
Научная статья

УДК 677.024.5

DOI: 10.18577/2307-6046-2022-0-7-63-73

ИССЛЕДОВАНИЕ УСТОЙЧИВОСТИ УГЛЕРОДНЫХ ВОЛОКОН К ОКИСЛЕНИЮ

А.И. Сидорина¹, А.М. Сафронов¹

¹Федеральное государственное унитарное предприятие «Всероссийский научно-исследовательский институт авиационных материалов» Национального исследовательского центра «Курчатовский институт», Москва, Россия; admin@viam.ru

Аннотация. Представлены результаты исследования устойчивости углеродных волокон различных типов и разных производителей к окислению методом воздействия заданной температуры в течение определенного времени. Исследованы высокопрочные углеродные волокна со стандартным и средним модулем упругости. Рассмотрены результаты краткосрочных и долгосрочных испытаний и термогравиметрического анализа. Показано, что среди исследуемых волокон наибольшим термоокислительным сопротивлением обладают высокопрочные углеродные волокна со средним модулем упругости.

Ключевые слова: углеродные волокна, армирующие наполнители, термоокислительное сопротивление углеродных волокон, термоокисление

Для цитирования: Сидорина А.И., Сафронов А.М. Исследование устойчивости углеродных волокон к окислению // Труды ВИАМ. 2022. № 7 (113). Ст. 06. URL: <http://www.viam-works.ru>. DOI: 10.18577/2307-6046-2022-0-7-63-73.

Scientific article

STUDY OF THE RESISTANCE OF CARBON FIBERS TO OXIDATION

A.I. Sidorina¹, A.M. Safronov¹

¹Federal State Unitary Enterprise «All-Russian Scientific-Research Institute of Aviation Materials» of National Research Center «Kurchatov Institute», Moscow, Russia; admin@viam.ru

Abstract. Presents the results of a study of the resistance to oxidation of various types and manufacturers carbon fibers by exposure to a given temperature for a certain time. High-strength carbon fibers with standard and intermediate Young's modulus were investigated. The obtained results of short-term and long-term tests correlate with the results of thermogravimetric analysis. It is shown that among the studied fibers, high-strength carbon fibers with intermediate Young's modulus have the greatest thermal oxidative resistance.

Keywords: carbon fibers, reinforcing fillers, thermal oxidative resistance of carbon fibers, thermal oxidation

For citation: Sidorina A.I., Safronov A.M. Study of the resistance of carbon fibers to oxidation. *Trudy VIAM*, 2022, no. 7 (113), paper no. 06. Available at: <http://www.viam-works.ru>. DOI: 10.18577/2307-6046-2022-0-7-63-73.

Введение

Внимание к углеродным волокнам как перспективному современному материалу не ослабевает в последние десятилетия по причине широких возможностей применения углеродных волокон в различных специальных областях производства: аэрокосмической

и химической промышленности [1, 2], автомобилестроении, общем машиностроении, ракетостроении, ядерной энергетике, а также при армировании композиционных материалов на основе различных матриц [3]. Причинами постоянно расширяющегося применения углеродных волокон являются их уникальные свойства (в том числе высокая термостойкость), технологичность и возможность вторичной переработки [4]. Основным фактором, ограничивающим применение углеродных волокон в основном высокотехнологичными областями производства, является их высокая стоимость, которая складывается из стоимости прекурсора, затрат на его переработку, выхода по углероду и др.

Структура и свойства углеродных волокон

Свойства углеродных волокон определяются типом исходного сырья (химическим составом прекурсора, его структурой и физико-механическими свойствами), а также условиями переработки прекурсора путем высокотемпературного контролируемого пиролиза: температурно-временными параметрами процессов окисления и карбонизации, условиями натяжения, наличием или отсутствием стадии графитации в технологическом процессе, поверхностной обработки готовых волокон (например, травление поверхности методом электрохимической обработки, как известно, приводит к увеличению содержания торцевых атомов углерода).

Свойства углеродных волокон значительно различаются в зависимости от структуры. Известно что, основой структуры углеграфитовых соединений является плоская макромолекула, состоящая из сконденсированных ароматических циклов с сильно выраженной системой полисопряжения, а графитоподобные соединения имеют слоистое строение, что способствует выраженной анизотропии их характеристик [5]. В углеродных волокнах атомные слои представляют собой базисные графеновые структуры (плоскости), кривизна и дефектность которых зависит от условий получения волокна. Основной структурной единицей большинства углеродных волокон является кристаллит турбостатной структуры, который состоит из пакета слоев базисных графеновых плоскостей, смещенных относительно идеального положения кристалла графита. Кристаллиты, в свою очередь, образуют такие элементы структуры, как микрофибриллы и фибриллы углеродного волокна [6].

Морфология углеродного волокна – форма поперечного сечения волокна и его строение (наличие оболочки и ядра, слоев с различной структурой и плотностью), а также фибриллярность структуры – наследуется от исходных полимерных волокон-прекурсоров. В структуре углеродных волокон, полученных из полимерных прекурсоров, графеновые плоскости ориентированы преимущественно вдоль оси волокна. Для волокон, полученных на основе полиакрилонитрильного (ПАН) прекурсора, гексагон в графеновой плоскости ориентирован вдоль оси волокна боковой гранью [5]. Степень ориентации углеродных слоев определяется структурой полимерного волокна и натяжением волокон при термообработке, а также степенью предварительной вытяжки полимерного прекурсора [7].

Высокопрочное углеродное волокно имеет выраженное фибриллярное строение с кристаллитами малых размеров, которые в незначительной степени определяют структуру волокна. С ростом температуры термообработки (ТТО) размер кристаллитов увеличивается [8], и они становятся определяющим элементом структуры *высокомодульного* волокна. Модуль упругости углеродного волокна определяется степенью его кристалличности, последовательным расположением кристаллических и аморфных участков вдоль оси волокна, т. е. степенью графитации и конечной ТТО в процессе получения волокна. Для высоко- и сверхвысокомодульных углеродных волокон характерна

высокая степень графитации и высокий модуль упругости. Как и графеновые плоскости, кристаллиты во всех типах волокон, полученных на основе полимерных прекурсоров, ориентированы преимущественно вдоль оси волокна [4]. Тем не менее типичные для высокопрочных волокон значения модуля упругости 250–300 ГПа обусловлены неполной ориентацией слоев вдоль оси волокна. При этом, согласно работе [7], для углеродных волокон на основе ПАН-прекурсора достижения полной графитации не наблюдалось.

Таким образом, свойства углеродных волокон зависят от степени кристалличности, распределения кристаллитов, содержания углерода, ориентации молекул и количества дефектов. Параметрами, определяющими упруго-прочностные свойства волокон, являются длина кристаллитов и угол их разориентации, а очагом разрушения часто является не крупный дефект, а разориентированные кристаллиты.

В зависимости от структуры и степени ориентации кристаллитов углеродные волокна можно классифицировать по группам согласно табл. 1 [4].

Таблица 1

Классификация углеродных волокон по типам

Тип углеродного волокна	Модуль упругости, ГПа	Отношение прочность/модуль упругости	Максимальная температура конечной термообработки, °С
Высокопрочные со стандартным модулем	200–280	0,015–0,020	~1500
Среднемодульные	280–300	0,010–0,015	
Высокомодульные	300–500	<0,01	>2000
Сверхвысокомодульные	≥500		

По сравнению с органическими волокнами углеродные волокна химически инертны и обладают высокой устойчивостью к действию кислот, щелочей и органических растворителей по причине графитоподобной структуры. В отличие от металлов углеродные волокна не подвержены воздействию коррозии.

Окисление углеродных волокон

В нормальных условиях при отсутствии окислителей (в инертных средах или в вакууме) большинство углеродных волокон устойчивы до температуры >3000 °С. Однако при нагреве углеродных волокон даже в инертной среде до температур, превышающих температуру их получения, в волокнах протекают необратимые процессы структурообразования, сопровождающиеся совершенствованием структуры кристаллитов.

В окислительной среде большинство углеродных волокон неустойчивы к воздействию горячего воздуха и пламени. Процесс разрушения углеродного волокна при термоокислении зависит от типа волокна – исходного сырья, конечной ТТО и поверхностной обработки волокна. Как отмечено ранее, с увеличением температуры термообработки увеличивается размер кристаллитов волокна. Так, окисление углеродных волокон, получаемых по технологии с ТТО до 2000 °С (преобладающее большинство серийно производимых волокон), характеризуется автокаталитическим механизмом реакции, определяемым в том числе пористостью волокна, который более подробно рассмотрен далее. Таким образом, температуры, при которых волокна различных типов начинают терять массу в кислороде, воздухе, углекислом газе и водяном паре, находятся в диапазоне 300–800 °С [9].

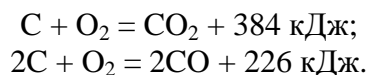
Сравнительно низкая устойчивость углеродных волокон к окислению (до 550 °С на воздухе) приводит к тому, что при нагреве в кислородсодержащей среде (на воздухе, а также в присутствии окислителей) приблизительно с температуры 400 °С волокно начинает разрушаться, в том числе с образованием газообразных соединений, что способствует потере массы волокна. По своей сути процесс окисления углеродного волокна представляет собой унос атомов углерода из графитоподобных структур. Иногда в незначительной степени окисление может приводить к увеличению массы волокна за счет образования химических связей с различными кислородсодержащими функциональными группами на поверхности волокна. Так, в результате окисления на поверхности углеродного волокна образуются лактонные, карбоксильные и другие кислородсодержащие группы.

В атмосфере Земли наиболее распространено окисление за счет молекулярного кислорода. Атомарный кислород более реакционноспособен, чем молекулярный кислород, и является наиболее распространенным компонентом атмосферы околоземной орбиты [10]. Окисление атомарным кислородом должно учитываться при разработке материалов для аэрокосмической промышленности. Катализатором процесса окисления также является щелочная среда. Таким образом, при разработке материалов необходимо учитывать различные факторы эксплуатационного воздействия [11–13].

Для идеальной плоской молекулы графита реакции окисления реализуются либо в результате внедрения атомов в межплоскостное пространство, либо за счет краевых дефектов плоскости (например, наличия атомов углерода с нескомпенсированной валентностью на торцах плоскостей) [5]. Следовательно, для углеродного волокна возможно протекание двух типов реакций:

- реакции (преимущественно окисление) функциональных групп или торцевых атомов углерода с нескомпенсированной валентностью;
- образование соединений внедрения – внедрение (интеркалирование) атомов или групп атомов (щелочные металлы, галогены и др.) в пространство между плоскостями.

Процесс взаимодействия углеродных материалов с кислородом воздуха характеризуется значительной экзотермичностью и может приводить к возникновению процесса горения, т. е. самоподдерживающегося окисления с образованием газообразных соединений:



В зависимости от структуры волокна механизм и кинетика процесса могут существенно различаться. Значительную роль при этом играет пористость волокна. Наличие у углеродных волокон из ПАН-прекурсора фибриллярного строения и межфибриллярных пор способствует внутрипоровому протеканию реакции окисления, сопровождающейся значительным локальным выделением тепла и реализацией цепного процесса. Особое значение в процессах термоокисления имеет наличие на поверхности волокна функциональных групп, способных взаимодействовать с реакционноспособной газовой средой при повышенной температуре.

Окисление углеродных волокон приводит к снижению их свойств, в первую очередь физико-механических. В работе [14] показано, что для волокон, полученных на основе ПАН-прекурсора, под воздействием кислорода воздуха при температурах 400–700 °С с повышением температуры значительно снижается предел прочности при растяжении, однако модуль упругости практически не изменяется. В процессе окисления происходит уменьшение среднего размера кристаллитов за счет уменьшения размеров кристаллитов во внешнем слое волокна и увеличение расстояния между графитовыми плоскостями, что сопровождается увеличением плотности волокна и потерей массы.

Увеличение межплоскостных расстояний предположительно обусловлено реакцией кислорода с атомами углерода с образованием функциональных групп $-\text{COOH}$, $\text{C}-\text{O}-\text{C}$ и $\text{C}=\text{O}$.

Окисление может ограничивать применение углеродных волокон и материалов на их основе. От окисления углеродные волокна предохраняют кислородостойкими защитными покрытиями из тугоплавких соединений или термостойких связующих. Наибольшее распространение в промышленности получили пиролитические покрытия.

Исследование устойчивости углеродных волокон к окислению представляет интерес в связи с тем, что от окислительной устойчивости армирующего наполнителя будет зависеть устойчивость к окислительному воздействию композиционного материала на его основе [15]. Исследованию кинетики окисления углеродных волокон различных типов посвящено большое количество работ [16–20].

На рис. 1 приведены кривые потери массы при окислении, а в табл. 2 – некоторые характеристики углеродных волокон различных марок, исследованных в работе [21]. Как видно из представленных данных, наибольшая потеря массы при термоокислении наблюдается для волокна марки T300B, которое характеризуется наименьшей плотностью и содержанием углерода. По результатам исследований волокна марок T300C и AS-4 демонстрировали более высокую термоокислительную стойкость и схожий характер потери массы, хотя свойства данных волокон значительно отличаются.

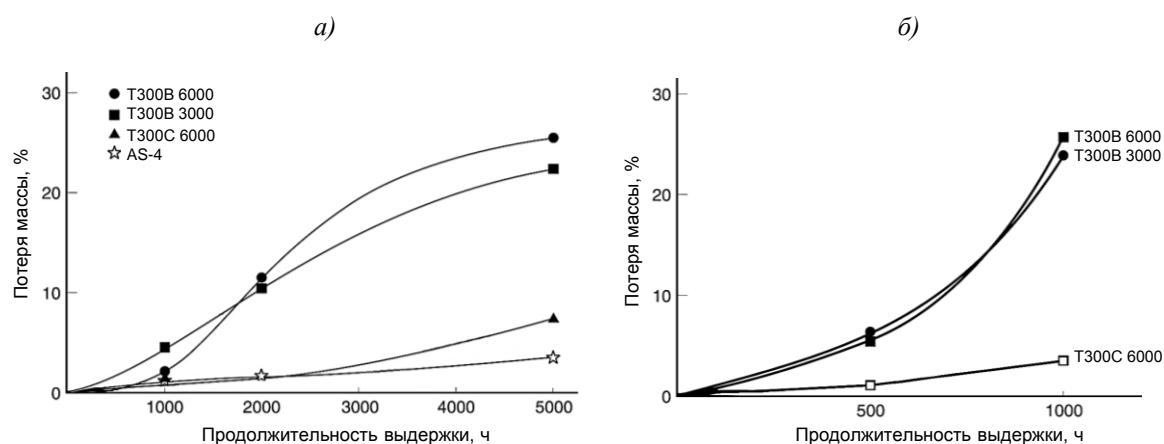


Рис. 1. Потеря массы углеродных волокон после выдержки при температурах 250 (а) и 300 °С (б) [21]

Таблица 2

Характеристики углеродных волокон различных производителей и результаты их исследования по определению потери массы при термоокислении [21]

Углеродное волокно	Модуль упругости при растяжении, ГПа	Содержание углерода, % (по массе)	Содержание примесей, ppm						Плотность, г/см ³	Массовая доля аппрета, %	Потеря массы, %, после 2000 ч при 250 °С
			Na	Si	Mg	Ca	Fe	Al			
Hercules (Hexcel) AS-4	234	94,7	10 ⁴	200	35	35	5	6	1,81	1,0	1,6
Toray T300B	232	93,4	200	200	10	10	10	10	1,72	1,2	11,0
Toray T300C	225	95,1	<30	80	<10	<10	<5	10	1,74	0,9	1,5

В работе [9] проведены исследования потери массы углеродными волокнами со значениями модуля упругости при растяжении 207–348 ГПа в результате краткосрочной выдержки в воздушной среде в диапазоне 430–470 °С и длительной выдержки при температурах 316 и 371 °С. Показано, что после выдержки волокон с модулем упругости при растяжении 207–276 ГПа при температуре 430 °С в течение 60 ч потеря массы составила не менее 5 %. Наибольшую устойчивость к окислению (потеря массы 1 % при температуре 470 °С) демонстрировали образцы из углеродных волокон марки T650/50X с модулем упругости при растяжении 345 ГПа. В случае длительных испытаний потеря массы после выдержки при температуре 371 °С в течение 500 ч составила от 31 (для волокна марки T650/42) до 78 % (для волокна марки T300 3K). Примечательно, что испытания углеродных волокон с модулем упругости при растяжении 345 ГПа продолжались в течение 21000 ч (2,4 года). Кроме того, отмечено, что потери массы волокнами после 60 ч при температурах 430 или 450 °С коррелируют с результатами испытаний в течение 1000 или 2000 ч при температуре 316 °С.

Цель данной работы – исследование устойчивости углеродных волокон различных типов и разных производителей к окислению.

Материалы и методы

Объектами исследования являются углеродные волокна, полученные на основе ПАН-прекурсора: UMT42S-3K-EP и UMT49S-12K-EP производства ООО «Алабуга-Волокно» (Россия), SYT45-3K, SYT49S-12K и SYT55S-12K производства Zhongfu Shen Ying Carbon Fiber Co Ltd (Китай), Tansome H3055-12K производства Hyosung Corporation (Южная Корея), Tenax HTA40 E13 3K производства Teijin Carbon Europe GmbH (Германия). Номинальные характеристики исследуемых углеродных волокон приведены в табл. 3.

Таблица 3

Характеристики углеродных волокон согласно данным от производителей

Углеродное волокно	Линейная плотность, текс	Прочность при растяжении, МПа	Модуль упругости при растяжении, ГПа	Удлинение при разрыве, %	Плотность, г/см ³	Массовая доля аппретата, %
Высокопрочные волокна со стандартным модулем упругости						
UMT42S-3K-EP	190	4200	250	1,5	1,78	1,1
UMT49S-12K-EP	770	4900	260	1,8	1,78	1,1
SYT45-3K	198	4000	230	1,9	1,79	0,8
SYT49S-12K	800	4900	230	2,1	1,79	1,0
HTA40 E13 3K	200	4100	240	1,7	1,77	1,3
Высокопрочные волокна со средним модулем упругости						
SYT55S-12K	450	5900	295	2,0	1,79	0,7
H3055-12K	725	5516	290	1,9	1,80	1,0

Определение термоокислительного сопротивления углеродных волокон проводили по ГОСТ 33598–2015. Сущность данного метода заключалась в том, что образец углеродного волокна подвергали воздействию заданной температуры в течение определенного времени: 375 °С в течение 24 ч при испытаниях по методу А (краткосрочные испытания) или 315 °С в течение 500 ч при испытаниях по методу Б (долгосрочные испытания). После воздействия повышенной температуры определяли потерю массы образца относительно первоначального значения. Чем меньше потеря массы образцом, тем большее термоокислительное сопротивление он демонстрировал. При испытании исследовано по 10 образцов углеродного волокна каждой марки. Испытания проводили на образцах с эпоксидным аппретом.

Термогравиметрический анализ (ТГА) волокон проводили на приборе синхронного термического анализа TGA/DSC 3+ фирмы Mettler Toledo (Швейцария). Навеска образца составляла от 5 до 7 мг. Образцы углеродных волокон укладывали в корундовый тигель без крышки. Испытания проводили по следующему режиму: нагрев со скоростью 20 °С/мин с 25 до 1000 °С в среде воздуха при скорости продувки 70 мл/мин.

Результаты и обсуждение

В данной работе исследованы углеродные волокна различных типов с эпоксидным аппретом:

- высокопрочные со стандартным модулем упругости – марок UMT42S-3K-EP, UMT49S-12K-EP, SYT45-3K, SYT49S-12K и HTA40 E13 3K;
- высокопрочные со средним модулем упругости – марок SYT55S-12K и H3055-12K.

Результаты ТГА исследуемых углеродных волокон приведены на рис. 2. Полученные кривые показывают, что интенсивная потеря массы при окислении в воздушной среде для углеродных волокон марок UMT42S-3K-EP, UMT49S-12K-EP и SYT49S-12K начинается в диапазоне температур от 500 до 600 °С, характерном для углеродных материалов. Основные процессы разложения в окислительной среде для волокон марок SYT49S-12K и UMT49S-12K-EP протекают при более низких температурах по сравнению с волокном марки UMT42S-3K-EP: 550–800 и 600–900 °С соответственно. Смещение кривой потери массы в область более высоких температур для углеродного волокна марки UMT42S-3K-EP может быть обусловлено более совершенной структурой поверхности исследуемого образца (по сравнению с образцом углеродного волокна марки UMT49S-12K-EP), а также более равномерным распределением аппрета по поверхности волокна. Кривые потери массы для углеродных волокон марок SYT49S-12K и UMT49S-12K-EP практически совпадают, несмотря на различие в величинах модуля упругости данных волокон (230 и 260 ГПа соответственно), а следовательно, более крупном размере кристаллитов для волокна UMT49S-12K-EP, что может свидетельствовать о наличии на поверхности исследуемого образца данного волокна пор, не покрытых аппретом участков или границ кристаллитов с функциональными группами и активными краевыми атомами углерода.

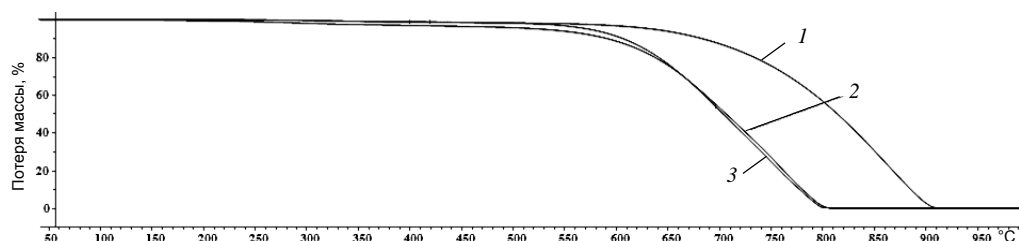


Рис. 2. Термогравиметрические кривые (воздушная среда) для углеродных волокон марок UMT42S-3K-EP (1), UMT49S-12K-EP (2) и SYT49S-12K (3)

Результаты краткосрочных и долгосрочных испытаний по определению термоокислительного сопротивления углеродных волокон представлены в табл. 4.

По результатам кратко- и долгосрочных испытаний среди исследуемых волокон наибольшим термоокислительным сопротивлением обладают высокопрочные углеродные волокна со средним модулем упругости марки H3055-12K. Потеря массы для волокон H3055-12K составила 1,06 и 1,39 % при испытаниях по методу А и Б соответственно. Кроме того, указанные углеродные волокна обладают наибольшей плотностью среди исследованных образцов. Для среднемодульных углеродных волокон марки SYT55S-12K потеря массы при окислении в результате долгосрочных испытаний в 2 раза превысила потерю массы по сравнению с краткосрочными испытаниями.

Полученные результаты могут свидетельствовать о более высокой степени графитации и совершенной структуре волокна H3055-12K по сравнению с волокном SYT55S-12K.

Среди высокопрочных волокон со стандартным модулем упругости потерей массы при окислении до 3 % по обоим методам испытаний характеризуются углеродные волокна марок UMT42S-3K-EP, UMT49S-12K-EP и SYT49S-12K. Углеродные волокна UMT42S-3K-EP и UMT49S-12K-EP имеют более высокий модуль упругости (более высокую степень графитации) по сравнению с остальными волокнами со стандартным модулем упругости, что обеспечило им большее термоокислительное сопротивление.

Наибольшей потерей массы (наименьшей устойчивостью к термоокислению) обладают углеродные волокна типа T300 марок SYT45-3K и HTA40 E13 3K, что коррелирует с их более низкими значениями характеристик – прочностью и модулем упругости при растяжении и плотностью (табл. 3). Полученные результаты могут также свидетельствовать о более активной поверхности (наличии большого количества краевых атомов углерода и функциональных групп) и закономерно меньшем размере кристаллитов исследуемых волокон типа T300.

Таблица 4

Результаты испытаний по определению термоокислительного сопротивления углеродных волокон

Углеродное волокно	Потеря массы* при окислении, %, при испытаниях по методу	
	А	Б
Высокопрочные волокна со стандартным модулем упругости		
UMT42S-3K-EP	<u>0,96–1,35</u> 1,21 (CV** = 12,0 %)	<u>2,48–2,98</u> 2,65 (CV = 5,52 %)
UMT49S-12K-EP	<u>1,06–1,20</u> 1,12 (CV = 4,64 %)	<u>1,48–1,69</u> 1,58 (CV = 4,02 %)
SYT45-3K	<u>7,97–9,25</u> 8,55 (CV = 5,54 %)	<u>29,79–34,05</u> 31,82 (CV = 4,50 %)
SYT49S-12K	<u>1,07–1,31</u> 1,19 (CV = 6,56 %)	<u>2,08–2,27</u> 2,16 (CV = 2,68 %)
HTA40 E13 3K	<u>2,25–2,52</u> 2,42 (CV = 5,88 %)	<u>6,14–7,62</u> 6,71 (CV = 8,20 %)
Высокопрочные волокна со средним модулем упругости		
SYT55S-12K	<u>1,44–1,73</u> 1,56 (CV = 9,22 %)	<u>2,99–3,34</u> 3,17 (CV = 3,48 %)
H3055-12K	<u>1,01–1,11</u> 1,06 (CV = 3,40 %)	<u>1,31–1,49</u> 1,39 (CV = 4,40 %)

* В числителе – минимальное и максимальное значения, в знаменателе – среднее.
** Коэффициент вариации.

Как отмечено ранее, испытания для определения стойкости углеродных волокон к окислению проводят с целью выбора наиболее устойчивых волокон для применения их в качестве армирующего наполнителя в высокотемпературных композиционных материалах. В качестве основных факторов, влияющих на устойчивость углеродных волокон к окислению, выделяют: тип прекурсора, модуль упругости волокна, наличие примесей в волокне (особенно металлов – в частности, щелочных, например натрия [21], который может присутствовать в волокне после формования ПАН прекурсора из растворов в роданиде натрия). Выдвигались предположения, что с увеличением содержания натрия

в волокне его термоокислительная устойчивость снижается. Однако по другим данным термоокислительная устойчивость волокна не всегда связана с наличием примесей натрия или калия, а в большей степени определяется количеством кислорода на поверхности волокна и его поверхностной обработкой. Значительное влияние на устойчивость углеродного волокна к окислению может оказывать также наличие и тип аппрета на его поверхности. Следует отметить, что в данной работе исследования проводили на образцах с аппретом, поэтому влияние наличия и типа аппрета на устойчивость волокон к термоокислению требует дополнительного изучения.

Работа выполнена с использованием оборудования ЦКП «Климатические испытания» НИЦ «Курчатовский институт» – ВИАМ.

Заключения

Кинетика окисления углеродного волокна зависит от типа волокна – его структуры (степени кристалличности, количества активных центров, выступающих инициаторами окисления, и т. д.), которая в свою очередь определяется свойствами прекурсора и параметрами технологического процесса производства углеродного волокна. Кроме того, значительное влияние на устойчивость волокна к окислению может оказывать количество кислорода на поверхности волокна и его поверхностная обработка (в том числе аппретирование). Влияние наличия и типа аппрета на устойчивость углеродных волокон к термоокислению требует дополнительного изучения.

В связи с тем, что устойчивость углеродного волокна к окислению увеличивается с ростом степени графитации (модуля упругости волокна), а волокна, полученные при самых высоких конечных ТТО или имеющие наиболее высокие значения модуля упругости, обладают наилучшей термоокислительной устойчивостью, при разработке новых композиционных материалов с высокой стойкостью к окислительному воздействию можно при выборе армирующего наполнителя руководствоваться номинальными значениями модуля упругости волокна, что не исключает необходимости проведения предварительных испытаний по определению устойчивости выбранной марки волокна к окислению.

Однако существует мнение, что для достижения высокотемпературной устойчивости системы композиционного материала необязательно использовать в качестве армирующего наполнителя наиболее устойчивые волокна, а повысить устойчивость углеродного волокна к окислению возможно при использовании термоустойчивого аппрета или связующего. Данный подход позволит применить в качестве армирующего наполнителя для высокотемпературных композиционных материалов углеродные волокна с достаточным уровнем упруго-прочностных свойств и более низкой стоимостью, чем у среднемодульных волокон.

По результатам данной работы показано, что в конструкционных материалах, как и предполагалось ранее [7], в дальнейшем все большее применение будут находить высокопрочные углеродные волокна со средним модулем упругости при условии их доступности и конкурентоспособной стоимости.

В целом накопление сведений о свойствах углеродных волокон различных типов способствует расширению их применения для создания композиционных материалов с особыми свойствами.

Список источников

1. Каблов Е.Н. Становление отечественного космического материаловедения // Вестник РФФИ. 2017. № 3. С. 97–105.
2. Сидорина А.И. Мультиаксиальные углеродные ткани в изделиях авиационной техники (обзор) // Авиационные материалы и технологии. 2021. № 3 (64). Ст. 10. URL: <http://www.journal.viam.ru> (дата обращения: 01.04.2022). DOI: 10.18577/2713-0193-2021-0-3-105-116.

3. Гуняева А.Г., Сидорина А.И., Курносков А.О., Клименко О.Н. Полимерные композиционные материалы нового поколения на основе связующего ВСЭ-1212 и наполнителей, альтернативных наполнителям фирм Porcher Ind. и Toho Tenax // *Авиационные материалы и технологии*. 2018. № 3 (52). С. 18–26. DOI: 10.18577/2071-9140-2018-0-3-18-26.
4. Park S.-J. *Carbon Fibers*. Singapore: Springer Verlag, 2019. 358 p.
5. Варшавский В.Я. Углеродные волокна. М.: Варшавский В.Я., 2007. 500 с.
6. Михайлин Ю.А. Конструкционные полимерные композиционные материалы. М.: Научные основы и технологии, 2008. 822 с.
7. Углеродные волокна и углекомполиты / под ред. Э. Фитцера. М.: Мир, 1988. 338 с.
8. Говоров А.В., Галигузов А.А., Тихонов Н.А. и др. Исследование кинетики окисления углеродных волокон различных типов // *Новые огнеупоры*. 2015. № 11. С. 34–39.
9. *Comprehensive Composite Materials* / ed. A. Kelly, C. Zweben. Oxford: Pergamon Press, 2000. 6000 p.
10. Tagawa M., Ohmae N., Umeno M. et al. Surface Characterization of Carbon Fibers Exposed to 5 eV Energetic Atomic Oxygen Beam Studied by Wetting Force Measurements // *Japanese Journal of Applied Physics*. 1991. Vol. 30. P. 2134–2138.
11. Лаптев А.Б., Николаев Е.В., Колпачков Е.Д. Термодинамические характеристики старения полимерных композиционных материалов в условиях реальной эксплуатации // *Авиационные материалы и технологии*. 2018. № 3 (52). С. 80–88. DOI: 10.18577/2071-9140-2018-0-3-80-88.
12. Каблов Е.Н. Роль фундаментальных исследований при создании материалов нового поколения // Тез. докл. XXI Менделеевского съезда по общей и прикладной химии: в 6 т. СПб., 2019. Т. 4. С. 24.
13. Ветрова Е.Ю., Щекин В.К., Курс М.Г. Сравнительная оценка методов определения коррозионной агрессивности атмосферы // *Авиационные материалы и технологии*. 2019. № 1 (54). С. 74–81. DOI: 10.18557-2071-9140-2019-0-1-74-81.
14. Tong Y., Wang X., Su H., Xu L. Oxidation kinetics of polyacrylonitrile-based carbon fibers in air and the effect on their tensile properties // *Corrosion Science*. 2011. Vol. 53. P. 2484–2488.
15. Каблов Е.Н. Материалы нового поколения и цифровые технологии их переработки // *Вестник Российской академии наук*. 2020. Т. 90. № 4. С. 331–334.
16. Wang Z.M., Yamashita N., Wang Z.X. et al. Air oxidation effects on microporosity, surface property, and CH₄ adsorptivity of pitch-based activated carbon fibers // *Journal of Colloid Interface Science*, 2004. Vol. 276. Is. 1. P. 143–150.
17. Rong H., Ryu Z., Zheng J., Zhang Y. Effect of air oxidation of Rayon-based activated carbon fibers on the adsorption behavior for formaldehyde // *Carbon*. 2002. Vol. 40. P. 2291–2300.
18. Poila E.J., Serra J.L. Oxidation of Carbon Fiber-Reinforced Silicon Carbide Matrix Composites at Reduced Oxygen Partial Pressures // *Journal of the American Ceramic Society*. 2011. Vol. 94. Is. 7. P. 2185–2192.
19. Hosokai S., Kishimoto K., Norinaga K. et al. Characteristics of Gas-Phase Partial Oxidation of Nascent Tar from the Rapid Pyrolysis of Cedar Sawdust at 700–800 °C // *Energy & Fuels*. 2010. Vol. 24. P. 2900–2009.
20. Gourdin C. Ageing of carbon fibres of various origins // 4th Int. SAMPE Conference. Bourdeaux, 1983. P. 49–61.
21. Morgan P. *Carbon Fibers and Their Composites*. Florida: CRC Press, 2005. 1200 p.

References

1. Kablov E.N. Formation of domestic space materials science. *Vestnik RFFI*, 2017, no. 3, pp. 97–105.
2. Sidorina A.I. Multiaxial carbon fabrics in the products of aviation technology (review). *Aviation materials and technologies*, 2021, no. 3 (64), paper no. 10. Available at: <http://www.journal.viam.ru> (accessed: April 1, 2022). DOI: 10.18577/2713-0193-2021-0-3-105-116.
3. Gunyaeva A.G., Sidorina A.I., Kurnosov A.O., Klimenko O.N. Polymeric composite materials of new generation on the basis of binder VSE-1212 and the filling agents alternative to ones of Porcher Ind. and Toho Tenax. *Aviacionnye materialy i tehnologii*, 2018, no. 3 (52), pp. 18–26. DOI: 10.18577/2071-9140-2018-0-3-18-26.

4. Park S.-J. *Carbon Fibers*. Singapore: Springer Verlag, 2019, 358 p.
5. Varshavsky V.Ya. *Carbon fibres*. Moscow: Varshavsky V.Ya., 2007, 496 p.
6. Mikhailin Yu.A. *Structural polymeric composite materials*. Moscow: Nauchnye osnovy i tekhnologii, 2008, 822 p.
7. *Carbon fibers and carbon composites*. Ed. E. Fitzer. Moscow: Mir, 1988, 338 p.
8. Govorov A.V., Galiguzov A.A., Tikhonov N.A. et al. Investigation of the kinetics of oxidation of carbon fibers of various types. *Novye ognepory*, 2015, no. 11, pp. 34–39.
9. *Comprehensive Composite Materials*. Ed. A. Kelly, C. Zweben. Oxford: Pergamon Press, 2000, 6000 p.
10. Tagawa M., Ohmae N., Umeno M. et al. Surface Characterization of Carbon Fibers Exposed to 5 eV Energetic Atomic Oxygen Beam Studied by Wetting Force Measurements. *Japanese Journal of Applied Physics*, 1991, vol. 30, pp. 2134–2138.
11. Laptsev A.B., Nikolayev E.V., Kolpachkov E.D. Thermodynamic characteristics of aging of polymeric composite materials under conditions of real exploitation. *Aviacionnye materialy i tekhnologii*, 2018, no. 3, pp. 80–88. DOI: 10.18577/2071-9140-2018-0-3-80-88.
12. Kablov E.N. The role of fundamental research in the creation of new generation materials. *Reports of the XXI Mendeleev Congress on General and Applied Chemistry*: in 6 vols. St. Petersburg, 2019, vol. 4, p. 24.
13. Vetrova E.Yu., Shchekin V.K., Kurs M.G. Comparative evaluation of methods for the determination of corrosion aggressivity of the atmosphere. *Aviacionnye materialy i tekhnologii*, 2019, no. 1 (54), pp. 74–81. DOI: 10.18577/2071-9140-2019-0-1-74-81.
14. Tong Y., Wang X., Su H., Xu L. Oxidation kinetics of polyacrylonitrile-based carbon fibers in air and the effect on their tensile properties. *Corrosion Science*, 2011, vol. 53, pp. 2484–2488.
15. Kablov E.N. Materials of a new generation and digital technologies for their processing. *Vestnik Rossiyskoy akademii nauk*, 2020, vol. 90, no. 4, pp. 331–334.
16. Wang Z.M., Yamashita N., Wang Z.X. et al. Air oxidation effects on microporosity, surface property, and CH₄ adsorptivity of pitch-based activated carbon fibers. *Journal of Colloid Interface Science*, 2004, vol. 276, is. 1, pp. 143–150.
17. Rong H., Ryu Z., Zheng J., Zhang Y. Effect of air oxidation of Rayon-based activated carbon fibers on the adsorption behavior for formaldehyde. *Carbon*, 2002, vol. 40, pp. 2291–2300.
18. Poila E.J., Serra J.L. Oxidation of Carbon Fiber-Reinforced Silicon Carbide Matrix Composites at Reduced Oxygen Partial Pressures. *Journal of the American Ceramic Society*, 2011, vol. 94, is. 7, pp. 2185–2192.
19. Hosokai S., Kishimoto K., Norinaga K. et al. Characteristics of Gas-Phase Partial Oxidation of Nascent Tar from the Rapid Pyrolysis of Cedar Sawdust at 700–800 °C. *Energy & Fuels*, 2010, vol. 24, pp. 2900–2009.
20. Gourdin C. Ageing of carbon fibres of various origins. *4th Int. SAMPE Conference*. Bourdeaux, 1983, pp. 49–61.
21. Morgan P. *Carbon Fibers and Their Composites*. Florida: CRC Press, 2005, 1200 p.

Информация об авторах

Сидорина Александра Игоревна, начальник сектора, к.т.н., НИЦ «Курчатовский институт» – ВИАМ, admin@viam.ru

Сафронов Андрей Михайлович, ведущий инженер, НИЦ «Курчатовский институт» – ВИАМ, admin@viam.ru

Information about the authors

Alexandra I. Sidorina, Head of Sector, Candidate of Sciences (Tech.), NRC «Kurchatov Institute» – VIAM, admin@viam.ru

Andrey M. Safronov, Leading Engineer, NRC «Kurchatov Institute» – VIAM, admin@viam.ru

Статья поступила в редакцию 04.05.2021; одобрена и принята к публикации после рецензирования 13.05.2022.

The article was submitted 04.05.2022; approved and accepted for publication after reviewing 13.05.2022.