

УДК 544.46

КИНЕТИКА ОБРАЗОВАНИЯ ПИРОУГЛЕРОДА НА ПОВЕРХНОСТИ ФИЛАМЕНТА УГЛЕРОДНОГО ВОЛОКНА

© 2024 г. Т. В. Бухаркина^{1,*}, М. В. Шишанов^{1,**}, М. С. Лучкин^{1,***}, А. К. Голубков^{2,****},
А. А. Вологодина^{2,*****}

¹Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева, Москва, 125047 Россия

²Авиационная корпорация “Рубин”, Балашиха, 143903 Россия

*e-mail: tvb_53@mail.ru

**e-mail: shishanov.m.v@muctr.ru

***e-mail: luchkin.max@yandex.ru

****e-mail: gaz_250@mail.ru

*****e-mail: volaa8@mail.ru

Поступила в редакцию 28.12.2023 г.

После доработки 16.01.2024 г.

Принята к публикации 08.02.2024 г.

Предложена кинетическая модель формирования пироуглеродного слоя на поверхности филаментов углеродного карбонизованного ПАН волокна. Модель построена на базе экспериментальных данных. Описывается формирование пироуглеродного слоя на отдельном филаменте углеродного волокна с прогнозом возрастания толщины слоя углерода на пучке филаментов после длительного цикла пироуплотнения.

Ключевые слова: *пиролитическое уплотнение, пиролитический углерод, углеродное волокно, топохимические реакции, углерод-углеродные материалы*

DOI: 10.31857/S0023117724030046 EDN: NCEQTQ

В настоящее время углерод-углеродные композиционные материалы (УУКМ) на основе углеродной матрицы и армирующего волокнистого каркаса широко применяются в авиастроении в высоконагруженных узлах трения, ракетно-космической технике в виде вкладышей, накладок и других изделий.

Для производства УУКМ используют два наиболее распространенных метода:

1. Осаждение пиролитического углерода из газовой фазы (CVI) на поверхности волокнистого армирующего каркаса;
2. Жидкофазная пропитка волокнистого каркаса углеводородным веществом с последующей карбонизацией.

На сегодняшний день во всем мире широко распространено использование первого метода CVI для получения матрицы углерод-углеродных композиционных материалов. Применение пироуглерода в качестве матрицы позволяет достичь высоких физико-механических характе-

ристик целевого углеродного материала, а также делает его стойким к эрозии и воздействию агрессивных сред. Однако технологический цикл производства данных материалов занимает довольно длительный период времени, требует промежуточной механической обработки для увеличения эффективности уплотнения каркаса во всем объеме в сравнении с материалами на пековых матрицах. Поэтому часто применяют так называемый комбинированный или комплексный метод формирования углеродной матрицы, который сочетает в той или иной последовательности пропитку пекон (смолой) с последующей карбонизацией и уплотнение (доуплотнение) пироуглеродом из газовой фазы. Таким образом, в состав УУКМ, полученного комплексным методом формирования углеродной матрицы, входит каркас из углеродных волокон, пеконная матрица и внешний слой пироуглерода. Материал, полученный по данному методу, как правило, отличается высокой плотностью, прочностью, и стойкостью к воздействию окислителей.

Пироуглеродная матрица отличается ярко выраженной анизотропией физико-механических

свойств. Одним из способов управления характеристиками УУКМ является формирование пироуглеродной матрицы с заданной структурой, а следовательно, и текстурой, классификация которой основана на понятии оптической анизотропии.

Уже долгое время предпринимаются попытки описать процесс образования пироуглерода, и за все время сложилась общая концепция данного процесса. Так, авторы работы [1] рассматривают процесс образования пироуглерода как кристаллизацию из газовой фазы, сопровождающуюся реакцией распада до углерода и водорода. Поэтому, как и всякий процесс роста твердой фазы, он должен в качестве элементарных стадий включать образование зародышей и их рост. Автор работы [2] показал, что скорость процесса при образовании первых слоев пироуглерода зависит от свойств поверхности, на которой образуется слой пироуглерода, а затем осаждение приобретает стационарный характер.

Закономерности образования пироуглерода на сажевых частицах описаны автором работы [3]. Об образовании пироуглерода или сажи судили по изменению цвета фильтра, установленного на выходе из проточного реактора, обогреваемого электропечью, при пропускании через него в течение 15 мин пропан-бутановой фракции или газа электрокрекинга (усредненный состав газа электрокрекинга (об. %): $H_2 \approx 54$, $CH_4 \approx 6$, $C_2H_6 \approx 1$, $C_2H_4 \approx 7$, $C_3H_8 \approx 3$, $C_2H_2 \approx 27$, $C_4H_{10} \approx 2$). Автор отмечает, что в результате адсорбции и карбонизации высокомолекулярных соединений, образовавшихся при пиролизе данных углеводородов и адсорбированных на поверхности подложки, и формируются зародыши пироуглерода. Механизм образования пироуглерода автор представил как ряд последовательных стадий: образование в газовой фазе высокомолекулярных продуктов пиролиза; их адсорбция на активных центрах, которыми являются ненасыщенные углерод-углеродные связи подложки и функциональные группы; последующая карбонизация адсорбированных высокомолекулярных соединений.

Авторы работы [4] описали механизм осаждения пироуглерода методом *E-CVI* (*electromagnetic coupling chemical vapor infiltration*) на пучке углеродного волокна. Проведенные исследования показали, что электроны на углеродных волокнах, и ускоренное движение радикалов с предпочтительной ориентацией, вызванное

возникающим магнитным полем, снизили энергетический барьер для процесса осаждения, что привело к низкой кажущейся энергии активации и высокой скорости осаждения пироуглерода на поверхности волокна. Также авторы отмечают, что кинетика и механизм осаждения пироуглерода могут существенно влиять на микроструктуру, свойства и эффективность изготовления композитов С/С.

При создании комбинированных матриц не всегда требуется толстый слой пироуглерода, поскольку процесс пропитки и карбонизации под давлением пеком позволяет быстрее достигнуть заданной плотности материала, а тонкий слой уже может обеспечить газонепроницаемость и стойкость к окислению. Для получения слоя пироуглерода требуемой толщины следует изучить кинетику роста пироуглерода на конкретной подложке.

МЕТОДИЧЕСКАЯ ЧАСТЬ

В качестве объекта исследования был выбран пироуглерод, осаждаемый на поверхности однонаправленных пучков углеродного карбонизованного ПАН волокна в промышленной индукционной печи. Источником образования пироуглерода является непрерывный поток природного газа, подаваемого в большом избытке. Было проведено шесть циклов осаждения пироуглерода на поверхности филаментов углеродного волокна, каждый по 90 ч. После каждого цикла осаждения проводилось измерение толщины слоя образовавшегося пироуглерода.

Толщина слоя пироуглерода измерялась на нескольких филаментах (не менее пяти) в пучке углеродного волокна после каждого проведения цикла пироуплотнения, далее определялась средняя толщина образовавшегося слоя пироуглерода на поверхности волокна.

Фотографии микроструктуры материалов получены методом сканирующей электронной микроскопии на микроскопе серии *VEGA*.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

В результате проведенных микроскопических исследований были получены значения толщины слоя пироуглерода на поверхности филаментов углеродного волокна. Полученные микрофотографии после каждого цикла пироуплотнения приведены на рис. 1. На приведенных микрофо-

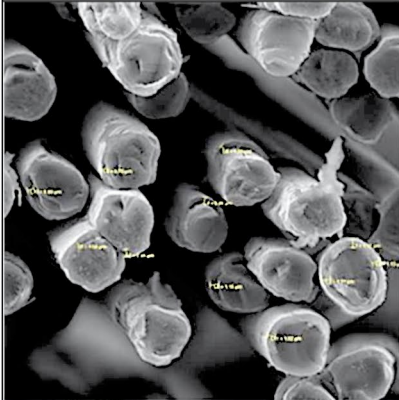
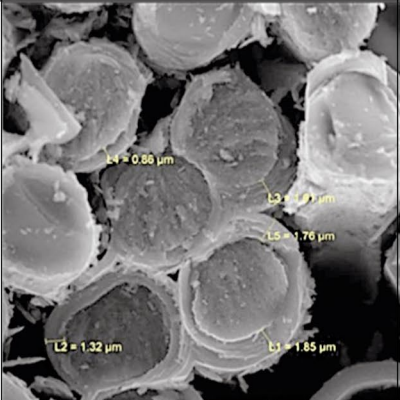
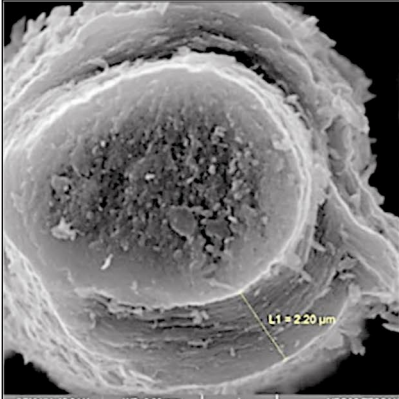
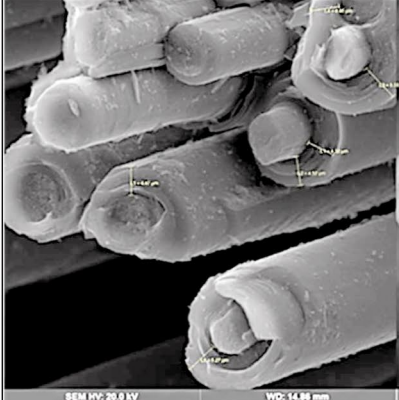
Один цикл пироуплотнения	$\Delta D_{\text{ср}}$, мкм	Два цикла пироуплотнения	$\Delta D_{\text{ср}}$, мкм
	0.96		1.71
Три цикла пироуплотнения	$\Delta D_{\text{ср}}$, мкм	Четыре цикла пироуплотнения	$\Delta D_{\text{ср}}$, мкм
	2.18		2.95
Пять циклов пироуплотнения	$\Delta D_{\text{ср}}$, мкм	Шесть циклов пироуплотнения	$\Delta D_{\text{ср}}$, мкм
	4.72		5.36

Рис. 1. Микрофотографии филаментов углеродного волокна со средним значением толщины суммарного слоя пироуглерода ΔD на поверхности после каждого цикла пироуплотнения.

тографиях виден прирост толщины суммарного слоя пироуглерода в линейных единицах (мкм).

Механизм осаждения пироуглерода на поверхности филамента углеродного волокна можно представить на основе механизма топохимической реакции газ–твердое [5]. Автор описал общую последовательность протекания топохимической реакции с образованием твердого продукта. По мере протекания процесса поверхность раздела двух фаз увеличивается, что приводит к росту скорости химического превращения. Спустя некоторый промежуток времени растущие ядра продуктов реакции начинают соприкасаться, а затем и перекрывать друг друга. Скорость роста поверхности раздела фаз при этом уменьшается (хотя сама поверхность и увеличивается), что приводит к менее интенсивному росту скорости химического процесса. Наконец, наступает момент, когда вся поверхность твердой частицы покрыта слоем продуктов реакции.

В соответствии с данным механизмом можно описать кинетику роста слоя пироуглерода на поверхности волокна. На рис. 2 приведена схема с условными обозначениями исходных и образующихся веществ.

Скорость процесса определяется как скорость накопления количества вещества пироуглерода на поверхности площадью S из рассматриваемого источника (в нашем случае это метан из природного газа) в единицу времени. Тогда скорость реакции на поверхности филаментов углеродного волокна можно представить следующим образом:

$$\frac{dN_c}{d\tau} = kp_{\text{CH}_4}S, \quad (1)$$

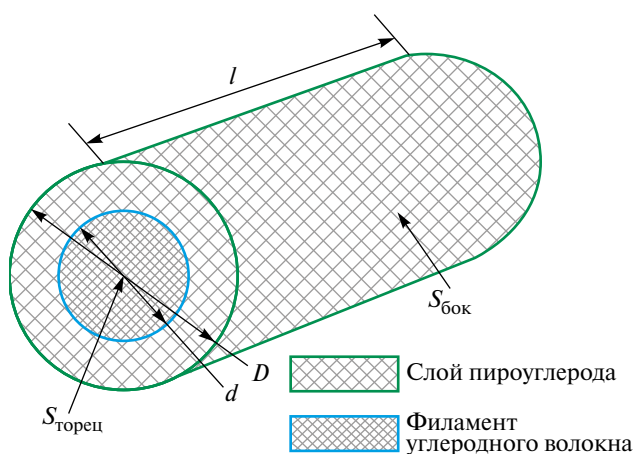


Рис. 2. Схема волокна с осажденным слоем пироуглерода с условными обозначениями.

где k – константа скорости реакции; N_c – количество осажденного пироуглерода, моль; S – площадь поверхности в начальный момент времени, м^2 ; p_{CH_4} – парциальное давление источника, мм. рт. ст.; τ – время цикла пироуплотнения, ч.

Перейдем от количества вещества пироуглерода, накапливаемого на поверхности к его массе:

$$\frac{d(N_c Mr_c)}{d\tau} = kp_{\text{CH}_4} Mr_c (S_{\text{бок}} + S_{\text{торец}}), \quad (2)$$

$$\frac{d(m_c)}{d\tau} = k_m p_{\text{CH}_4} (S_{\text{бок}} + S_{\text{торец}}), \quad (3)$$

где Mr_c – молекулярная масса пироуглерода, г/моль; m_c – масса пироуглерода, г; k_m – массовая константа скорости.

Выразим массу накапливаемого пироуглерода через его плотность и объем:

$$m_c = \rho \frac{\pi(D^2 - d^2)}{4} \ell,$$

тогда с учетом соотношения (3)

$$\frac{\pi \rho}{4} \frac{d(D^2 - d^2)}{d\tau} = k_m p_{\text{CH}_4} \left(\pi D \ell + 2\pi \frac{D^2}{4} \right), \quad (4)$$

где ρ – плотность пироуглерода, $\text{кг}/\text{м}^3$; D – диаметр филамента волокна с наросшим слоем пироуглерода, м; d – диаметр филамента углеродного волокна, м; ℓ – длина филамента углеродного волокна, м.

Поскольку диаметр филамента углеродного волокна значительно меньше его длины, можно пренебречь вкладом торцевой поверхности

$S_{\text{торец}} = 2\pi \frac{D^2}{4}$ в общую площадь поверхности осаждения.

В данном выражении для первого цикла пироуплотнения величины d и ℓ постоянны, тогда

$$\begin{aligned} \frac{\rho}{4} \frac{d(D^2)}{d\tau} &= k_m p_{\text{CH}_4} D, \\ \frac{\rho}{4} \frac{2Dd(D)}{d\tau} &= k_m p_{\text{CH}_4} D, \\ \frac{d(D)}{d\tau} &= \frac{2}{\rho} k_m p_{\text{CH}_4}. \end{aligned} \quad (5)$$

Поскольку во время процесса парциальное давление газа постоянно и плотность осаждаю-

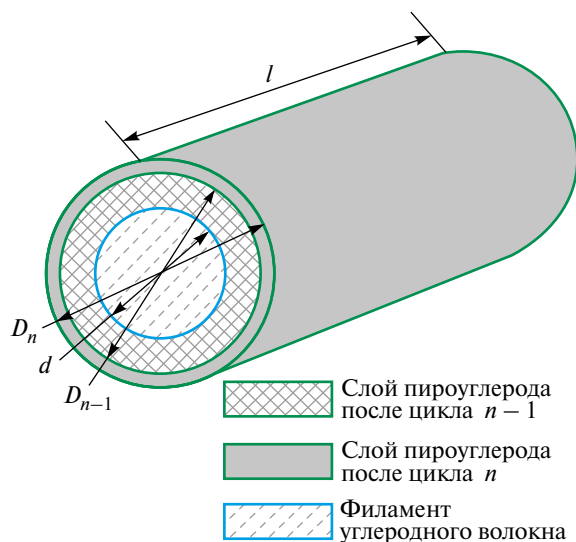


Рис. 3. Схема волокна с осажженным слоем пироуглерода с условными обозначениями после n и $n-1$ циклов пироуплотнения.

щегося пироуглерода принимается тоже постоянной, их можно включить в эффективную константу скорости и тогда, при $k_{\text{эф}} = \frac{2k_m p_{\text{CH}_4}}{\rho}$,

после интегрирования выражения (5) в пределах $\tau = 0, \tau = \tau_{\text{цикла}}$, соответственно D_{n-1} и D_n , получим

$$D_n = D_{n-1} + k_{\text{эф}} t_{\text{цикла}}, \quad (6)$$

где D_n — диаметр филамента волокна с пироуглеродом после n -го цикла пироуплотнения; D_{n-1} — диаметр филамента волокна перед циклом n -го пироуплотнения; $\tau_{\text{цикла}}$ — продолжительность цикла пироуплотнения.

Таким образом, исходя из полученного выражения (6), толщина слоя пироуглерода на филаменте углеродного волокна линейно связана со временем осаждения и, соответственно, с количеством циклов.

По полученным экспериментальным данным был построен график (рис. 4) зависимости толщины слоя пироуглерода от количества циклов пироуплотнения. Время одного цикла пироуплотнения составляет 90 ч.

Действительно, график зависимости толщины слоя пироуглерода на филаменте углеродного волокна от времени процесса носит линейный характер. Однако полученные экспериментальные данные после пяти и шести циклов пироуплотнения имеют тенденцию отклонения от

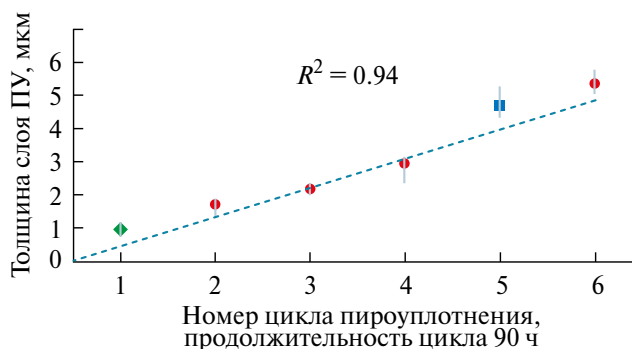


Рис. 4. График зависимости толщины слоя пироуглерода от количества циклов пироуплотнения.

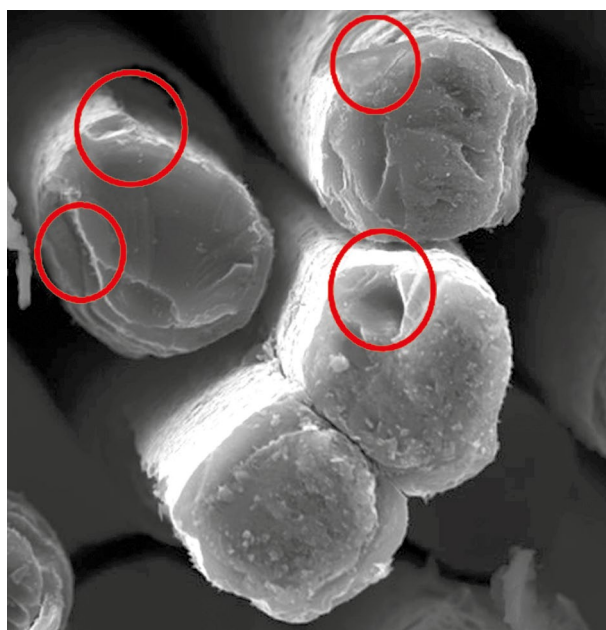


Рис. 5. Микрофотографии филаментов углеродного волокна после первого цикла пироуплотнения.

построенной прямой, что свидетельствует о том, что полученная кинетическая модель более точно описывает процессы пироуплотнения, проходящие на начальных этапах формирования слоя пироуглерода на поверхности филаментов углеродного волокна, чем на его завершающих этапах.

Значение толщины слоя пироуглерода после первого цикла пироуплотнения может несколько отклоняться от линейной зависимости за счет изначально неравномерной поверхности филаментов углеродного волокна (области неравномерности поверхности выделены красным на рис. 5).

Таким образом, при проведении первого цикла пироуплотнения пироуглерод осаждается не толь-

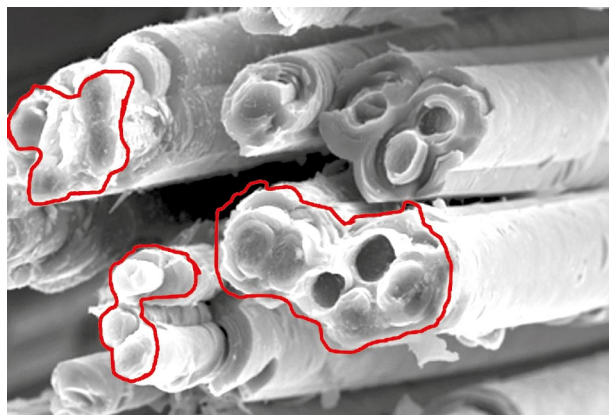


Рис. 6. Микрофотографии филаментов углеродного волокна перед пятым циклом пироуплотнения.

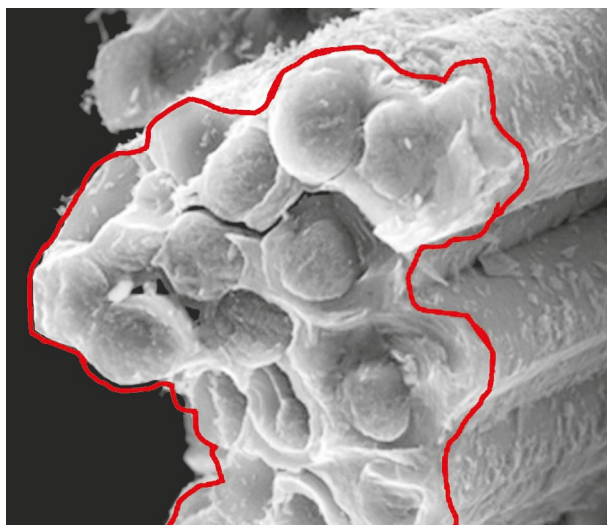


Рис. 7. Микрофотографии филаментов углеродного волокна после шестого цикла пироуплотнения.

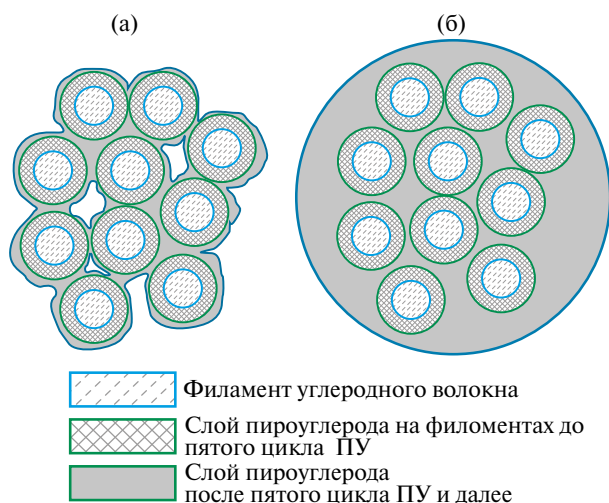


Рис. 8. Слой пироуглерода на поверхности пучка из десяти филаментов волокна: (а) после пяти циклов пироуплотнения; (б) после шести и далее циклов пироуплотнения.

ко на поверхности филаментов углеродного волокна, но и в зонах дефектов. За счет присутствия дефектов структуры филаментов общая площадь поверхности повышается, следовательно, увеличивается число активных центров, а это приводит к локальному увеличению скорости осаждения и, как результат, на поверхности филаментов образуется слой пироуглерода большей толщины.

Прирост толщины слоя пироуглерода в течение пятого цикла пироуплотнения несколько больше, чем после предыдущих. Это может быть связано с тем, что осаждение пироуглерода происходит на увеличившейся поверхности пироуглерода с большим количеством дефектов (активных центров образования слоя пироуглерода). По мере нарастания слоя пироуглерода филаменты начинают объединяться (объединенные филаменты выделены красным на рис. 6).

Далее, с каждым последующим циклом пироуплотнения величина D_n внешнего слоя пироуглерода на каждом филаменте волокна будет возрастать, и, как результат, филаменты будут срастаться (область после срастания по пироуглеродной матрице выделена красным на рис. 7). Последующее осаждение пироуглерода будет проходить не на отдельных филаментах, а на внешней поверхности пироуглеродной матрицы. В результате объединения снижается удельная поверхность протекания реакции, и уменьшается число активных центров, аналогично описанному в работе [5].

Так, например, рассмотрим пучок углеродного волокна, состоящий из десяти филаментов. Для данного пучка до их слияния общая площадь осаждения в десять раз больше, чем для одного филамента $S_{\text{общ}} = 10S$.

Как отмечалось ранее, со временем осаждение пироуглерода происходит не на индивидуальном филаменте волокна, а на объединенной пироуглеродном слое поверхностях нескольких волокон. Начиная с шестого цикла и далее, осаждение пироуглерода идет уже не на суммарной поверхности десяти филаментов пучка волокна, а на заполнившей и объединившей филаменты “оболочке” пироуглерода, как показано на рис. 8.

Таким образом, величина общей площади поверхности $S_{\text{общ}}$ для десяти филаментов перед пятым циклом пироуплотнения в несколько раз больше, чем данная величина перед шестым циклом. Через несколько циклов доступность

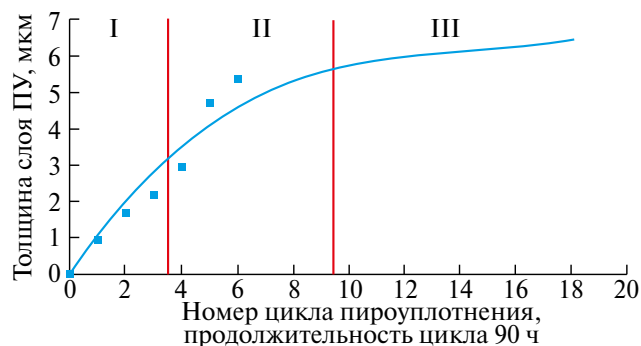


Рис. 9. График зависимости толщины слоя пироуглерода от большего количества циклов пироуплотнения.

активных центров пироуплотнения уменьшится, и увеличение толщины слоя пироуглерода будет незначительным. Фактически, после сращивания филаментов изменяется механизм осаждения твердого углерода на поверхности, свойства которой отличны от первоначальных.

Зная механизм формирования слоя пироуглерода на поверхности филамента углеродного волокна, имея опытные данные, коррелирующие с установленной кинетической моделью, можно предположить, как будет выглядеть график зависимости толщины слоя пироуглерода от количества циклов пироуплотнения при большем количестве циклов.

На данном графике (рис. 9) можно выделить три области:

Область I — область начальных циклов ПУ. В данной области происходит активный рост пироуглерода на поверхности филамента углеродного волокна, и он подчиняется ранее установленной зависимости от времени процесса.

Область II — в данной области скорость накопления слоя пироуглерода снижается, поскольку пироуглерод осаждается уже не на филаментах волокна, а на сформировавшейся в результате предыдущих процессов пироуглеродной матрице.

Область III — данная область характеризуется незначительной толщиной накопления слоя пироуглерода, как неоднократно отмечалось разными авторами в приведенных литературных источниках.

Зная механизм осаждения пироуглерода на поверхности углеродного волокна, можно пред-

положить толщину слоя пироуглерода, образующегося на поверхности дисперсно и хаотичного армированного углеродными волокнами УУКМ. Однако определение толщины слоя пироуглерода для оценки его вклада в свойства данного материала (прочность, псевдопластичность и т.д.) недостаточно.

Перспективным направлением исследований является анализ текстуры получаемого пироуглеродного покрытия с целью ее классификации. Как отмечалось ранее, данную классификацию можно провести на основе оптической анизотропии [6–9]. В зависимости от оптической активности в плоско поляризованном свете различают анизотропный и изотропный ПУ. Далее происходит более детальная градация анизотропного ПУ в зависимости от значения угла анализатора относительно поляризатора, при котором в определенном секторе мальтийского креста появляется минимальная яркость (понятие угла экстинкции A_e). Выделяют три основных типа ПУ: с высокой (HT , $A_e = 15^\circ - 23^\circ$), средней (MT , $A_e = 10^\circ - 14^\circ$) и низкой (LT , $A_e = 10^\circ - 5^\circ$) текстурой.

Кроме этого, среди HT (*high textured*) пироуглерода различают также груболаминарную (*Rough laminar*, RL) и регенеративно-ламинарную (*Regenerative laminar*, ReL) текстуры, которые при проведении анализа методом рамановской спектроскопии дают различную ширину пика ($FWHMD$). Так, например, у ReL ПУ выше плотность структурных дефектов, о чем свидетельствует более широкая $FWHMD$ [10].

При этом текстурные характеристики, которые определяются посредством оптической, электронной и рамановской микроскопии не зависят от структурных характеристик (межплоскостного расстояния d_{002} , степени графитации g , высота кристаллитов L_c). В связи с чем, как отмечают авторы работы [11], для полного описания структуры матрицы требуется проведения рентгенофазового анализа.

Зная механизм осаждения пироуглерода на поверхности подложки, и применяя комплексный подход в изучении характеристик образующегося пироуглерода на поверхности композиционного материала, можно получить широкое представление о его характеристиках, что необходимо для оценки влияния ПУ на физико-механические свойства композита, которые существенно меняются в зависимости от природы созданного ПУ покрытия.

ВЫВОДЫ

Установлена кинетическая зависимость толщины слоя осажденного пироуглерода от времени процесса пиролитического уплотнения. Данная зависимость коррелирует с опытными данными.

Установленная зависимость справедлива на первых этапах процесса пиролитического уплотнения, когда пироуглерод осаждается на филаментах углеродного волокна. С увеличением слоя пироуглерода, осаждение происходит уже на сформировавшейся матрице и не подчиняется установленной зависимости.

Установленный механизм позволяет оценить толщину образующегося слоя пироуглерода. Однако определение толщины слоя пироуглерода для оценки его вклада в свойства УУКМ (прочность, псевдопластичность и т.д.) недостаточно. Требуется комплексный подход в изучении характеристик текстуры и структуры образующегося пироуглерода на поверхности композиционного материала.

ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Данная работа финансировалась за счет средств бюджета института. Никаких дополнительных грантов на проведение или руководство данным конкретным исследованием получено не было.

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы данной работы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Островский В.С., Виргильев Ю.С., Костиков В.И., Шипков Н.Н.* Искусственный графит. М.: Металлургия, 1986. 272 с.
2. *Теснер П.А.* Образование углерода из углеводородов газовой фазы. М. "Химия", 1972. 308 с.
3. *Филимонов А.С.* Механизм образования пироуглерода на поверхности технического углерода / А.С. Филимонов, Б.В. Пешнев, Н.Ю. Асилова // Вестн. МИТХТ. 2013. Т. 8. № 3. С. 112.
4. *Hu Ch., Zhao R., Ali S., Wang Y., Pang Sh., L J., Tang S.* // J. Materials Science & Technology. <https://doi.org/10.1016/j.jmst.2021.06.020>
5. *Бухаркина Т.В., Дигуров Н.Г., Юмашев А.Б.* Химическая кинетика гетерогенных и гетерофазных процессов: учебное пособие – М.: РХТУ. Издат. центр, 2006. 79 с.: ил. – Библиогр.: с. 79. ISBN 5-7237-0549-0
6. *Vallerot J.-M., Bourrat X., Mouchon A., Chollon G.* Quantitative structural and textural assessment of laminar pyrocarbons through Raman spectroscopy, electron diffraction and few other techniques. Carbon, Elsevier, 2006, 44 (9).
7. *Vallerot J.-M.* De pyrocarbone: propri'et'es, structure et an-isotropie optique. L'universite Bordeaux I. 2004. 276 p.
8. *Vallerot J.-M., Bourrat X.* Pyrocarbon optical properties in reflected light. Carbon, Elsevier, 2006, 44, pp.1565–1571.
9. *Zhang M., Su Z., Xie Z., Chen J., Huang Q.* // Proc. Eng. 2012. V. 27. P. 847–854. <https://doi.org/10.1016/j.proeng.2011.12.530>
10. *Bourrat X.* Pyrocarbon performances and characterization. World Conference on Carbon, Jun 2009, Biarritz, France. 10 p. ffinsu-00398836
11. *Панкова М.В., Магнитский И.В., Тащилов С.В., Дворецкий А.Э.* // Изв. вузов. Химия и хим. технология. 2021. Т. 64. Вып. 5. С. 44.

Kinetics of Pyrocarbon Formation on the Surface of Carbon Fiber Filament

T. V. Bukharkina^{1,*}, M. V. Shishanov^{1,}, M. S. Luchkin^{1,***}, A. K. Golubkov^{2,****},
A. A. Vologdina^{2,*****}**

¹*Mendeleev University of Chemical Technology of Russia, Moscow, 125047 Russia*

²*Aircraft corporation "Rubin", Balashiha, 143903 Russia*

**e-mail: tvb_53@mail.ru*

***e-mail: shishanov.m.v@muctr.ru*

****e-mail: luchkin.max@yandex.ru*

*****e-mail: gaz_250@mail.ru*

******e-mail: volaa8@mail.ru*

A kinetic model of the formation of a pyrocarbon layer on the surface of filaments of carbonized PAN fiber is proposed. The resulting kinetic model is confirmed by experimental data. Models for the formation of a pyrocarbon layer and an increasing of thickness of a pyrocarbon layer on a bundle of carbon fiber filaments after a long cycle of CVD are predicted.

Keywords: *CVD, pyrolytic carbon, carbon fiber, topochemical reactions, Carbon-Carbon (C/C) Composites*