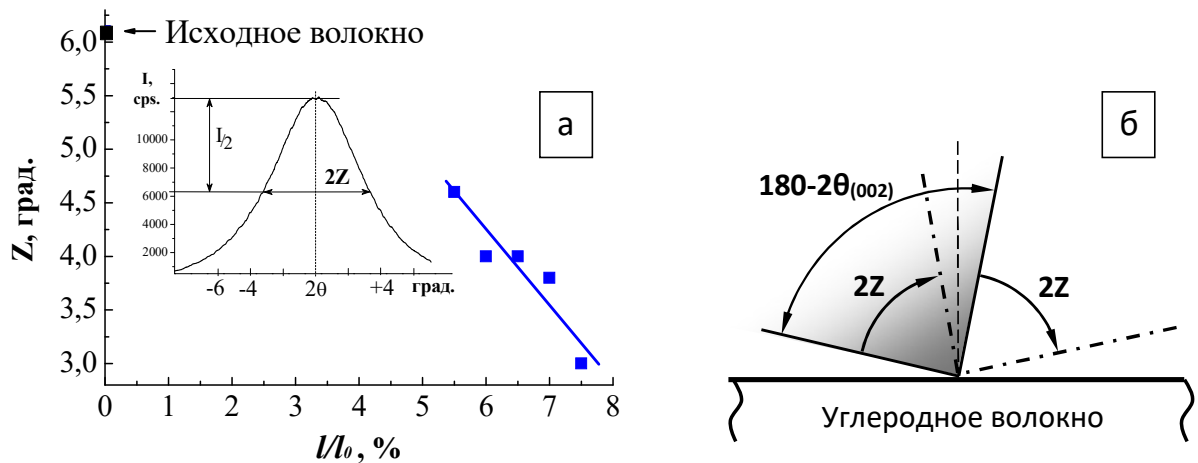


Рис.5.8. Взаимосвязь относительного удлинения углеродных волокон l/l_0 (температуры) в процессе высокотемпературной обработки и параметра текстуры Z (а). Во вставке приведена кривая изменения интенсивности максимума 002 при увеличении угла φ ориентировки ОКР относительно оси нитей от 0 до 8°. Схематическое представление определения параметра Z в процессе текстурных исследований (б).

Таким образом, наблюдается достаточно плавное увеличение средних размеров ОКР, при этом среднее значение межплоскостного расстояния d_{002} уменьшается, происходит существенное текстурирование материала. Однако при таком стандартном анализе полученных экспериментально данных теряется информация о тонкой структуре УВ (наблюдается существенная асимметрия дифракционных максимумов), которая может во многом определять его эксплуатационные свойства. Поэтому для получения дополнительной информации о тонкой структуре УВ необходимо проанализировать профиль таких асимметричных максимумов.

Поскольку исследуемый образец тонкий и для всего исследуемого объема углеродного волокна выполняется условие самофокусировки дифрагированного пучка, будем считать, что асимметрия максимумов (002) и (004) обусловлена только структурными особенностями – одновременным присутствием в углеродном материале нескольких метастабильных состояний (областей когерентного рассеяния, отличающихся, как минимум, значением d_{002}). Как отмечалось выше [179, 186, 191, 200, 228], в углеродном

материале могут реализоваться метастабильные состояния, которым соответствуют фиксированные значения межплоскостных расстояния: $d^1_{002} = 0,335$, $d^2_{002} = 0,337$, $d^3_{002} = 0,340$, $d^4_{002} = 0,3425$, $d^5_{002} = 0,3440$ и $d^6_{002} = 0,355/0,368$ нм. Поэтому аналогично [193] провели разделение экспериментально наблюдаемых асимметричных дифракционных максимумов на минимальное количество симметричных компонент и сопоставили вычисленные значения d_{002} с данными, приведенными в [179, 186, 191, 200, 228]. Рассмотрим первоначально результаты анализа профилей асимметричных дифракционных максимумов ОКР, ориентированных параллельно оси нити ($\varphi = 0^\circ$, табл.5.2, табл.5.3).

Таблица 5.2

Компонентный состав и параметры структуры 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	3,41	13,8
	K ₄	3,42	11,0	3,43	10				
	K ₅	3,46	4,4	3,48	4	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

Компонентный состав и параметры структуры углеродных волокон, полученных при температурах, обуславливающих вытяжку жгута при постоянной нагрузке 7,5 и 7,0% и рассчитанные по результатам разделения асимметричных максимумов (002), (004) (при φ равном 0°).

Вытяжка $l/l_0, \%$	Компо- ненты	Максимум (002)		Максимум (004)	
		$d, \text{Å}$	$L, \text{нм}$	$d, \text{Å}$	$L, \text{нм}$
7,5	K_2	3,375	34,3	3,370	27
	K_3	3,405	16,6	3,394	9,8
	K_5	3,438	6,7	3,434	5,5
7,0	K_2	3,382	21,1	3,376	22,9
	K_4	3,417	12,1	3,400	8,5
	K_5	3,454	4,9	3,450	5,4

Асимметричные максимумы (002) ОКР углеродных волокон, полученных при наиболее высокой температуре (вытяжка жгута составила 7,5%) хорошо разделяется на три компонента, отличающиеся положением центра тяжести, значением интегральной ширины и площади. Суммарный максимум компонент отчетливо совпадает с экспериментально наблюдаемым, в том числе и при асимптотическом приближении к линии фона, (коэффициент детерминации $R^2 \sim 0,998$, рис.5.9«а»). Результаты вычисления L_{002} и d_{002} по интегральной ширине и центру тяжести трех компонент приведены в табл.5.2. Значения межплоскостных расстояний полученных компонент наиболее близки к приведенным в [179, 186, 191, 200, 228] $d^2_{002} = 0,337$, $d^3_{002} = 0,340$, $d^5_{002} = 0,3440$ нм. Компонентный состав и размеры ОКР материала УВ существенно зависят от температуры обработки, определяющей вытяжку жгута. При вытяжке 7,0% сформировались компоненты K_2 , K_4 и K_5 , при 6,5 и 6,0% – компоненты K_3 , K_4 и K_5 , при 5,5% – K_3 , K_5 и K_6 . Средние размеры ОКР наибольшие для компоненты K_2 и наименьшие для K_6 .

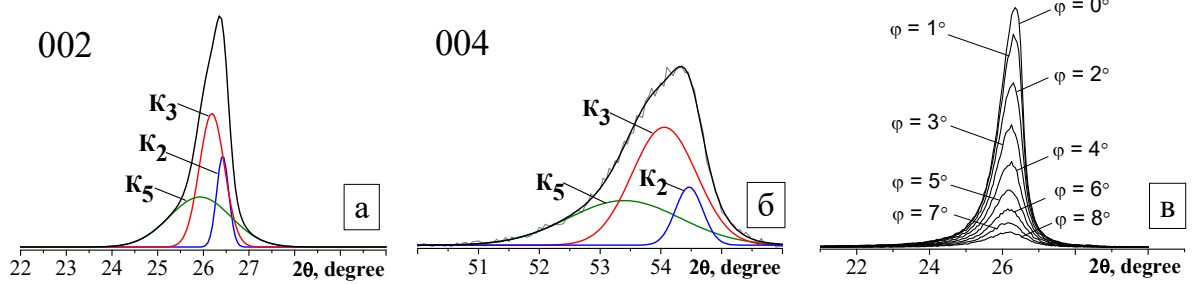


Рис.5.9. Разделение асимметричных максимумов (002) и (004) (при φ равном 0°) на компоненты (а, б); профили дифракционных максимумов (002) ОКР, ориентированных под углом φ от 0 до 8° к оси нити (в). Относительное удлинение УВ 7,5%.

На рис.5.9«б» и в табл. 5.3 приведены результаты разделения экспериментально наблюдаемых асимметричных дифракционных максимумов (004) на минимальное количество симметричных компонент, описываемых функцией Гаусса. Средние размеры ОКР и межплоскостное расстояние компонент УВ, вычисленные по результатам разложения профиля максимума (004), достаточно хорошо соответствуют таковым, приведенным выше в табл.5.2.

Рассмотрим изменение компонентного состава и размеров L_{002} от угла φ ориентировки ОКР относительно оси нити по мере увеличения температуры обработки. На рис.5.9«в» приведены для примера дифракционные максимумы 002 ОКР, ориентированных в угловом интервале φ от 0 до 8 градусов. Интенсивность максимумов по мере увеличения угла φ быстро уменьшается (так, например, отношение интенсивности при $\varphi = 7^\circ$ к таковому при $\varphi = 0^\circ$ составляет $\sim 0,1$). Поэтому ограничились анализом профилей наиболее интенсивных дифракционных максимумов (002) при $\varphi = 0, 1, 2, \dots 6^\circ$. Наиболее существенные изменения компонентного состава и размеров ОКР при увеличении угла φ наблюдаются в углеродном волокне, относительное удлинение которого составило 7,5%, табл.2. В интервале углов φ от 0 до 2° регистрируются ОКР, которые по значениям

межплоскостных расстояний можно отнести к метастабильным состояниям K_2 , K_3 и K_5 , в интервале φ от 3° до 6° – K_3 , K_4 и K_5 .

В результате термомеханической обработки при более низкой температуре, соответствующей вытяжке жгута на 7,0%, в УВ формируются ОКР, d_{002} значения межплоскостных расстояний которых в угловых интервалах φ от 0 до 2° и от 3° до 6° , наиболее близки к компонентам K_2 , K_4 , K_5 и K_3 , K_4 , K_5 соответственно. В процессе термообработки УВ при относительном удлинении жгута на 6,5% в исследованном угловом интервале φ от 0 до 6° формируются компоненты, 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 компонентой являются K_5 или K_6 в угловом интервале φ от 0 до 3° и от 4 до 6° соответственно. Компонентный состав УВ, полученного при относительном удлинении жгута 6,0%, близок к таковому выше описанного волокна.

При самой низкой температуре дополнительной обработки ($l/l_0 = 5,5\%$) компонента 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 компонентам 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 ориентировки φ .

На рис.5.10 приведены схемы, иллюстрирующие изменения компонентного состава (тонкой структуры) углеродного материала при ориентировке ОКР относительно оси нити под углом $\varphi = 0, 1, 2$ и 3° в зависимости от температуры получения. Компонента K_6 присутствует только в УВ, полученном при самой низкой (из исследованных) температуре, ее количество для ориентировок $\varphi = 0, 1, 2$ и 3° составляет $\sim 25 - 30\%$.

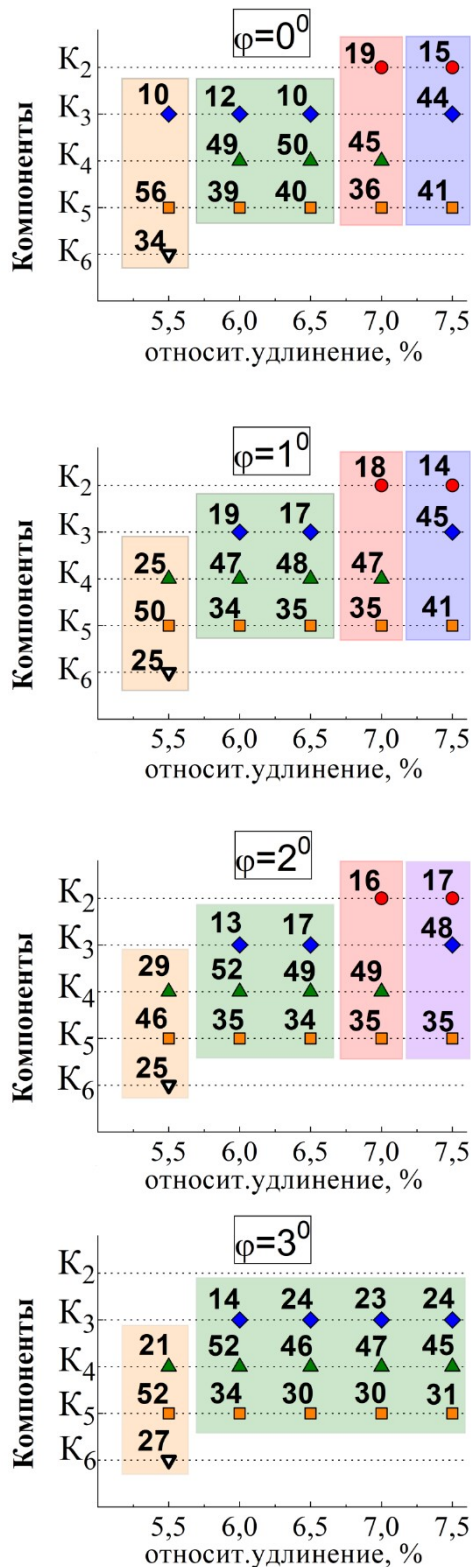


Рис.5.10. Изменение компонентного состава материала углеродных волокон по мере повышения температуры получения (относительного удлинения l/l_0). Цифрами указано процентное содержание компонент (точность оценки $\sim 10\%$).

В углеродных волокнах, полученных при более высоких температурах ($l/l_0 = 6,0$ и $6,5\%$), регистрируются компоненты K₃, K₄, K₅, затем (при $l/l_0 = 7,0$ и $7,5\%$ только для $\varphi = 0, 1$ и 2°) – K₂, K₄, K₅ и K₂, K₃, K₅ соответственно (цифрами на рисунке указано процентное содержание компонент, точность оценки составляет $\sim 10\%$). По видимому, формирование компонент K₂ и K₃ в углеродном волокне при $l/l_0 = 7,5\%$ обусловило наиболее существенное уменьшение параметра текстуры Z материала (табл.5.1).

Асимметричные дифракционные максимумы (100) и (110) материала углеродного волокна достаточно уверенно разлагаются на две компоненты, описываемые функцией Гаусса (коэффициент детерминации $R^2 \sim 0,98$). 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.5.4. Средние размеры ОКР первой компоненты $L_{100} \sim 9 - 15$ нм, $L_{110} \sim 8 - 17$ 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 наиболее дисперсной 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 графита.

Таблица 5.4

Параметры структуры, вычисленные по центру тяжести и интегральной ширине компонент разложения асимметричных дифракционных максимумов (100) и (110).

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	16,0	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, материал углеродных волокон неоднороден, его компонентный состав определяется условиями получения и зависит от угла ориентировки областей когерентного рассеяния относительно оси нити. Средние размеры областей когерентного рассеяния по мере перехода к компонентам, соответствующим меньшим значениям d_{002} , увеличиваются и при этом зависят от угла ориентировки ϕ относительно оси нити.

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. При увеличении угла φ наблюдается уменьшение размеров областей когерентного рассеяния компонент, а также изменение компонентного состава в сторону образования метастабильных состояний, соответствующих большим значениям d_{002} .

Как показано выше в образцах, пропитанных борсодержащим раствором, структурные преобразования углеродсодержащего материала активируются при более низких температурах ($\sim 2450-2650^\circ\text{C}$). Методами электронной микроскопии показано формирование микрообластей со слоистой структурой от поверхности к центру волокна. Одновременно по данным рентгеноструктурного анализа в системе фиксируется компонента со значением межплоскостного расстояния $\sim 3,36 \text{ \AA}$. Активная рекристаллизация стимулирует рост кристаллов, наблюдается увеличение средних размеров ОКР графитовой компоненты. Повышение плотности борсодержащего раствора обуславливает смещение активного кристаллообразования в сторону появления компонент с наименьшими значениями межплоскостных расстояний при меньших температурах обработки.

Таким образом, полученные экспериментальные результаты указывают на то, что в процессе карбонизации и графитации структурный переход углеродного материала в термодинамически равновесное состояние, по-видимому, развивается через ряд метастабильных состояний, подчиняющихся правилу ступенчатого перехода Оствальда.

5.5. Закономерности рекристаллизации в углеродном материале

Как показано в главе 1.3 перекристаллизация углеродсодержащего материала в процессе высокотемпературной обработки может развиваться

монотонно. Наблюдается плавное изменение значений межплоскостных расстояний d_{002} и средних размеров ОКР L_{002} . В тоже время по литературным данным структурная перестройка углеродных материалов в процессе графитации, в том числе изменение значений межплоскостных расстояний, протекает дискретно [41, 56,142]. Структурные изменения во всем интервале температур графитации описываются по схеме [41, 56]: 1) увеличение размеров гексагональных слоев; 2) переориентация слоев, обуславливающая их параллельную укладку и 3) трехмерное упорядочение (приближение к структуре идеального графита). При этом отмечается, что в процессе структурных превращений могут реализовываться «переходные состояния» со значением межплоскостных расстояний от 3,354 до 3,44 Å. Наличие в графитирующемся материале набора таких метастабильных состояний обуславливает ступенчатый характер процесса графитации. В работе [142] также отмечается возможность дискретного изменения структуры углеродных материалов в процессе графитации, возможность формирования «переходных состояний», отличающихся значениями межплоскостных расстояний.

Однако ограниченные технические возможности длительное время не позволяли диагностировать тонкую структуру материала, получить прямую информацию о компонентном составе дисперсной углеродной системы, в процессе термической и термомеханической обработки. Проведенные нами исследования изменения профиля дифракционного максимума углеродных материалов в процессе карбонизации и графитации указывают на неоднородность материала по фазовому и дисперсному составу. Профиль характерного дифракционного максимума (002), в том числе и кратных максимумов (004) и (006), высокосернистых углеродных материалов из смеси дисперсного нефтяного кокса (содержание серы 1,3 масс.%) и 25% пека после термообработки в интервале температур 1200-1400°C остается асимметричным. Как показано в главе 4.2. дифракционный максимум сформирован как минимум двумя симметричными компонентами,

отличающиеся значением межплоскостного расстояния и средними размерами ОКР. После термообработки при температуре 1600°C появляется метастабильная компонента со значением межплоскостного расстояния d_{002} близким к таковому значению идеального графита. Формирование кристаллов графита совпадает с интервалом активного удаления серы [41, 56,181]. Согласно литературным данным [181] распавшиеся первичные сернистые соединения при высоких температурах могут взаимодействовать с углеродной матрицей, образуя термически стойкие фазы «сульфококса». Образование такого рода карбидообразующих соединений сернистого углерода стимулирует перекристаллизацию аморфного углерода по механизму Ачесона, обуславливает активный рост кристаллов графита. Это подтверждается результатами электронно-микроскопических исследований [165], на микродифрактограммах высокосернистого кокса (содержание S ~2,5 масс.%) в температурном интервале 1400-1800°C наблюдаются точечные рефлексы на фоне широких кольцевых максимумов. По мере повышения температуры нагрева интенсивность точечных рефлексов возрастает, что свидетельствует об увеличении размеров ОКР и количества графита в этих областях. Повышение температуры обработки до 2000°C обуславливает формирование трехкомпонентной системы, наблюдается рост кристаллов новой фазы со значением $d_{002} \sim 3,425 \text{ \AA}$. После обработки при более высоких температурах графитации материал состоит из метастабильных компонент со значением межплоскостных расстояний 3,37 и 3,40 Å. Таким образом, локальная перекристаллизация углеродного материала при относительно низких температурах обработки обусловлена изменением химического состава.

В присутствии добавки дисперсного оксида железа последовательность фазовых изменений углеродного материала в процессе термообработки несколько отличается от описанного выше. По нашим и литературным данным [165] в интервале температур 1600-1800°C процесс формирования ОКР со структурой графита заторможен (рис.5.11). Добавка железа

ингибирует влияние серы при 1500-1600°C, вследствие образования соединений железа с выделяющейся серой.

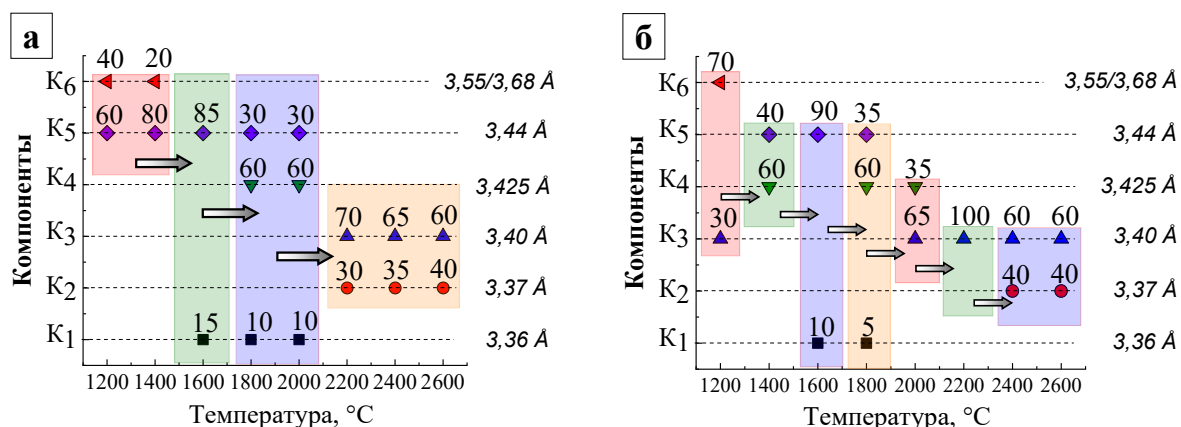


Рис. 5.11. Изменение компонентного состава углеродного материала, прошедшего термообработку от 1200 до 2600°C без добавки (а) и с содержанием дисперсного Fe₂O₃ (б). Над маркером обозначено процентное содержание ОКР компонент (С, %), вычисленные при разложении максимума 002

Таким образом, механизм структурных превращений высокосернистых углеродных материалов при переходе в равновесное состояние может быть представлен последовательным формированием и структурным переходом через ряд метастабильных фаз. Примесь дисперсного оксида железа также оказывает определяющее значение на структурные преобразования в углеродном материале.

Эффективность применения методики обработки асимметричного дифракционного максимума с целью изучения тонкой структуры углеродных материалов иллюстрируют результаты, полученные нами при исследовании графитации пековых коксов. Проведены исследования структурных превращений углеродсодержащих материалов на основе дисперсного пекового кокса в процессе высокотемпературной обработки от 1100 до 2000°C методами рентгеновской дифракции и спектроскопии комбинационного рассеяния. Повышение температуры обработки обуславливает изменение положения и интегральной ширины дифракционного максимума (002), рис.5.12.

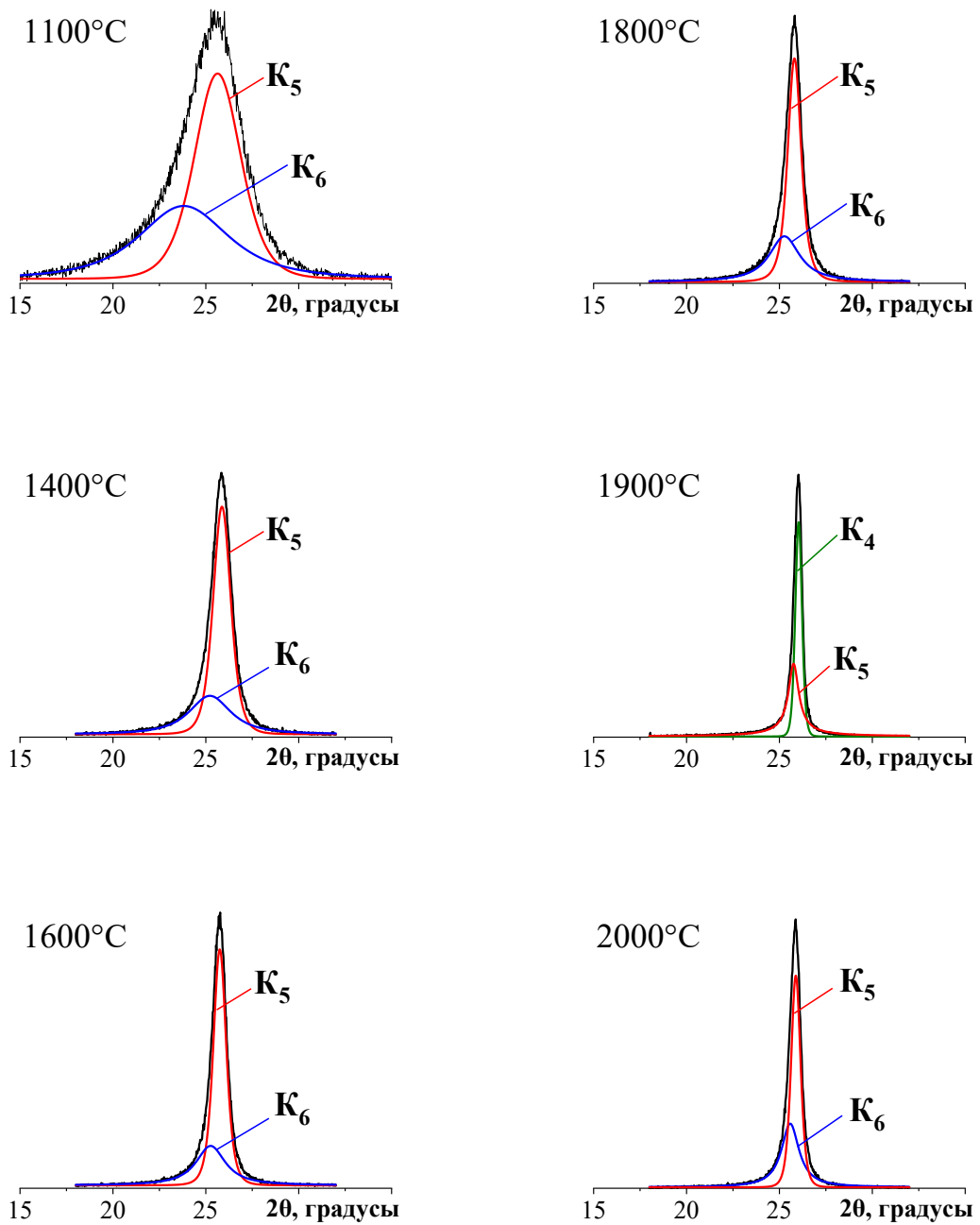


Рис.5.12. Профили дифракционных максимумов (002) образцов углеродного материала на основе пекового кокса, прошедших термообработку в интервале температур 1100-2000°C, и результаты деления на компоненты.

При температуре обработки 1100°C среднее значение d_{002} , вычисленное по центру тяжести максимума, для углеродного материала составляет $\sim 3,55$ Å, рис.5.13«а». Повышение температуры нагрева до 1400°C обуславливает резкое уменьшение d_{002} до $\sim 3,47-3,48$ Å. При этом значение средних размеров ОКР L_{002} в интервале температур обработки 1100-1400° плавно увеличиваются от 2,0 до $\sim 6,0$ нм. Дальнейшее повышение температуры обработки до 1800°C не приводит к существенным изменениям значений d_{002} и L_{002} . Однако после обжига при температуре 1900°C наблюдается резкое увеличение значения L_{002} до $\sim 12,0$ нм, при этом значение межплоскостного расстояния уменьшается до $\sim 3,45$ Å. При более высокой температуре 2000°C обработки значение d_{002} составляет $\sim 3,465$ Å, значение L_{002} достигает $\sim 9,5$ нм. Скачкообразное изменение параметров структуры углеродного материала на основе дисперсного пекового кокса отмечается и в работе [272,273]. По мнению авторов, такое поведение изменения значений d_{002} и L_{002} исследуемых образцов объясняется «подготовкой углеродного материала к процессу графитации».

Структурные изменения углеродного материала подтверждаются также спектроскопией комбинационного рассеяния. На спектрах КР фиксируются характерные для углеродного материала линии первого порядка D и G, рис.5.13«б». После термообработки при 1800°C среднее значение соотношения интенсивностей линий I_D/I_G составляет $\sim 0,9$, полученное по результатам микрокартографирования исследуемых углеродных материалов. В результате обработки при 1900°C наблюдается перекристаллизация материала (увеличение количества sp^2 углерода), степень разупорядоченности I_D/I_G уменьшается до $\sim 0,5$. Повышение температуры графитации до 2000°C обуславливает увеличение значения I_D/I_G до $\sim 1,0$.

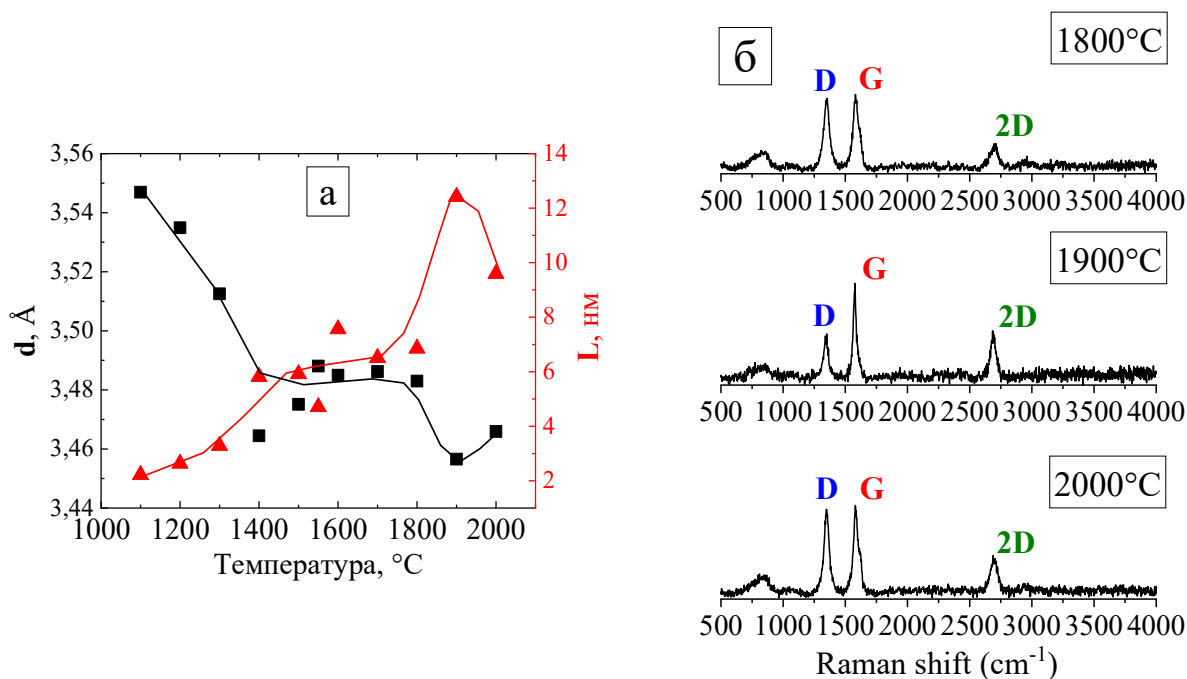


Рис.5.13. Изменение средних значений межплоскостных расстояний (d_{002}) и размеров областей когерентного рассеяния (L_{002}) (а), а также спектры КР углеродного материала в процессе термообработки

Профиль характерного дифракционного максимума (002) углеродного материала на основе пекового кокса также асимметричен и может быть представлен двумя компонентами (рис.5.12, рис.5.14). В интервале температур обжига 1100-1800°C не наблюдается изменение компонентного состава исследуемого материала: компоненты K_5 ($d_{002} \sim 3,44$ Å) и K_6 ($d_{002} \sim 3,55/3,68$ Å). Повышение температуры обработки обуславливает плавное увеличение размеров ОКР компонент L_{002} . После термообработки при температуре 1900°C фазовый состав углеродного материала изменяется. Формируется компонента с достаточно крупными размерами ~ 22 нм и значением межплоскостного расстояния $d_{002} \sim 3,424$ Å. При более высокой температуре обработки 2000°C наблюдаются компоненты K_5 и K_6 , размеры ОКР которых равны ~ 15 и ~ 8 нм соответственно.

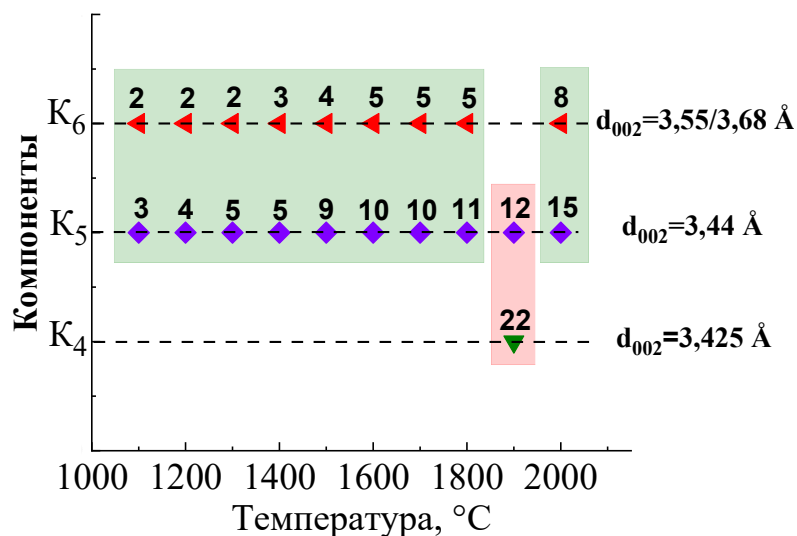


Рис.5.14. Изменение компонентного состава углеродного материала в процессе высокотемпературной обработки. Над маркером обозначены средние размеры ОКР компонент (L,нм), вычисленные при разложении максимума 002

Таким образом, показано, что процесс перекристаллизации материала на основе пекового кокса развивается медленно, вплоть до температуры обработки 1900°C, компонентный состав материала остается без изменения. Наблюдается плавное увеличение средних размеров ОКР метастабильных состояний. После термообработки в течение 3 часов при температуре 1900°C в образце обнаруживаются более крупные ОКР компоненты с межплоскостным расстоянием 3,425 Å.

Таким образом, методами рентгеновской дифракции и спектроскопии комбинационного рассеяния показано, что углеродный материал неоднороден по фазовому и дисперсному составу. Анализ профиля характерного для углеродсодержащего образца дифракционного максимума 002 позволяет выявить тонкую структуру материала на различных стадиях перехода в графит. Показано, что процесс графитации углеродного материала может развиваться через ряд метастабильных состояний, межплоскостное расстояние которых достаточно хорошо соответствует приведенным в [179, 186, 191, 228]. Реализуется структурный переход углеродного материала в

термодинамически равновесное состояние по типу правила ступенчатого перехода Оствальда. В процессе графитации наблюдается формирование метастабильных состояний со значением межплоскостных расстояний близких к таковым идеального графита. Природа существования таких углеродных фаз впервые была рассмотрена в работах В.Г. Нагорного [159]. Автором проанализированы возможные угловые сопряжения графитовых плоскостей, в результате которых получены значения межплоскостных расстояний, отличающихся по величине от значений d_{002} идеального графита (рис.5.15): $d_{G0} = 0,365$ нм, $d_{G1} = 0,344$ нм (турбостратная структура), $d_{G2} = 0,3354$ нм (графитовая структура), $d_{G3} = 0,334$ нм. В работе [272, 273] отмечено, что компонентный состав материала влияет на реакционная способность углерода при взаимодействии с расплавом кремния. Максимальное значение реакционной способности углерода достигается в углеродных материалах, содержащих аморфную и турбостратную составляющие (G0 и G1).

В результате механического размола природного графита будут наблюдаться деформации кристаллической решетки материала. Очевидно, в данной ситуации могут также реализовываться метастабильные состояния, предложенные В.Г. Нагорным. Полученные нами экспериментальные результаты изменения тонкой структуры углеродного материала в процессе механического диспергирования природного графита указывают на то, что переход материала в рентгеноаморфное высокодисперсное состояние осуществляется через ряд метастабильных состояний. 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.

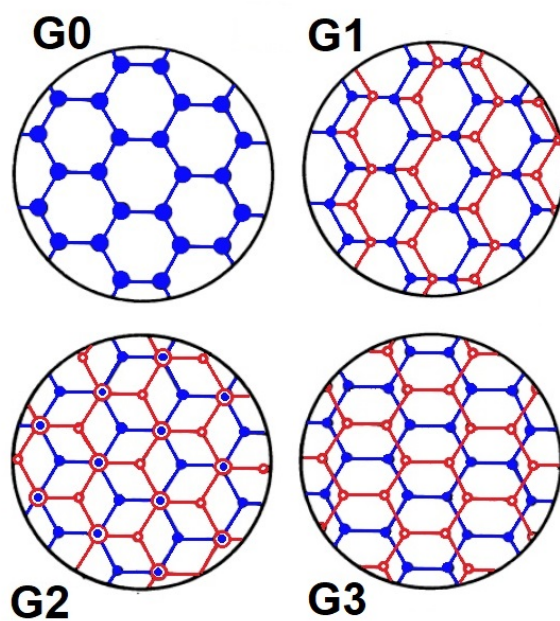
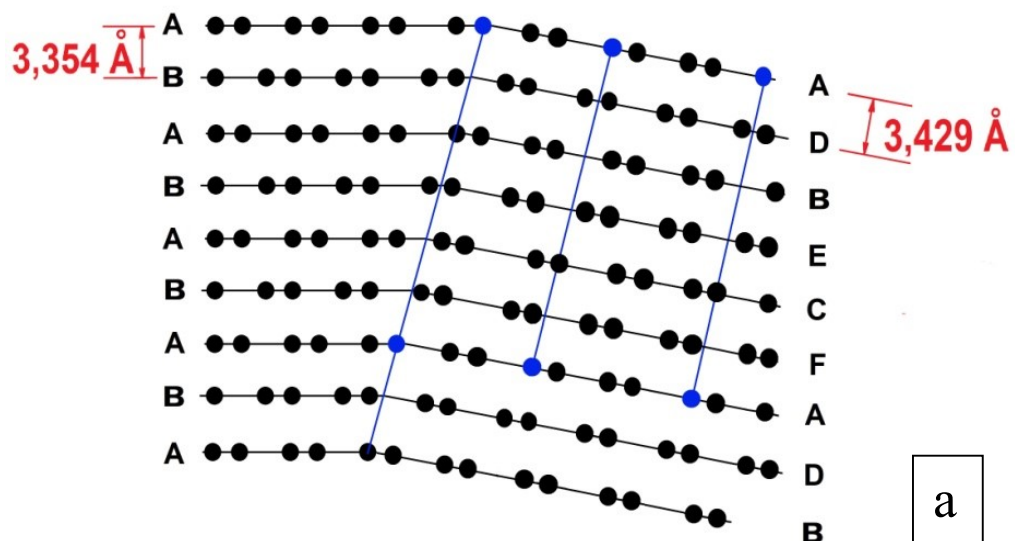


Рис.5.15. Схема сопряжения системы графитовых плоскостей (а) [159] и структурные составляющие углерода с различной упаковкой гексагональных слоев (б) [272, 273]

ЗАКЛЮЧЕНИЕ И ВЫВОДЫ

В отличие от большинства предшествовавших исследований, в настоящей работе проведен детальный анализ структурных (в том числе текстурных) превращений углеродсодержащих материалов в процессе термической и термомеханической обработки.

Закономерности формирования структуры дисперсной углеродсодержащей системы изучены с применением современных взаимодополняющих методов и научного оборудования мирового уровня. Разработан комплекс методик проведения рентгеноструктурных и текстурных исследований волокнистых материалов, обеспечивающих выполнение условия самофокусировки по Брэггу-Брентано. Для получения новых данных об отдельных стадиях процесса специально разработаны методики математической обработки экспериментальных данных. Выполнены систематические исследования тонкой структуры углеродных волокон на различных этапах их получения и установлена последовательность фазовых преобразований, а также текстуры материала углеродных нитей, изучено влияние режимов термомеханической обработки на этот процесс и разработана модель механизма формирования структуры термостабилизированного волокна, а также структуры конечного углеродного волокна. Выполнены систематические исследования структурных превращений рентгеноаморфных углеродных материалов в процессе графитации, а также обратного перехода структуры природного графита в «рентгеноаморфное» дисперсное состояние.

Основные результаты исследований можно сформулировать в виде следующих выводов:

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 зависимость 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. Показано, 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

Автор выражает огромную благодарность и искреннюю признательность научному консультанту – доктору физико-математических наук, профессору Василию Дмитриевичу Бучельникову за неоценимую помощь на протяжении всей исследовательской работы, а также коллективу кафедры физики конденсированного состояния за поддержку и теплую атмосферу, соавторам С.А.Подкопаеву, Г.П. Швейкину, С.С. Букалову, Г.Ф. Костину и А.Б. Либерзону.

Неоценимый вклад в становлении автора как ученого и преподавателя внес доктор химических наук, профессор Василий Александрович Тюменцев, его поддержка, замечания и ценные жизненные советы предопределили научный путь соискателя.

СПИСОК ПУБЛИКАЦИЙ

1. Fazlitdinova, A.G. Changes of polyacrylonitrile fiber fine structure during thermal stabilization / A.G. Fazlitdinova, V.A. Tyumentsev, S.A. Podkopaev, 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;
Tyumentsev, V.A. Effect of temperature of thermomechanical processing on the heterogeneous structure of carbon fiber / V.A. Tyumentsev, A.G. Fazlitdinova, S.A. Podkopaev // Technical Physics. – 2019. – V.64 (12). – P.1767-1773;
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;
Tyumentsev, V.A. Relation between the synthesis conditions and the fine structure of fiber carbon / V.A. Tyumentsev, A.G. Fazlitdinova// Technical Physics. – 2016. – V.61 (3). – P.380-387;
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;
Fazlitdinova, A.G. Effect of the thermal stabilization temperature on the change in the texture of polyacrylonitrile fiber / A.G. Fazlitdinova, V.A. Tyumentsev // Technical Physics. – 2015. – V.60 (11). – P.1705-1709;

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;

Fazlitdinova, A.G. Phase transformation in the material of a polyacrylonitrile filament during thermomechanical treatment / A.G. Fazlitdinova, V.A. Tyumentsev // Technical Physics. – 2011. – V.56 (12). – P.1768-1774;

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;

Fazlitdinova, A.G. Changes in the fine structure of natural graphite in the process of Mechanical dispersion / A.G. Fazlitdinova, V.A. Tyumentsev // Nanobiotechnology reports. – 2024. – V.19 (1). – Pp. 89-95;

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// Известия 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. Tyumetsev, 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/ Тюменцев В.А., Фазлитдинова А.Г, 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 полиакрилонитрильного 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.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Fitzer, E. PAN based carbon – present state and trend of the technology from the viewpoint of possibilities and limit to influence to control the fiber properties by the process parameter / E. Fitzer // Carbon. 1989. V. 27, № 5. P. 621-645;
2. Mukesh, K.J. Conversion of acrylonitrile – based precursor fibers to carbon fibres / K.J. Mukesh, A.S. Abhiraman // J Mater Sci. 1987. V. 22, № 1. P. 278-300;
3. Rahaman, M.S.A. A review of heat treatment on polyacrylonitrile fiber / M.S.A. Rahaman, A.F. Ismail, A. Mustafa // Polym Degrad Stab. 2007. № 92. P.1421-1432;
4. Sauder, C. Thermomechanical properties of carbon fibres at high temperatures (up to 2000°C) / C. Sauder, J. Lamon, R. Pailier // Compos Sci Tech. 2002. V. 62. P. 499-504;
5. Paris, O. Texture of PAN- and pitch-based carbon fibers / O. Paris, D. Loidl, H. Peterlik // Carbon. 2002, V. 40. P. 551-555;
6. Скрипченко, Г.Б. Структура углеродных волокон / Г.Б. Скрипченко // Химические волокна. 1991. № 3. С. 26-29;
7. Скрипченко, Г.Б. Предпочтительная ориентация в углеродных волокнах / Г.Б. Скрипченко // Химия твердого топлива. 1994. №3. С. 73-82;
8. Серков, А.Т. Перспективы создания современных углеродных волокон и углепластиков / А.Т. Серков // Химические волокна. 1991. № 2, С.60-63;
9. Костиков, В.И. Сверхвысокотемпературные композиционные материалы / В.И. Костиков, А.Н. Варенков – М.: Интермет Инжиниринг, 2003. – 560с.: ил;
10. Костиков, В.И. Композиционные материалы на основе алюминиевых сплавов, армированных углеродными волокнами / В.И. Костиков, А.Н. Варенков – М.: Интермет Инжиниринг, 2000. – 446 с;
11. Грибанов, А.В. Термостойкие волокна и углепластики на их основе / А.В. Грибанов, Ю.Н. Сазанов // Химические волокна. 2007. № 2, С.26-33;

12. Борисова, Н.В. Разработка конструкции электронагревательных устройств на основе углеродных волокон / Н.В. Борисова, О.М. Сладков, А.А. Артеменко // Химические волокна. 2007. № 1, С.36-38;
13. Peebles, L.H. Carbon fibers: formation and structure / L.H. Peebles // Polymer news. 1996. V. 21, № 3. P. 55-57;
14. Goodhew, P.J. A review of the fabrication and properties of carbon fibers / P.J. Goodhew, J. Clarke, J.E Bailey // Mater Sci Engin. 1975. V. 17, №1.P.3-30;
15. Азарова, М.Т. Высокопрочные высокомодульные углеродные волокна / М.Т.Азарова // Химические волокна. 1991. № 3. С. 5-8;
16. Minus, M.L. The processing, properties and structure of carbon fibers / M.L. Minus, S. Kumar // J Miner Met Mater Soc. 2005. V. 57. P. 52-58;
17. Перепелкин, К.Е. Физико-химические основы процессов формирования химических волокон / К.Е. Перепелкин – М.: Химия, 1978. – 320 с;
18. Зазулина, З.А. Основы технологии химических волокон / З.А. Зазулина, Т.В. Дружинина, А.А. Конкин – М.: Химия, 1985. – 303 с;
19. Рязузов, А.Н. Технология производства химических волокон / А.Н. Рязузов, В.А. Груздев, И.П. Бакшеев и др. – М.: Химия, 1980. – 448 с., ил.;
20. Романова, Т.А. Получение полиакрилонитрильной нити формованием в органические ванны / Т.А. Романова, В.А. Медведев, Л.А. Кочорова, В.И. Володин, А.Т. Серков // Химические волокна. 1991. № 3. С. 15-16;
21. Farsani, R. E. Процесс изготовления углеродных волокон на основе коммерческих полиакрилонитрильных волокон мокрого формования / R. Eslami Farsani, A. Shokuhfar, A. Sedghi // Химические волокна. 2006. № 5. С.31–33;
22. Энциклопедия полимеров. Т.2. – М.: Советская энциклопедия. 1972. – 1032 с;
23. Подкопаев, С.А. Совершенствование и стабилизация технологии производства углеродных композиционных материалов: дис... д-ра тех. наук – Челябинск. 2000. 297 с;

24. Кручинин, Н.П. Морфологические и структурные особенности полиакрилонитрильных волокон, сформованных сухо-мокрым способом / Н.П. Кручинин, Т.А. Спирина, В.А. Медведев, А.Т. Серков и др. // Химические волокна. 1991. № 3. С. 3-22;
25. Симамура, С. Углеродные волокна /С. Симамура – М.: Мир,1987– 304с.
26. Фитцер, Э. Углеродные волокна и композиты / Э. Фитцер – М.: Мир, 1988. – 336с;
27. Kulichikhin, V.G. From polyacrylonitrile, its solution, and filaments to carbon fibers I: Phase state and rheology of basic polymers and their solution / V.G. Kulichikhin, S.O. Ilyin, M.V. Mironova, A.K. Berkovich, I.E. Nifant'ev, A.Y. Malkin // Advanced in Polymer Thechnology. 2018. V.37 (4). 21758;
28. Chand, S. Review. Carbon fibers for composites / S. Chand // J Mater Sci. 2000. № 35. P. 1303-1313;
29. Morgan, P. Carbon fibers and their composites / P. Morgan – Taylor & Francis Group, LLC. 2005. – 1131 p;
30. Liu, H. Preparation, Stabilization and Carbonization of a Novel Polyacrylonitrile-Based Carbon Fiber Precursor / H. Liu, S. Zhang, J. Yang, M. Ji, J. Yu, M. Wang, X. Chai, B. Yang, C. Zhu, J. Xu // Polymers. 2019, V.11. N.7. 1150;
31. Вербец, Д.Б. Исследование физико-химических характеристик окисленных ПАН-волокон и их взаимосвязи с прочностью углеродных волокон. / Д.Б. Вербец, В.М. Самойлов, Ю.З. Карасев, Ю.А. Малинина, Л.М. Бучнев // Известия вузов. Серия «Химия и химическая технология». 2014. Т. 57, Вып.5. С.84-89;
32. Skvortsov, I.Y. Fiber spinning of polyacrylonitrile terpolymers containing acrylic acid and alkyl acrylates / I.Y. Skvortsov, M.S. Kuzin, A.F. Vashchenko, R.V. Toms and et al/ Fibers. 2023. V. 11(65). P.1-16;
33. Skvortsov, I.Y. Influence of alkyl acrylate nature on rheological properties of polyacrylonitrile terpolymers solution, spinnability and mechanical characteristics

- of fiber. / I.Y Skvortsov, N.M. Maksimov, M.S. Kuzin, R.V. Toms et al // *Materials*. 2023. T.16 (1). 107;
34. Skvortsov, I.Y. Effect of the comonomers addition sequence in the synthesis of an acrylonitrile terpolymer on the solution rheology and fiber properties. / I. Y. Skvortsov, L.A. Varfolomeeva, M.S. Kuzin, A.F. Vashchenko et al // *Mendeleev Communications*. 2022. V.32. P.652-654;
35. Maksimov, N.M. Novel potential precursor of carbon fiber based on copolymers of acrylonitrile, acrylamide, and alkyl acrylates / N.M. Maksimov, R.V. Toms, M.S. Balashov, A.Y. Gerval'd and et al // *Polymer Science, Series B*. 2022. P.1-18;
36. Ribeiro, R. F. Thermal Stabilization study of polyacrylonitrile fiber obtained by extrusion. / R. F. Ribeiro, L. C. Pardini, N. P. Alves, C. A. R. Brito Júnior // *Polímeros*. 2015. V.25(6). P.523-530;
37. Alcalá-Sánchez, D. Analysis of Terpolymerization Systems for the Development of Carbon Fiber Precursors of PAN / D. Alcalá-Sánchez, J.C. Tapiá-Picazo, A. Bonilla-Petriciolet, G. Luna-Bárcenas, J. M. López-Romero, A. Álvarez-Castillo // *International Journal of Polymer Science*. 2020. Article ID 8029516, 13 pages;
38. Mathur, R.B. A new approach to thermal stabilization of PAN fibers / R.B. Mathur, O.P. Bahl, J. Mittal // *Carbon*. 1992. V. 30, № 4. P. 657-663;
39. Скрипченко, Г.Б. Стадия окислительной термостабилизации в формировании структуры углеродных волокон на основе полиакрилонитрила / Г.Б. Скрипченко // *Химия твердого топлива*. 1994. № 4-5. С. 148-153;
40. Warner, S.B. Oxidative stabilization of acrylic fibres. Part 2. Stabilization dynamics / S.B. Warner, D.R. Uhlmann, L.H. Peebles // *J Mater Sci*. 1979. V. 14. P. 565-572;
41. Фиалков, А.С. Углеграфитовые материалы / А.С. Фиалков – М.: Энергия, 1979. – 320 с;
42. Dalton, S. Thermal stabilization of polyacrylonitrile fibers / S. Dalton, F. Heatley, P. M. Budd // *Polymer*. 1999. № 40. P. 5531-5543;

43. Gupta, A. New aspects in the oxidative stabilization of PAN-based carbon fibers: II / A. Gupta, I.R. Harrison // Carbon. 1997. V. 35, № 6. P. 809-818;
44. Fitzer, E. The influence of oxygen on the chemical reactions during stabilization of PAN as carbon fiber precursor / E. Fitzer, D.J. Muller // Carbon. 1975. V. 13, № 1. P. 63-69;
45. Lv, M.Y. Study on the chemical structure and skin-core structure of polyacrylonitrile-based fibers during stabilization / M.Y. Lv, H.Y. Ge, J. Chen // J Polym Res. 2009. V. 16. P. 513-517;
46. Shimada, I. FT-IR study of the stabilization reaction of polyacrylonitrile in the production of carbon fibers / I. Shimada, T. Takahagi, K. Morita, A. Ishitani // J Polym Sci. 1986. V. 24. P. 1989-1995;
47. Takaku, A. Volume contraction and its significance in structural formation during the thermal stabilization of acrylic fibers / A. Takaku, J. Shimizu // J Appl Polym Sci. 1984. № 29. P. 1319-1326;
48. Yu, M. Combined effect of processing parameters on thermal stabilization of PAN fibers / M. Yu, C. Wang, Y. Bai, Y. Wang, Q. Wang, H. Liu // Polym Bullet. 2006. № 57. P. 525-533;
49. Mathur, R. B. Structure of thermally stabilized PAN fibers / R. B. Mathur, O.P. Bahl, J. Mittal, K.C. Nagpal // Carbon. 1991. P. 1059-1061;
50. He, D.X. Microstructural evolution during thermal stabilization of PAN fibers / D.X. He, C.G. Wang, Y.J. Bai, N. Lun, B. Zhu, Y.X. Wang // J Mater Sci. 2007. V. 42, № 17. P. 7402-7407;
51. Khayyama, H. PAN precursor fabrication, applications and thermal stabilization process in carbon fiber production: Experimental and mathematical modeling // H. Khayyama, R. N. Jazar, S. Nunna , G. Golkarnarenji, K. Badii, S. M. Fakhrhoseini, S. Kumar, M. Naebe // Progress in Materials Science. 2020. V.107. Article number 100575;
52. Скрипченко, Г.Б. Формирование структуры углеродных волокон на основе полиакрилонитрила на стадии карбонизации и высокотемпературной

- обработки / Г.Б. Скрипченко // Химия твердого топлива. 1994. № 4-5. С. 154-158;
53. Jing, M. Chemical structure evolution and mechanism during pre-carbonization of PAN-based stabilized fiber in the temperature range of 350-600°C / M. Jing, Ch. Wang, Q. Wang, Y. Bai, B. Zhu. // Polym Degrad Stab. 2007. V. 92. P. 1737-1742;
54. Ji, M. Structural evolution of polyacrylonitrile precursor fibers during preoxidation and carbonization / M. Ji, Ch. Wang, Y. Bai, M. Yu, Y. Wang // Polym Bullet. 2007. V. 59. P.527-536;
55. Bell, J.P. Changes in the structure of wet-spun acrylic fibers during Processing / J.P. Bell, J.H. Dumbleton // Text Res J. 1971. V. 41. P. 196-203;
56. Фиалков, А.С. Углерод. Межслоевые соединения и композиты на его основе / А.С. Фиалков – М.: Аспект пресс, 1997. – 718 с;
57. Варшавский, В.Я. Углеродные волокна / В.Я. Варшавский – М.: Мир, 2005. – 500 с;
58. Ji, M. Comparison of tensile fracture morphologies among various polyacrylonitrile-based carbon fibers / M. Ji, Ch. Wang, Y. Bai, M. Yu, Y. Wang // Polym Bullet. 2007. V. 59. P. 381-390;
59. Вербец, Д.Б. Влияние температуры обработки в диапазоне от 900 до 3200°C на прочность и модуль упругости углеродных волокон на основе полиакрилонитрильных нитей. / Д.Б. Вербец, Л.М. Бучнев, З.В. Эйсмонт, Д.В. Сергеев, В.М. Самойлов // Известия высших учебных заведений. Серия «Химия и химическая технология». 2014. Т.57, Вып.5. С.43-48;
60. Trinquecoste, M. High temperature thermal and mechanical properties of high tensile carbon single filaments / M. Trinquecoste, J.L. Carlier, A. Derre, P. Delhaes, P. Chadeyron // Carbon. 1996. V. 34, №. 7. P. 923-929;
61. Wang, S. Influence of heat treatment on physical-chemical properties of PAN-based carbon fibers / S. Wang, Z. Chen, W. Ma, Q. Ma // Ceram Internat. 2006. V. 32. P. 291-295;

62. Ko, T.H. The characterization of PAN-based carbon fibers developed by two-stage continuous carbonization / T.H. Ko, T.C. Day, J.A. Perng // Carbon. 1993. V. 31, №. 5. P. 765-771;
63. Wanghi, Z. Evolution of structure and properties of PAN precursors during their conversion to carbon fibers / Z. Wanghi, L. Jie, W. Gang // Carbon. 2003. V. 41. P. 2805-2812;
64. Fitzer, E. Optimization of stabilization and carbonization treatment of PAN fibers and structural characterization of the resulting carbon fibers / E. Fitzer, W. Frohs, M. Heine // Carbon. 1986. V. 24, № 4. P. 387-395;
65. Mittal, J. IR studies of PAN fibers thermally stabilized at elevated temperatures / J. Mittal, O.P. Bahl, R.B. Mathur, N.K. Sandle. // Carbon. 1994. V. 32, № 6. P. 1133-1136;
66. Qin, X. Structure and property of electrospinning PAN nanofibers by different preoxidation temperature / X. Qin // J Therm Anal Calorim. 2009. V. 99. P. 571-575;
67. Кошелев, И. В. Механизм термических превращений полиакрилонитрильных волокон при окислении / И. В. Кошелев, В.Н. Соколовский, Л.А. Которленко, Е.П. Плыгань, В.П. Сергеев // Химические волокна. 1993. № 5. С. 8-11;
68. Farsani, R.E. FT-IR study of stabilized PAN fibers for fabrication of carbon fibers / R.E. Farsani, S. Raissi, A. Shokuhfar, A. Sedghi // World Academy of Science, Engineering and Technology. 2009. V. 50. P. 430-433;
69. Тараканова, И.В. Структурные изменения при термостабилизации полиакрилонитрильного волокна / И.В. Тараканова, В.М. Бондаренко, М.Т. Азарова // Химические волокна. 1995. № 1. С.17-19;
70. Jing, M. Effect of temperatures in the rearmost stabilization zone on structure and properties of PAN – based oxidized fibers / M. Jing, C. Wang, Y. Bai, B. Zhu, Y. Wang // Polym Bullet. 2007. № 58. P. 541-551;

71. Bahl, D.P. Modification of polyacrylonitrile fibers to make them suitable for conversion into high performance carbon fibers / D.P. Bahl, R.B. Mathur, T.L. Dhani // Mater Sci Engin. 1985. V. 73. P. 105-112;
72. Wang, G. Accelerating the stabilization of polyacrylonitrile fibers by nitrogen pretreatment / G. Wang, C. Lu, T. Sun, Y. Li // Journal of Applied Polymer Science. 2022. V.139, Issue 19. 52129;
73. Dang, W. Structural Transformation of Polyacrylonitrile (PAN) fibers during Rapid Thermal Pretreatment in Nitrogen Atmosphere / W. Dang, J. Liu, X. Wang, K. Yan, A. Zhang, J. Yang, L. Chen, J. Liang // Polymers. 2020, V.12. N.63;
74. Sha, Y. Formation Mechanism of Skin-Core Chemical Structure within Stabilized Polyacrylonitrile Monofilaments / Y. Sha, W. Liu, Y. Li, W. Cao // Nanoscale Research Letters. 2019. V. 14:93;
75. Bukharkina, T.V. Modification of accelerated thermal stabilization of polyacrylonitrile fibers by creating an oxygen concentration gradient in the production of carbon fiber // T.V. Bukharkina, S.V. Verzhichinskaya, E.A. Trofimenko // Fine Chemical Technologies. 2023. V.18. N.3. P.243253;
76. Савченко, Г.И. Радикальный механизм термических превращений полиакрилонитрила / Г.И. Савченко, В.М. Бондаренко, М.Т. Азарова // Химические волокна. 1994. № 6. С. 23-25;
77. Warner, S.B. Oxidative stabilization of acrylic fibers: Part 1. Oxygen uptake and general model / S.B. Warner, L.H. Peebles, D.R. Uhlmann. // J Mater Sci. 1979. V. 14. P. 556-564;
78. Wang, Y. Evaluation of the Fluidized preoxidation for Producing High behavior PAN based carbon fiber / Y. Wang, C. Wang, M. Ji, X. Gao, M. Jing // Polym Bullet. 2007. № 59. P. 555-566;
79. Mathur, R.B. Shrinkage behaviour of modified PAN precursors – its influence on the properties of resulting carbon fibre / R.B. Mathur, T.L. Dhani, O.P. Bahl // Polym Degrad Stab. 1986. V. 14. P. 179-187;

80. Yu, M. SEM and OM Study on the Microstructure of Oxidative Stabilized Polyacrylonitrile Fibers / M. Yu, C. Wang, Y. Bai, M.X. Ji, Y. Xu // Polym Bullet. 2007. № 58. P. 933-940;
81. Soulis, S. Impact of Alternative Stabilization Strategies for the Production of PAN-Based Carbon Fibers with High Performance / S. Soulis, G. Konstantopoulos, E. P. Koumoulos, C.A. Charitidis // Fibers. 2020. V.8. N. 33;
82. Park, S. Comprehensive stabilization mechanism of electron-beam irradiated polyacrylonitrile fibers to shorten the conventional thermal treatment / S. Park, S. H. Yoo, H. R. Kang, S. M. Jo, H. Joh, S. Lee // Scientific Reports. 2016. V.6, Article number: 27330;
83. Konstantopoulos, G. Introduction of a Methodology to Enhance the Stabilization Process of PAN Fibers by Modeling and Advanced Characterization / G. Konstantopoulos, S. Soulis, D. Dragatogiannis, C. Charitidis // Materials (Basel). 2020. V.13. N.12. P. 2749;
84. Sunil, S. Oxidative Stabilization Studies on Pretreated Polyacrylonitrile Precursor Fiber Suitable For Carbon Fiber Production / S. Sunil, J. K. Abhilas, A. Kumar, H. K. Shukla // AIP Conf. Proc. 2019. V.2166, 020018;
85. Podkopaev, S.A. The effect of thermal treatment mode on micro- and macrostructure of carbon fibers / S.A. Podkopaev, V.A. Tyumentsev, S.S. Yagafarov, S.I. Saunina, A.T. Kaverov // Moscow international Composites Conference. 1990. P. 176-180;
86. Manocha, L.M. Length changes in PAN fibers during their pyrolysis to carbon fibers / L.M. Manocha, O.P. Bahl, G.C. Jain // Die Angewandte Makromolekulare Chemie. 1978. № 67. P. 11-29;
87. Кочетков, В.В. Некоторые причины возникновения неустойчивости термических и термомеханических свойств полиакрилонитрильных волокон / В.В. Кочетков, Н.А. Шепелева, Т.К. Михайлова, Л.М. Ганчук и др. // Химические волокна. 1991. № 3. С.25-26;

88. Warner, S.B. Oxidative stabilization of acrylic fibers: Part 4 Moisture sensitivity / S.B. Warner, L.H. Peebles, D.R. Uhlmann // *J Mater Sci.* 1979. V. 14. P. 2764-2765;
89. Wu, G. Effect of moisture on stabilization of polyacrylonitrile fibers / G. Wu, C. Lu, R. Zhang, X. Wu, F. Ren, K. Li, F. He, L. Ling // *J Mater Sci.* 2004. V. 39. P. 2959-2960;
90. Laffont, L. An EELS study of the structural and chemical transformation of PAN polymer to solid carbon / L. Laffont, M. Monthieux, V. Serin, R.B. Mathur, C. Guimon, M.F. Guimon // *Carbon.* 2004. V. 42. P. 2485-2494;
91. Hou, Y. A new method for the kinetic study of cyclization reaction during stabilization of polyacrylonitrile / Y. Hou, T. Sun, H. Wang, D. Wu // *J Mater Sci.* 2008. V. 43. P. 4910-4914;
92. Wu, G. Comparative investigation on the thermal degradation and stabilization of carbon fiber precursors / G. Wu, C. Lu, L. Ling, Y. Lu // *Polym Bullet.* 2009. V. 62. P. 667-678;
93. Kalashnik, A.T. The role of different factors in creation of the structure of stabilized acrylic fibers / A.T. Kalashnik // *Fibre chemistry.* 2002. V. 34, № 1. P. 10-17;
94. Takaku, A. Tensile properties of carbon fibers from acrylic fibers stabilized under isothermal conditions / A. Takaku, T. Hashimoto, T. Miyoshi // *J Appl Polym Sci.* 1985. V. 30. N. 4. P. 1565-1571;
95. Балахонов, Ю.А. Особенности процессов производства углеродных волокон из многофиламентных полиакрилонитрильных жгутов: автор. дис...канд.тех.наук – Москва. 1994. 20 с;
96. Olive, G. Molecular interactions and macroscopic properties of polyacrylonitrile and model substances / G. Olive, S. Olive // *Adv Polym Sci.* 1979. V. 32. P. 123-152;
97. Warner, S.B. Oxidative stabilization of acrylic fibres. Part3. Morphology of polyacrylonitrile / S.B. Warner, D.R. Uhlmann, L.H. Peebles // *J Mater Sci.* 1979. V. 14. P. 1893-1900;

98. Wang, Q. Microstructure of fibrils separates from polyacrylonitrile fibers by ultrasonic etching / Q. Wang, C. Wang, M. Yu, J. Yu, X. Hu, B. Zhu // *Science China, Technological Sciences*. 2010. V. 53. P. 1489-1494;
99. Gupta, A.K. Effect of heat treatment on the structure and mechanical properties of polyacrylonitrile fibers / A.K. Gupta, A.K. Maiti // *J Appl Polym Sci*. 1982. V. 27. P. 2409-2414;
100. Sanchez-Soto, P.J. Thermal study of the effect of several solvents on polymerization of acrylonitrile and their subsequent pyrolysis / P.J. Sanchez-Soto, M.A. Aviles, J.C. del Rio, J.M. Gines, J. Pascual, J.L. Perez-Rodriguez // *J Anal Appl Pyrol*. 2001. V. 58-59. P. 155-172;
101. Anghelina, F.V. Structural analysis of PAN fiber by X-ray diffraction // F.V. Anghelina, I.V. Popescu, A. Gaba, I. N. Popescu, V.Despa, D. Ungureanu// *Journal of Science and Arts*. 2010. V. 1 (12). P.89-94;
102. Fazlitdinova, A.G. Changes of polyacrylonitrile fiber fine structure during thermal stabilization / A.G. Fazlitdinova, V.A. Tyumentsev, S.A. Podkopayev, G.P. Shveikin // *J Mater Sci*. 2010. V.45, P. 3998-4005;
103. Yu, M. Influence of Precursor Properties on the Thermal Stabilization of Polyacrylonitrile Fibers / M. Yu, C. Wang, Y. Bai, Y. Wang, Y. Xu // *Polym Bullet*. 2006. № 57. P. 757-763;
104. Тюменцев, В.А. Влияние структуры исходной ПАН нити на структуру и свойства углеродного волокна / В.А. Тюменцев, А.А. Свиридов, С.А. Подкопаев, И.А. Ягафаров // *Российский химический журнал*. 2006, Т. 1, № 1, С. 79-82;
105. Тюменцев, В.А. Высокотемпературные in situ исследования изменения структуры ПАН-волокна в процессе термостабилизации / В.А. Тюменцев, С.А. Подкопаев, А.А. Свиридов, А.В. Перминов // *Тезисы 6-ой международной конференции «Рост монокристаллов и тепломассоперенос»*. Обнинск. 2005. С. 279-286;

106. Bai, Y.J. HRTEM microstructure of PAN precursor fibers / Y.J. Bai, C.G. Wang, N. Lun, Y.X. Wang, M.J. Yu, B. Zhu. // Carbon. 2006. № 44. P. 1773-1778;
107. Lee, S. Structural Evolution of Polyacrylonitrile Fibers in Stabilization and Carbonization / S. Lee, J. Kim, B. K, J. Kim, H. Joh // Advances in Chemical Engineering and Science. 2012. V. 2. P. 275-282;
108. Sabantina, L. Morphological study of stabilization and carbonization of polyacrylonitrile/TiO₂ nanofiber mats / L. Sabantina, R. Böttjer, D. Wehlage, T. Grothe, M. Klöcker, F.J. García-Mateos, J. Rodríguez-Mirasol, T. Cordero, A. Ehrmann // Journal of Engineered Fibers and Fabrics. 2019. V.14. P.1-8;
109. Плешаков, В.Ф. Фазовый состав полиакрилонитрильных волокон / В.Ф.Плешаков, Н.А.Кузнецова, С.А. Ланцова // Химия твердого топлива. 1992. № 1. С.131-136;
110. Kulichikhin, V.G. From polyacrylonitrile, its solution, and filaments to carbon fibers II: Phase state and rheology of basic polymers and their solution / V.G. Kulichikhin, S.O. Ilyin, M.V. Mironova, A.K. Berkovich, I.E. Nifant'ev, A.Y. Malkin // Advanced in Polymer Thechnology. 2018. V.37 (4). 21761;
111. Tsai, J. Comparison of batch and continuous oxidation processes for producing carbon fibre based on PAN fibre / J.Tsai // J Mater Sci. 1997. V. 16. P. 361-362;
112. Thunemann, A.F. Microvoids in polyacrylonitrile fibers: a small-angle X-ray scattering study / A.F. Thunemann, W. Ruland // Macromolecules. 2000. V. 33. P. 1848-1852;
113. Тараканов, Б.М. Анализ структуры и вязкоупругих свойств технических полиакрилонитрильных жгутов / Б.М. Тараканов, Е.С. Громова, А.М. Сталевич, М.Т. Азарова, Н.А. Шепелева, Л.М. Ганчук // Химические волокна. 1991. № 3. С. 22-23;
114. Добровольская, И.П. Пиролиз ориентированных полимеров. Структура и свойства углеродных волокон: автор. дис...докт.физ.-мат.наук – С.-Петербург. 2006. 44 с;

115. Ge, H. Texture and properties of acrylonitrile-ammonium itaconate copolymer precursor fibers and carbon fibers / H. Ge, J. Liu, J. Chen, C. Wang // *J Polym Res*. 2007. V. 14. P. 91-97;
116. Frank, E.2 - High-performance PAN-based carbon fibers and their performance requirements/E. Frank, D. Ingildeev, M.R. Buchmeiser // *Structure and Properties of High-Performance Fibers*. 2017, P. 7-30;
117. Hassan, M.F. Recent trends in activated carbon fibers production from various precursors and applications-A comparative review/M. F. Hassan, M.A. Sabri, H. Fazal, A. Hafeez, N. Shezad, M. Hussain // *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*. 2020. V. 145, Article Number 104715;
118. Yu, J. Evolution of electrical properties and microstructure of polyacrylonitrile-based carbon fibers during carbonization / J. Yu, Y. Liu, X. Hua, W. Du, C. Ning, Y. Ao, L. Shang // *Carbon Letters*. 2022. V. 32, P. 1771-1779;
119. Zhua, C.Z. 2D saxs/waxd analysis of PAN carbon fiber microstructure in organic/inorganic transformation. / C.Z. Zhua, X.L. Yua, X.F. Liua, Y.Z. Maoc, R.G. Liua, N. Zhaoa, X.L. Zhanga, J. Xua// *Chinese Journal of Polymer Science*. 2013. V. 31, N. 5, P. 823-832;
120. Wen, Y. HRTEM nanostructural evolution of onion-like spheres in polyacrylonitrile fibers during stabilization and carbonization / Y.Wen, H.Li, G.Peng, Y.Yang, L.Liu // *Materials Science-Poland*. 2010. V. 28, N. 2. P. 479-490;
121. Wang, B. Evolution of Aggregation Structure of Polyacrylonitrile Fibers in the Cyclization Reaction /B.Wang, S. Xiao, W. Cao, X. Shi, L. Xu // *Journal of Applied Polymer Science*. 2012. V. 124. P. 3413-3418;
122. Karacan, I. The role of thermal stabilization on the structure and mechanical properties of polyacrylonitrile precursor fibers / I. Karacan, G. Erdoğan // *Fibers and Polymers*. 2012. V. 13. P.855-863;
123. Li, W.W. Effects of ultra-high temperature treatment on the microstructure of carbon fibers / W.W. Li, H.L. Kang, J. Xu, R.G. Liu // *Chinese Journal of Polymer Science*. 2017.V. 35. P. 764-772;

124. Oya, N. Longitudinal compressive behavior and microstructure of PAN-based carbon fibres /N. Oya, D.J. Johnson // Carbon. 2001. Vol. 39. P. 635-645;
125. Ozbek, S. Strain-induced density changes in PAN-based carbon fibres /S. Ozbek, D.H. Isaac// Carbon. 2000. V. 38. P. 2007-2016;
126. 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;
127. Li, D. Effect of microstructure on the modulus of PAN-based carbon fibers during high temperature treatment and hot stretching graphitization / D. Li, H. Wang, X. Wang // J Mat Sci. 2007. V. 42. P. 4642-4649;
128. Kim, M. Strengthened PAN-based carbon fibers obtained by slow heating rate carbonization /M. Kim, D. Jang, S.Tejima, R. Cruz-Silva, H. Joh, H.C.I Kim, S. Lee, M. Endo // Scientific Reports. 2016. V. 6(1):22988;
129. Cao, J. Properties and Structure of In Situ Transformed PAN-Based Carbon Fibers /J. Cao, W. Zhao, S. Gao // Materials. 2018, V.11: 1017;
130. Xiao, H. Effect of Structure on the Mechanical Properties of PAN-Based Carbon Fibers during Graphitization /H. Xiao, Y. G. Lu, X. Y. Qin, Y. Wen // Materials Science Forum. 2011. V. 686. P. 770-777;
131. Sha, Y. Laser induced graphitization of PAN-based carbon fibers/Y.Sha, W. Yang, S. Li, L. Yao, H. Li, L. Cheng, H. Yan, W. Cao, J. Tan //RSC Advances. 2018. V.8. P. 11543-11550;
132. Xiao, H. The effect of heat treatment temperature and time on the microstructure and mechanical properties of PAN-based carbon fibers /H. Xiao, Y. Lu, W. Zhao, X. Qin. // J Mater Sci. 2014. V.49: P.94-804;
133. Folomeshkin, M.S. X-ray diffraction analysis and electron microscopy of the carbon fiber structure. / M.S. Folomeshkin, Y.V. Pisarevsky, P.A. Prosekov, Y.A. Volkovsky, A.S. Kumskov and et al.// Crystallography reports. 2019. V.64 (1). P. 1-5;
134. Lin, Y.H. Physicomechanical characteristics of carbon fiber reinforced polymer composite using X-ray diffraction, Atomic force and electron

- microscopies. / Y.H. Lin, P. Karin, P. Larpsuriyakul, N. Ohtake // International Journal of automotive technology. 2022. V. 23 (5). P.1349-1363;
135. Ye, C. The microstructures and mechanical properties of ultra-high-strength PAN-based carbon fibers during graphitization under a constant stretching / C. Ye, H. Wu, D. Huang, B. Li, K. Shen, J. Yang, J. Liu, X. Li // Carbon Letters. 2019. V.29. P.497-504;
136. Lu, J. Microstructure and properties of polyacrylonitrile based carbon fibers / J. Lu, W. Li, H. Kang, L. Feng, J. Xu, R. Liu // Polymer Testing. 2020.V.81: 106267;
137. Zhong, Y. Analysis of the tensile moduli affected by microstructures among seven types of carbon fibers / Y. Zhong, W.Bian // Composites Part B. 2017.V.110: 178e184;
138. Hao, J.J. A comparative analysis of polyacrylonitrile-based carbon fibers: (II) Relationship between the microstructures and properties/ J.J. Hao, C.X. Lu, D.H Li // New carbon materials. 2020. V. 35(6). P.802-809;
139. Fialkov, A.S. Effect of boron on the development of the structure of high-modulus carbon fibers /A. S. Fialkov, V. A. Mikhailova, N. V. Polyakova, E. D. Gurvits, N. V. Bondarenko, T. N. Shashkova, N. A. Savost'yanova // Polymer Mechanics. 1977.V. 13. P. 455-458;
140. Wen, Y. Preparation of polyacrylonitrile high modulus carbon fibers by catalytic graphitization using boron / Y. Wen, Y. G. Lu, X. Y. Qin, H. Xiao // Materials Science Forum. 2011. V. 686. 778-783;
141. Wen, Y. Further investigation on boric acid catalytic graphitization of polyacrylonitrile carbon fibers; Mechanism and mechanical properties /Y. Wen, Y. Lu, H. Xiao, X. Qin// Materials and Design. 2012.V.36. 728-734;
142. Шулепов, С.В. Физика углеродных материалов / С.В. Шулепов – Челябинск: Металлургия, 1990. 335 с.;
143. Шипков, Н.Н. Рекристаллизованный графит /Н.Н. Шипков, В.И. Костиков, Е.И. Непрошин, А.В. Демин – М.: Металлургия, 1979. 183 с.;

144. Hu, W. Microporous Carbon Materials by Hydrogen Treatment: The Balance of Porosity and Graphitization upon the Capacitive Performance / W. Hu, X. N. Sun, D. Xu, Z. Xiao, X. Y. Chen// *Industrial and Engineering Chemistry Research*. 2017. V.56 (25). P.7253-7259;
145. Скляр, М.Г. Физико-химические основы спекания углей / М.Г.Скляр//М.: Металлургия, 1984. 201 с.;
146. Wang, L. Catalytic graphitization of coke and electrochemical performances of coke-based graphite / L. Wang, C. Du, Z. Li, Y. Han, N. Feng, J. Yang // *Journal of Alloys and Compounds*. 2023. V. 960: 170949;
147. Веселовский, В.С. Технология искусственного графита / В.С. Веселовский – М.-Л., 1940. 161 с.;
148. Franklin, R.E. The interpretation of diffuse X-ray diagrams of carbon / R.E. Franklin // *Acta Crystallographica*. 1950. V.3. P107-110;
149. Franklin, R.E. The structure of graphitic carbon / R.E. Franklin // *Acta Crystallographica*. 1951. V.4. P.253-261;
150. Franklin, R.E. Crystallite growth in graphitizing and nongraphitizing carbon/ R.E. Franklin // *Proceedings of the Royal Society*, 1951. V.A 209, N.1097. P.196-218;
151. Касаточкин, В.И. Переходные формы углерода. Структурная химия углерода и углей /В. И. Касаточкин // Сб.научн.тр.М.: Наука, 1969. С.7-16;
152. Касаточкин, В.И. Электрические свойства и структура переходных форм углерода / В.И. Касаточкин, А.Т. Каверов// Доклады АН СССР, 1958. Т.120, №5. С.1007-1014;
153. Касаточкин, В.И. Кинетика и механизм гомогенной графитации углерода / В.И. Касаточкин, А.Т. Каверов //Докл. АН СССР. 1957. Т. 117 (5). С.-837-840;
154. Крылов, В.Н. О механизме процесса электрографитирования углей, электродов и электроугольных изделий / В. Н. Крылов // ЖПХ. 1956. Т.29, №2. С.210-217;

155. Farbos, B. Nanoscale structure and texture of highly anisotropic pyrocarbons revisited with transmission electron microscopy, image processing, neutron diffraction and atomistic modeling/ B. Farbos, P.Weisbecker, H. E. Fischer, J.P.D. Costa, L. Maëva, G. Chollon, C. Germain, G.L. Vignoles, J.M. Leyssale // Carbon. 2014. V. 80(1). P.472-489;
156. Виргельев, Ю.С. Стадии процесса графитации углеродных материалов / Ю.С. Виргельев, Т.К. Пекальн// Известия АН СССР. Неорган. материалы. 1976.Т.12, № 10. С.1791-1795;
157. Noda, T. Heat treatment of carbon under high pressure / T. Noda, H. Kato // Carbon.1965.V.3, N.3.P.289-297;
158. Бакман, А.С. Влияние нагрева на структуру неграфитирующихся углеродных материалов при различных высоких давлениях. Структура и свойства углеродных материалов /А.С.Бакман, В.Г.Нагорный, Н.Н.Шипковидр. // Сб. научн.тр. М.: Металлургия. 1984.С.22-26;
159. Нагорный, В.Г. Некоторые типы дефектов структуры и процесс графитации углерода. Конструкционные материалы на основе углерода. / В.Г. Нагорный // Сб. Научн.тр.М.: Металлургия. 1980. №5. С.32-46;
160. Гагарин, С.Г. Влияние петрографического состава низкометаморфизованных углей на их химико-технологические свойства и коксуюемость шихт с их участием / С.Г. Гагарин, Н.Н. Уланов // Химия твердого тела. 1993. №6. С.66-74;
161. Kawano, Y. Suppression of puffing during the graphitization of pitch needle coke by boric acid / Y. Kawano, T. Fukuda, T. Kawarada, I. Mochida, Y. Korai // Carbon. 1999. 37(4). P. 555-560;
162. Кокурин, А.Д. О графитации антрацитов / А.Д.Кокурин, А.Б.Бухер, Э.В.Горбатенко, Э.Я. Соловейчик // Журнал прикладной химии. 1981. Т.44, №.3, С.665-670;
163. Тюменцев, В.А. Закономерности перехода низко- и высокометаморфизованного антрацита в графит / В.А. Тюменцев, Е.А.

- Беленков, А.А. Фотиев, С.И. Саунина, С.А. Подкопаев// Журнал прикладной химии. 1997. Т.70, №1. С.21-24;
164. Тюменцев, В.А. Влияние серы на кристаллизацию углерода / В.А. Тюменцев, С.И. Саунина, Н.М. Пережогина, Б.Ш. Мордухович, А.И. Шейнкман // Химия твердого тела.1989. №5, С.140-143;
165. Tyumentsev, V.A. The effects of Sulphur and other impurities on carbon-graphite transition / V.A.Tyumentsev, E.A.Belenkov, G.P.Shveikon, S.A.Podkopaev// Carbon. 1998. V.36,N.7/8. P.845-853;
166. Fitzer, E. Evidence of catalytic effect of sulphur on graphitization between 1400 and 2000°C / E. Fitzer, S.Weisenburger. // Carbon. 1976. V. 14(4). P.195-198;
167. Sugimoto, J. The effect of sulfur evolution on the properties of high-temperature carbons - II. The addition of Fe₂O₃/ J .Sugimoto, F.J.Derbyshire, A.W. Scaroni,// Carbon. 1985. V. 23 (4). P. 417-421;
168. Feret, F.R. Determination of the crystallinity of calcined and graphitic cokes by X-ray diffraction / F. R. Feret // Analyst. 1998. V. 123. P.595-600;
169. Kumar, P. A Review on Wear and Friction Performance of Carbon-Carbon Composites at High Temperature /P. Kumar, V. K. Srivastava // International Journal of Applied Ceramic Technology. 2016. V.13(4). P. 702-710;
170. Wang, M.L. The relationship between the mechanical properties and microstructures of carbon fibers / M. L. Wang, W.F. Bian // New Carbon Materials. 2020. V. 35(1). P. 42-49;
171. Gubernat, M. Study of the Carbonization and Graphitization of Coal Tar Pitch Modified with SiC Nanoparticles / M. Gubernat, T. Lis, J. Tomala, J. Kawala, A. Fraczek-Szczypta, S. Blazewicz// Hindawi Journal of Nanomaterials. 2017. V. 2017. Article ID 6578928 6 pages;
172. Zhang, Z. The New Method of XRD Measurement of the Degree of Disorder for Anode Coke Material / Z. Zhang, Q. Wang // Crystals. 2017. V. 7(1):5;
173. Barnakov, Cn.N. XRD Characterization of the Structure of Graphites and Carbon Materials Obtained by the Low-Temperature Graphitization of Coal Tar

- Pitch / Ch.N. Barnakov, G.P. Khokhlova, A.N. Popova, S.A. Sozinov, Z.R. Ismagilov // Eurasian Chemico-Technological Journal. 2015. V.17. P. 87-93;
174. Zhao, J. Structural evolution in the graphitization process of activated carbon by high-pressure sintering /J. Zhao, L. Yang, F. Li, R. Yu, C. Jin// Carbon. V.47 (3). P.744-751;
175. Li, J. Differential graphitization of organic matter in coal: Some new understanding from reflectance evolution of meta-anthracite macerals / J. Li, Y. Qin, Y. Chen, Q. Luo, R. Deng, S. Guo, N. Zhong, Q. Chen // International Journal of Coal Geology. 2021. V.240. 103747;
176. Franklin, R.E. Homogeneous and heterogeneous graphitization of carbon/ R.E. Franklin. // Nature. 1956. V.4. N.4501. P.239;
177. Beyssac, O. Graphitization in a high-pressure, low-temperature metamorphic gradient:a Raman microspectroscopy and HRTEM study / O. Beyssac, J.Rouzaud, B. Goffe, F. Brunet, C. Chopin. // Contrib Mineral Petrol. 2002. V.143. P.19-31;
178. Samoilov, V. M. Effective heat treatment temperature of carbon materials in high temperature furnaces: determination by the parameters of Raman spectroscopy of witness samples / V. M. Samoilov, A. V. Nakhodnova, M. A. Osmova, D. B. Verbets, A. N. Bubnenkov, N. N. Stepanyova, A. R. Gareev, M. A. Fateeva, D. V. Shilo, N. E. Ovsyannikov // Inorganic materials: applies research. 2021. V.12. N 5. P.1416-1427;
179. Kawamura, K. Graphitization of pitch coke: changes in mean interlayer spacing, strain and weight/ K. Kawamura, R.H. Bragg //Carbon. 1986. V.24, N.3. P.301-309;
180. Zhu, H.B. Pore structure evolution during the coke graphitization process in a blast furnace / H.B. Zhu, W.L. Zhan, Z.J. He, Y.C. Yu, Q.H. Pang, J.H. Zhang // International Journal of Minerals, Metallurgy and Materials. 2020. V.27(9). P. 1226-1233;
181. Сюняев, З.И. Производство, облагораживание и применение нефтяного кокса /З. И. Сюняев// М.: Химия,1973– 295с

182. Legin-Kolar, M. Changes in structural parameters of different cokes during heat treatment to 2400°C / M. Legin-Kolar, Aa. Radenovic, D. Ugarkovic // Fuel. 1999. V. 78 (130). P. 1599-1605
183. Xing, X. Changes in pore structure of metallurgical cokes under blast furnace conditions / X. Xing, H. Rogers, G. Zhang, K. Hockings, P. Zulli, O. Ostrovski // Energy Fuels. 2016. V. 30 (1). P. 161-170
184. Barnakov, Ch. N. X-ray diffraction technique: Structure determination of carbonaceous materials (review) / Ch. N. Barnakov, G.P. Khohlova, A.N. Popova, S.A. Sozinov, Z.R. Ismagilov // Химия в интересах устойчивого развития. 2016. Т.24. С.569-576;
185. Popova, A. N. Crystallographic analysis of graphite by X-Ray diffraction / A. N. Popova. // Coke and Chemistry. 2017. V. 60, P. 361-365;
186. Lachter, J. Interstitials in graphite and disordered carbons / J. Lachter, R.H. Bragg // Phys. Rev. B. 1986. Vol. 33. N. 12. P. 8903-8905;
187. Samoilov, V.M. Influence of Graphitization Conditions at 3000°C on Structural and Mechanical Properties of High-Modulus Polyacrylonitrile-Based Carbon Fibers / V.M. Samoilov, D.B. Verbets, I.A. Bubnenkov, N.N. Stepanyova et al. //Inorganic Materials: Applied Research. 2018. V. 9. N.5. P. 890-899;
188. Qiu, T. Insight into the change in carbon structure and thermodynamics during anthracite transformation into graphite / T. Qiu, J. Yang, X. Bai // Int. J. Miner. Metal. Mater. 2020. V. 27 (2). P. 162-172;
189. Virgilev, Y.S. Changes in the structure of carbon materials under neutron irradiation / Y. S. virgilev, I.P. kalyagina, T.K. Pekaln, T.N. Shurshakova // Soviet Atomic Energy. 1975. V. 38. P. 390-395;
190. Gonzalez, D. Structural characterization of graphite materials prepared from anthracites of different characteristics: A comparative analysis / D. Gonzalez, M.A. Montez-Moran, I. Suarez-Ruiz, A.B. Garcia // Energy Fuels. 2004. V. 18 (2). P.365-370;

191. 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;
192. Тюменцев, В.А. Тонкая структура полиакрилонитрильных и углеродных нитей / В.А. Тюменцев, А.Г. Фазлитдинова, С.А. Подкопаев, В.В. Чуриков. // Изв. вузов. Химия и хим. технология. 2013. Т. 56. № 7. С. 83-87;
193. Tyumentsev, V.A. Relation between the Synthesis Conditions and the Fine Structure of Fiber Carbon / V.A. Tyumentsev, A.G. Fazlitdinova. //Technical Physics. The Russian Journal of Applied Physics. 2016. V.61. N. 3. P. 380-387;
194. 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;
195. Churikov, V.V. Effect of Boron Additive on the Formation of the Carbon Fiber / V.V. Churikov, V.A. Tyumentsev, S.A. Podkopaev// Russian Journal of Applied Chemistry. 2010. V. 83. N 6. P. 989-992;
196. Tyumentsev, V.A. Effect of Temperature of Thermomechanical Processing on the Heterogeneous Structure of Carbon Fiber / V.A. Tyumentsev, A.G. Fazlitdinova, S.A. Podkopaev// Technical Physics. 2019. V.64. N 12. P. 1767-1773;
197. Vazquez-Santos, M. B. Comparative XRD, Raman, and TEM Study on Graphitization of PBO-Derived Carbon Fibers / M. B. Vazquez-Santos, E. Geissler, K. Laszlo, J. Rouzaud et al. // The Journal of Physical Chemistry C. 2012. V. 116. N. 1. P. 257-268;
198. Ong, T.S. Effect of atmosphere on the mechanical milling of natural graphite / T.S. Ong, H. Yang // Carbon. 2000. V. 38. N. 6. P. 2077-2085;
199. Salver-Disma, F. Transmission electron microscopy studies on carbon materials prepared by mechanical milling/ F. Salver-Disma, J.-M. Tarascon, C. Clinard, J.-N. Rouzaud // Carbon. 1999. V. 37. N. 12. P. 1942-1959;

200. Tadjani, M. Structural disorder induced in graphite by grinding/ M. Tadjani, J. Lechter, T.S. Kabret, R.H. Bragg // Carbon. 1986. V. 24. N. 4. P. 447-449;
201. Kirian, I. Structure transformation in graphite at high-energy ball milling treatment / I. Kirian, A. Rud, A. Lakhnik // Materials Science. Non-Equilibrium Phase Transformations. 2021. V. 7 (1). P.11-13;
202. Xing, T. Disorder in ball-milled graphite revealed by Raman spectroscopy / T. Xing, L. H. Li, L. Hou, X. Hu, S. Zhou, R. Peter, M.Petravic, Y. Chen// Carbon. 2013. V.57. P. 515-519;
203. Shen, T.D. Structural disorder and phase transformation in graphite produced by ball milling / T.D. Shen, W.Q. Ge, K.Y. Wnag, M.X. Quan, J.T. Wang, W.D. Wei, C.C. Koch // NanoStructured Materials. 1996. V.7, N.4. P.393-399;
204. Mendoza-Duarte, J.M. Effect of High-Energy ball milling on the Microstructure of natural Graphite /J.M. Mendoza-Duarte, R. Martinez-Sanchez, I. Estrada-Guel// Microsc. Microanal. 2013. V.19. P. 1598-1599;
205. Touzik, A. Effect of mechanical grinding in argon and hydrogen atmosphere on microstructure of graphite/ A.Touzik, M.hentsche, R.Wenzel, H.Hermann // Journal of Alloys and Compounds. 2006. V.421. P.141-145;
206. Li, Z.Q. Structural evolution of graphite-diamond mixture during ball milling/ Z.Q. Li, Y. Zhou. // Physica B. 2010. V. 405. P. 1004-1010;
207. Khandaker, M.U. Defects and structural changes of graphite-rich media subjected to low-level neutron doses for radiation dosimetry / M.U. Khandaker, S.N.M. Nawi, S.F.A. Sani, J.A. Karim, K.S. Almgren, D.A. Bradley // Radiation Physics and Chemistry. 2022. V. 201, 110498;
208. Lee, S.H. X-ray diffraction analysis of the effect of ball milling time on crystallinity of milled polyacrylonitrile-based carbon fiber / S.H. Lee, D.S. Kang, S.M. Lee, J.S. Roh // Carbon letters. 2018. V.26. P.11-17;
209. Lee, S.H. Microstructure of Milled Polyacrylonitrile-Based Carbon Fiber Analyzed by Micro-Raman Spectroscopy and TEM / S.H. Lee, S.M. Lee, J.S. Roh// Materials. 2021. V.14. 4711;

210. Станкевич, А.В. Математическая модель структурных изменений графита при длительном механическом диспергировании / А.В. Станкевич, Т.П. Евсеева, И.Ю. Суркова, В.Я. Базотов // Вестник казанского технологического университета. 2012. №12. С.228-230;
211. Zou, L. An investigation of heterogeneity of the degree of graphitization in carbon-carbon composites / L. Zou, B. Huang, Y. Huang, Q. Huang, C. Wang // Materials Chemistry and Physics. 2003. V. 82. P. 654-662;
212. 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;
213. Cancado, L.G. General equation for determination of the crystalline size L_a of nanographite by Raman spectroscopy/ L.G. Cancado, K. Takai, T. Enoki, M. Endo, Y.A. Kim, H. Mizusaki, A. Jorio, et al// Appl. Phys. Lett. 2006. V.88. Art.N.163106;
214. Bokobza, L. Raman spectra of carbon-based materials (from graphite to carbon black) and of some silicone composites / L. Bokobza, J.-L. Bruneel, M. Couzi. // C (Journal of carbon research). 2015. V.1. N.1. P.77-94;
215. Maslova, O.A. Determination of crystallite size in polished graphitized carbon by Raman spectroscopy / O.A. Maslova, M.R. Ammar, G. Guimbretiere, J.-N. Rouzaud, P. Simon// Phys. Rev. B. 2012. V.86. N.134205;
216. Ribeiro-Soaresa, J. Structural analysis of polycrystalline graphene systems by Raman spectroscopy / J. Ribeiro-Soaresa, M.E. Oliveros, C. Garin, M.V. David, L.G.P. Martins et al.// Carbon. 2015. V.95. P. 646-652;
217. Claramunt, S. The Importance of Interbands on the Interpretation of the Raman Spectrum of Graphene Oxide / S. Claramunt, A. Varea, D. Lopez_Diaz, M. M. Velazquez, A. Cornet, A. Cireta // The Journal of Physical Chemistry C. 2015. V. 119. N.18. P.10123-10129;
218. Букалов, С.С. Исследование строения графитов и некоторых других sp²-углеродных материалов методами микро-спектроскопии КР и рентгеновской дифрактометрии / С.С. Букалов, Л.А. Михалицын, Я.В. Зубавичус, Л.А.

- Лейтес, Ю.Н. Новиков// Российский химический журнал. 2006. Т.1. №1. С.83-91;
219. Вербец, В.Д. Влияние условий вытяжки и газовой среды при графитации на кристаллическую структуру и свойства высококомодульных углеродных волокон на основе полиакрилонитрила/ В.Д. Вербец, В.М. Самойлов, Л.М. Бучнев, А.В. Находнова, И.А. Бубненко, Н.Н. Степарева // Изв. вузов. Химия и хим. технология. 2013. Т. 61. № 11. С. 10-18;
220. Chacón-Torres, J.C. Raman spectroscopy of graphite intercalation compounds: Charge transfer, strain, and electron-phonon coupling in graphene layers / J.C. Chacón-Torres, L. Wirtz, T. Pichler. // Phys. Status Solidi B. 2014. V. 251, N. 12, P. 2337-2355;
221. Данишевский, А.М. Комбинационное рассеяния света в нанопористом углероде, получаемом из карбидов кремния и титана / А.М. Данишевский, Э.А. Сморгонская, С.К. Гордеев, А.В. Гречинская// Физика твердого тела. 2001. Т.43. Вып.1. С. 132-139;
222. Samoilo, V.M. Raman Spectroscopy and Crystalline Structure of Polyacrylonitrile-Based Carbon Fibres / V.M. Samoilo*, V.B. Samsonova, A.V. Nakhodnova, D.B. Verbets, A.R. Gareev, I.A. Bubnenkov, N.N. Stepanyova, A.A. Shvetsov, N.G. Bardin // Advanced Materials & Technologies. 2019. No. 3(15). P.8-15;
223. Абызов, А.М. Исследование углеграфитовых материалов методом спектроскопии комбинационного рассеяния света / А.М. Абызов, Е.А. Иванова, Е.П. Смирнов // Неорганические материалы. 1987. Т.23. №.10. С.1664-1668;
224. Зиатдинов, А.М. Спектроскопия комбинационного рассеяния наноразмерных сотовидных углеродных структур / А.М. Зиатдинов // Вестни ДВО РАН. 2020. №6. С.27-40;
225. Adar, F. Use of Raman Spectroscopy to Qualify Carbon Materials / F. Adar// Spectroscopy. 2022. V. 37(6). P. 11-15;

226. Плешаков, В.Ф. Метод разделения рефлексов со сложным профилем на отдельные компоненты в рентгеновской дифрактометрии углеродных материалов / В.Ф. Плешаков // Кристаллография. 1991. Т.36, Вып.4. С.866-871;
227. Li, Z.Q. Structural evolution of a graphite-diamond mixture during ball milling / Z.Q. Li, Y. Zhou // Physica B.2010. V.405. P.1004-1010;
228. Wang, C.S. Lithium insertion in ball-milled graphite / C.S. Wang, G.T. Wu, W.Z. Li // Journal of Power Sources. 1998. V. 76 (1). P. 1-10;
229. Ковалев, И.Н. Структура остаточных соединений графита, полученных гидролизом бисульфата графита // И.Н. Ковалев, В.В. Викторов, Е.М. Байтингер // Вестник ЮУрГУ, Серия «Математика, физика, химия». 2005. Т.2, Вып.5. С.149-155;
230. Галицын, В.П. Физико-химические свойства и строение реакторных порошков, гелей и ориентированных волокон из сверхвысокомолекулярного полиэтилена: автореф. дис...док. хим. наук 02.00.04 – Тверь. 2012. – 40 с.
231. Пахомов, П.М. Структурные перестройки при гель-формовании высокопрочных полимерных волокон / П.М. Пахомов, С.Д. Хижняк, А.Ю. Голикова, В.П. Галицын // Физика твердого тела. 2005. Т.47. Вып.6. С.994-999;
232. Pakhomov, P.M. Crystalline phase in the ultrahigh molecular-weight polyethylene gel solution and xerogel / P.M. Pakhomov, S. Khizhnyak, H. Reuter, A. Tshmel // Journal of Applied Polymer Science. 2003. V.89. P.373-378;
233. Zhu, Y. Preparation and characterization of coal-pitch-based needle coke (Part III): The effect of quinoline insoluble in coal tar pitch / Y. Zhu, H. Liu, Y. Xu, C. Hu, C. Zhao et al // Energy Fuels. 2020. V.34. P.8676-8684;
234. Zheng, H. A comprehensive review of characterization methods for metallurgical coke structure / H. Zheng, R. Xu, J. Zhang, O. Daghighaleh et al // Materials. 2022. V. 15 (174). P.1-24;
235. Barnakov C.N. Structure and conductivity of carbon materials produced from coal pitch with carbon additives / C.N. Barnakov, G.P. Khoklova, A.N. Popova,

- A.I. Romanenko, Y.A. bryanrsev // *Coke and Chemistry*. 2017. V. 60 (7). P. 278-284;
236. Khokhlova, G.P. Effect of heat treatment conditions on the catalytic graphitization of coal-tar pitch / G.P. Khokhlova, C. N. Barnakov, V.Y. Malysheva, A.N. Popova, Z.R. Ismagilov // *Solid fuel chemistry*. 2015. V. 49(2). P. 66-72;
237. Бамборин, М.Ю. Влияние высокотемпературной обработки на рентгеноструктурные характеристики и теплопроводность углерод-углеродных композиционных материалов / М.Ю. Бамборин, Д.В. Ярцев, С.А. Колесников // *Новые огнеупоры*. 2013. №8. С.27-32;
238. Чуриков, В.В. Влияние условий термомеханической обработки на структуру и свойства углеродного волокна: дис...канд. физ.-мат. наук – Челябинск. 2011. 135с;
239. Иоелович, М. Я. Определение степени кристалличности целлюлозы рентгенографическими методами / М. Я. Иоелович, Г. П. Веверис // *Химия древесины*. 1987. № 5. С. 72-80;
240. Секушин, Н. А. Количественный рентгеноструктурный анализ модифицированных целлюлоз / Н. А. Секушин, Л. С. Кочева, В. А. Демин// *Химия растительного сырья*. 1999. № 1. С. 59-64;
241. Завадский, А.Е. Рентгенографический метод определения степени кристалличности целлюлозных материалов различной анизотропии / А.Е. Завадский // *Химические волокна*. 2004. № 6. С.28-31;
242. Завадский, А.Е. Решение проблем учета некогерентной составляющей при рентгенографическом анализе степени кристалличности целлюлозных материалов / А.Е. Завадский // *Известия вузов. Химия и Химическая технология*. 2003. Т. 46, № 1. С. 46-49;
243. Завадский, А.Е. Сокращенный метод нормировки данных рентгеноструктурного анализа целлюлозных волокон / А.Е. Завадский, Б.Н. Мельников // *Известия вузов. Химия и химическая технология*. 1986. Т. 29, № 8. С. 76-80;

244. Завадский, А.Е. Решение проблем количественного анализа полиморфного состава целлюлозы в мерсеризованных суровых хлопчатобумажных тканях / А.Е. Завадский // Известия вузов. Химия и химическая технология. 1998. Т. 41, № 1. С. 110-113;
245. Lee, S.M. Analysis of activation process of carbon black based on structural parameters obtained by XRD analysis / S.M. Lee, S.H. Lee, J.S. Roh // Crystals. 2021. V. 11, 153. P.1-11;
246. Люханова, И.В. Исследование структуры технической целлюлозы методами рентгеновской дифрактометрии: дис...канд. физ.-мат. наук – Петрозаводск. 2019. – 156 с;
247. Завадский, А.Е. Анализ структурных изменений целлюлозной составляющей в процессе элементаризации волокон льна / А.Е. Завадский, В.Г. Стокозенко, А.П. Морыганов, И.Ю. Ларин / Известия высших учебных заведений. Серия «Химия и химическая технология». 2017. Т.60 (6). С.102-108;
248. Uzun, I. Methods of determination the degree of crystallinity of polymers with X-ray diffraction: a review / I. Uzun // Journal of Polymer Research. 2023. V.30:394;
249. Богуславский, М.Б. Способ получения высокомолекулярного углеродного волокна / М.Б. Богуславский, И.М. Бодров, А.Т. Каверов, Ю.А. Крестьянников и др. // Патент РФ №2016147.1994;
250. Горелик, С.С. Рентгенофазный и электронно-оптический анализ / С.С. Горелик, Ю.А. Скаков, Л.Н. Расторгуев – М.: Мисис. 2003. – 358с;
251. Уманский, Я.С. Кристаллография, рентгенография и электронная микроскопия / Я.С. Уманский, Ю.А. Скаков и др. – М.: Металлургия. 1982. – 632с;
252. Фазлитдинова, А.Г. Изменение тонкой структуры полиакрилонитрильной нити в процессе термостабилизации / А.Г. Фазлитдинова, В.А. Тюменцев, С.А. Подкопаев // Вестник Челябинского государственного университета. «Физика». 2009. № 8, вып. 4. С. 48-53;

253. Тагер, А.А. Физико-химия полимеров / А.А. Тагер – М.: Химия. 1968. – 536с;
254. Рабек, Я. Экспериментальные методы в химии полимеров: в 2-ч частях. Пер. с англ. / Я. Рабек – М.: Мир, 1983. – 480 с., ил.;
255. Смит, А. Прикладная ИК-спектроскопия: Пер. с англ. / А. Смит – М.: Мир. 1982. – 328с., ил.;
256. Накамото, К. Инфракрасные спектры неорганических и координационных соединений: Пер. с англ. / К. Накамото – М.: Мир. 1966. – 412с;
257. Уэндландт, У. Термические методы анализа: Пер.с англ. /У. Уэндландт – М.: Мир. 1978. – 526с.;
258. Гоулдстейн, Д. Практическая растровая электронная микроскопия: Пер. с англ. / Д. Гоулдстейн, Х. Яковица – М.: Мир. 1978. – 656с.;
259. Фазлитдинова, А.Г. Изменение тонкой структуры полиакрилонитрильной (ПАН) нити в процессе термостабилизации / А.Г. Фазлитдинова, В.А. Тюменцев, С.А. Подкопаев // Тезисы докладов Всероссийской конференции «НАНО 2009» – Екатеринбург. 2009. С.605-607;
260. Yu, M.J A new method for the evaluation of stabilization index of polyacrylonitrile fibers / M.J. Yu, Y.J. Bai, C.G. Wang, Y. Xu, P.Z. Guo // Mater Let. 2007. № 61. P. 2292-2294;
261. Tsai, J.S. Measurement of the aromatization index for oxidized polyacrylonitrile fibre by the orientation distribution pattern / J.S. Tsai // J Mater Sci Let. 1993. V. 12. P. 1911-1913;
262. Tsai, J.S. Determination of the aromatization index for oxidized polyacrylonitrile fibre by the differential scanning calorimetry method / J.S. Tsai, H.N. Hsu // J Mater Sci Let. 1992. № 11. P. 1403-1045;
263. Peters, R. Investigation of the Influence of Hexabenzocoronene in Polyacrylonitrile-Based Precursors for Carbon Fibers / R. Peters, D. Jang , D. Sebastian, J. Wolz, S. Lee, H. Jäger et al // Fibers 2023, 11, 14. P.1-15;

264. Zhu, Y. Estimation, using spectroscopy, of the cyclization of poly(acrylonitrile) during the stabilization stage of carbon fibre production / Y. Zhu, M.A. Wilding // J Mater Sci. 1996. № 31. P. 3831-3837;
265. Son, S.Y. Accelerating the stabilization of polyacrylonitrile fibers by UV irradiation / S.Y. Son, A. Y. Jo, G.Y. Jung, Y.S. Chung, S. Lee // Journal of Industrial and Engineering Chemistry. 2019. V. 73. P. 47-51;
266. Мейер, К. Физико-химическая кристаллография. Перев. с нем. – М., «Металлургия». 1972. С.480;
267. Плюснина, Л.П. Минералогенезис и правило ступеней Оствальда в самоорганизующихся геологических системах / Л.П. Плюснина // Вестник ДВО РАН. 2007. №2. С.117-122;
268. 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;
269. Мержанов, А. Г. Самораспространяющийся высокотемпературный синтез. Физическая химия / под ред. акад. Я. М. Колотыркина. – М.: Химия, 1983. – 224 с;
270. Третьяков, Ю.Д. Твердофазные реакции / Ю.Д. Третьяков – М.: Химия, 1978. – 360с.;
271. Пушин, В.Г. Предпереходные явления и мартенситные превращения / В.Г. Пушин, В.В. Кондратьев, В.Н. Хачин – Екатеринбург: УрО РАН, 1998. – 368с.;
272. Бубненко, И.А. Исследование взаимодействия кремния с углеродными материалами / И.А. Бубненко, Ю.И. Кошелев, О.Ю. Сорокин, Т.В. Орехов и др // Изв.вузов, Серия «Химия и химическая технология». 2013. Т.56 (5). С.12-18;

273. Бубненко, И.А. Влияние изменения структурных параметров пекового кокса при термообработке на процесс взаимодействия с расплавом кремния / И.А. Бубненко, Ю.И. Кошелев, А.А. Швецов, Г.Г. Бардин, Н.А. Макаров, А.В. Насибулин // Новые огнеупоры. 2016. №12. С.20-25;
274. Рудко, А.В. Научно-техническое обоснование возможности организации производства игольчатого кокса в России / В.А. Рудко, Р.Р. Габдулхаков, И.Н. Пягай // Записки Горного института. 2023. Т. 263. С. 795-809.

УТВЕРЖДАЮ

Первый заместитель генерального
директора по проектированию изделий и
технологическим процессам, начальник отделения 1
Милексов

М.С. Голунов

сентября 2024 г.

СПРАВКА

об использовании результатов диссертационной работы Фазлитдиновой Альфии Габдиловны «Особенности структурных превращений углеродсодержащих материалов»

Диссертационная работа Фазлитдиновой А.Г. посвящена исследованию закономерностей кристаллообразования в ультрадисперсных углеродсодержащих материалах, на основе которых синтезируют искусственные графитированные материалы и углеродные волокна. Физико-химические свойства этих материалов определяются конечной микро- и макроструктурой, формирование которой зависит от последовательности фазовых превращений в процессе высокотемпературной термообработки.

Полученные автором данные о закономерностях структурных, в том числе текстурных преобразований углеродсодержащих материалов, взаимосвязи изменения фазового состава и рекристаллизации представляют не только научный, но и практический интерес. В частности, данные могут быть использованы при разработке и оптимизации технологических процессов получения углеродных волокон, а также процессов изготовления композиционных углерод-углеродных материалов (УУКМ), включающих стадии формирования ультрадисперсных продуктов. От микро- и макроструктуры зависит шероховатость поверхности деталей тепловой защиты летательных аппаратов (ЛА) из УУКМ в процессе обгара. Состояние поверхности, а также степень графитации УУКМ влияют на уровень теплообмена, интенсивность уноса массы и, соответственно, на изменение обгарных форм и аэродинамических характеристик ЛА. Конкретные результаты исследований Фазлитдиновой А.Г. были использованы в АО «ГРЦ Макеева» при решении практических задач. В частности, при участии автора выполнены электронно-микроскопические и рентгеноструктурные исследования углерод-углеродных композиционных материалов КИМФ, 4КМС, 4КМС-Р, 4КМС-Л, 4КМС-ЛУ, 4КМП, МКУ-4М-7.

Указанные результаты исследований оформлены соответствующими актами:

1 Акт № 2 от 10.04.2013 г. приемки этапа 2 СЧ ОКР «Разработка метода переноса результатов натурной отработки тепловых режимов предшествующих аналогов ЛА на штатные конструкции и условия», отчет № 001/ПМ.002.12 НТО-2 по контракту № Д/ПМ-002-2012 от 21.12.2012 г.;

2 Акт № 2 от 30.11.2015 г. приемки этапа 2 СЧ ОКР «Определение структурных параметров УУКМ и численная оценка температурных режимов носовой части и подкрутки телеметрического модельного ЛА с учетом структуры материалов», отчет № 001/ПМ.001.15 НТО-2 по контракту № Д/ПМ-001-2015 от 10.07.2015 г.

Начальник отдела 102, к.т.н.

И.Ю. Мошкин

Ведущий научный сотрудник, д.т.н.

Г.Ф. Костин