

А. С. Руденков

г. Гомель, ГГУ имени Ф. Скорины

МЕТОДЫ ФОРМИРОВАНИЯ УГЛЕРОДНЫХ ПОКРЫТИЙ, АРМИРОВАННЫХ НАНОСТРУКТУРАМИ

Композиционные покрытия на основе углерода, армированные углеродными же наноструктурами, можно рассматривать как перспективные материалы для работы в условиях ударных динамических воздействий. Армирование углеродных покрытий наноструктурами позволит снизить уровень внутренних напряжений, повысить трещиностойкость, износостойкость, адгезионную прочность и расширить температурный диапазон применения. Разработка методов формирования таких композиционных материалов является актуальной задачей.

Основным сырьем для производства высокопрочных высокомодульных углеродных волокон и углеродных наноструктур является полиакрилонитрил (ПАН) [1]. Его достоинством является высокий выход углерода – около $40 \div 50$ % от массы полимера. Установлению механизма превращения линейных макромолекул ПАН в графитоподоб-

ные структуры посвящено множество работ. Несмотря на это, предложенные схемы отражают лишь вероятные пути реализации этого процесса, сложность которого определяется одновременным протеканием ряда химических превращений (деструкция полимера, образование систем полисопряжений, межмолекулярная сшивка и др.). Процесс реализуется в две стадии. Первая – образование последовательности конденсированных гетероциклов, соединенных незацикленными звеньями. Данная стадия реализуется на начальном этапе пиролиза ПАН, который, как правило, проводят в присутствии кислорода. Предварительное окисление облегчает последующее дегидрирование ПАН и возникновение предструктуры, обеспечивающей образование оптимальной структуры углерода и механических свойств углеродного волокна. Так в работе [2] показано, что выход углеволокна после карбонизации (900 °С) в среде азота на 23 % выше, чем у волокна ПАН без окисления. Как было отмечено в работе [3] для исходного волокна ПАН процессы циклизации, обеспечивающие создание структуры полимера, способной формировать карбонизованный остаток, начинаются в интервале температур 210 ÷ 270 °С. При повышении температуры процессы деполимеризации становятся преобладающими, значительно возрастает скорость потери массы волокна [4].

На стадии термостабилизации происходит выделение воды, синильной кислоты ($\text{H}-\text{C}\equiv\text{N}$), аммиака и других низкомолекулярных соединений [4]. Кислород воздуха является катализатором процесса циклизации. Циклизованная структура термостабильна и при карбонизации превращается в турбостратный углерод с минимальной потерей массы. Турбостратный углерод – это совершенные плоские гексагональные сетки из атомов углерода (наименьшее расстояние между атомами 1,415 Å). После процесса термостабилизации следует процесс карбонизации стабилизированного ПАН-волокна – пиролиз стабилизированного волокна, при котором происходит его превращение в углеродное волокно.

Карбонизация проводится в атмосфере инертного газа при температуре 1000 ÷ 1500 °С. При температуре процесса из волокна удаляются практически все элементы, кроме углерода [5]. Следующим этапом является графитация. В результате графитации получают высокомодульное волокно, однако его прочность несколько понижена по сравнению с карбонизованным УВ. Графитация проводится в печах в инертной среде при температурах 1500 ÷ 3000 °С. Продолжительность процесса составляет от 1 до 10 минут. Волокно теряет в массе 5 ÷ 8 %. Повышение упругости достигается за счет упорядочивания кристаллической структуры и создания преимущественной ориентации кристаллов.

Необходимо отметить, что основной сложностью в реализации процесса термостабилизации является выделение большой удельной теплоты при нагреве ПАН волокна в интервале температур 200 ÷ 300 °С. Эта теплота составляет величину порядка $1,34 \cdot 10^6$ Дж/кг и называется «экзоэффектом» [3]. В результате происходит пережог волокна и оно становится непригодным для дальнейшей обработки [6].

Для сравнения были рассмотрены технологические способы нанесения покрытий на основе графена. Это обусловлено схожестью химической структуры соединений, а также наличием большого количества практических приложений [7]. В работе [8] описан способ газофазного нанесения покрытий графена на металлические подложки. Процесс осуществляли при температуре подложек 1000 °С с использованием потока, состоящего из метана и водорода в соотношении 1:2. Следует отметить, что сама подложка должна быть из материала, способного катализировать процесс роста графена (Pt, Mo, Ni). Покрытия могут быть получены с использованием более простых растворных методов, которые опираются на существующие методы получения оксида графита: метод Броди [9], метод Штаудинмайера [10] и метод Хаммерса [11], заключающиеся во взаимодействии графита с сильными окислителями. Примером растворного метода нанесения графена является способ, описанный в работе [12].

Нами разработаны 2 метода формирования углеродных покрытий, армированных наноструктурами.

Первый метод формирования армированных углеродных покрытий, заключается в синтезе углеродных наноструктур с использованием лазерного диспергирования смеси

катализатора (оксалат железа) и полиэтилена (ПЭ), предварительно нагретой до температуры 200 °С на следующей стадии предусмотрена очистка осажденного конденсата низкоэнергетическими ионами и формирование углеродного покрытия из плазмы импульсного катодно-дугового разряда. Установлено, что для синтеза углеродных наноструктур обязателен нагрев подложки до температуры не менее 350 °С. С ростом содержания катализатора в мишени, диспергируемой лазерным излучением, субшероховатость и средний размер наноструктур увеличивается. По всей видимости, такая закономерность объясняется диссоциацией оксалата железа и образованием углекислого газа, который выносит продукты диспергирования на кремниевую подложку. Размер и форма осаждаемых наноструктур варьируются достаточно широко.

Более перспективным способом переноса на подложку углеродных волокон или нанотрубок для армирования износостойких углеродных слоев является второй разработанный нами метод, заключающийся в формировании полимерного слоя, содержащего готовые углеродные нанотрубки, путем генерации аэрозольной фазы при помощи ультразвуковой ячейки. Использование уже готовых углеродных волокон или нанотрубок позволяет равномерно армировать углеродные покрытия однотипными по размерам структурами (рисунок 1).

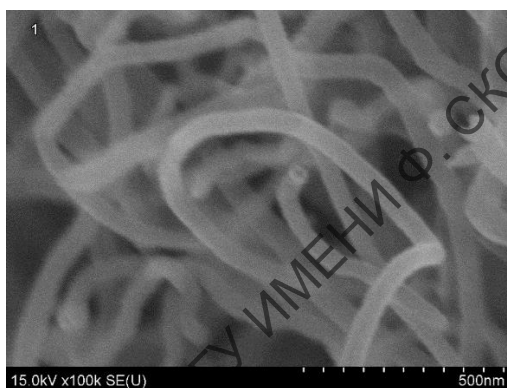


Рисунок 1 – ПЭМ-изображение углеродных нанотрубок, осаждаемых на подложку путем генерации аэрозольной фазы при помощи ультразвуковой ячейки

На процесс формирования наноструктур методом электронно-лучевого диспергирования полимеров существенное влияние оказывает наличие, выбор и концентрация катализатора (в работе был использован оксалат железа), нагрев подложки, а также плотность тока. Преимуществом разработанного метода армирования углеродных покрытий является то, что синтез армирующих наноструктур осуществляется при высоком вакууме (не более 10^{-2} Па) в едином технологическом цикле с осаждением углеродных слоев и при температуре менее 400 °С.

В свою очередь метод, заключающийся в формировании полимерного слоя, содержащего готовые углеродные нанотрубки, путем генерации аэрозольной фазы при помощи ультразвуковой ячейки, позволяет армировать углеродные покрытия более однородными структурами, чем метод, описанный выше.

Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства образования Республики Беларусь в рамках задания 2.64 и Белорусского республиканского фонда фундаментальных исследований в рамках договора №Т20М-002.

Список использованных источников

1 Структурные и термические характеристики полиакрило-нитрильных волокон как сырья для получения углеродных волокон / А. А. Свиридов [и др.] // Химические волокна. – 2009. – № 4. – С. 14–16.

2 Huang, F. A new polyacrylonitrile fiber for direct carbonization without oxidation / F. Huang // *Journal of Materials Science*. – 2018. – Vol. 53. – P. 8232–8240.

3 Исаев, А. С. Совершенствование тепловой работы печи термостабилизации при производстве углеродных волокон с целью сокращения энергозатрат: дис. канд. техн. наук: 05.14.04 / А. С. Исаев. – Москва : Национальный исследовательский технологический ун-т «МИСиС», 2016. – 127 с.

4 Щербина, Н. А. Модифицирование полиакрилонитрильного волокна с целью снижения горючести / Н. А. Щербина, Е. В. Бычкова, Л. Г. Панова // *Химические волокна*. – 2008. – № 6. – С. 17–19.

5 Структурные и химические превращения в процессах термоокислительной стабилизации сополимерных полиакрилонитрильных волокон / А. Т. Калашник [и др.] // *Химические волокна*. – 1999. – № 6. – С. 14–16.

6 Грибанов, А. В. Полиакрилонитрил – проблемы карбонизации / А. В. Грибанов, Ю. Н. Сазанов // *Журнал прикладной химии*. – 2008. – Т. 81. – С. 881–894.

7 Перепелкин, К. Е. Химические волокна: развитие производства, методы получения, свойства, перспективы / К. Е. Перепелкин. – Санкт-Петербург: РИО СПГУТД, 2008. – 354 с.

8 Cui, C. A cautionary note on graphene anti-corrosion coatings / C. Cui, A. T. O. Lim, J. Huang // *Nature Nanotechnology*. – 2017. – Vol. 12. – P. 834–835.

9 Comprehensive electrochemical study on corrosion performance of graphene coatings deposited by chemical vapour deposition at atmospheric pressure on platinum-coated molybdenum foil / S. Naghdí [et al.] // *Corrosion Science*. – 2018. – Vol. 130. – P. 31–44.

10 Brodie, B. C. On the atomic weight of graphite / B. C. Brodie // *Philosophical Transactions of the Royal Society*. – 1959. – Vol. 149. – P. 249–259.

11 Staudenmaier, L. Verfahren zur Darstellung der Graphitsäure / L. Staudenmaier // *Ber Dtsch chem Ges*. – 1998. – Vol. 31. – P. 1481–1487.

12 Hummers, W. S. Preparation of Graphitic Oxide / W. S. Hummers, R. E. Offeman // *Journal of the American Chemical Society*. – 1958. – Vol. 80. – P. 1339–1339.