

РАЗРАБОТКА ТЕХНОЛОГИИ ТЕРМОСТОЙКИХ НЕОРГАНИЧЕСКИХ ЗАЩИТНЫХ ПОКРЫТИЙ УГЛЕРОДНЫХ МАТЕРИАЛОВ

А.А. Целовальникова¹, Д.А. Трубин²

Акционерное общество «Центральный научно-исследовательский институт материалов», 191014, Санкт-Петербург, ул. Парадная, 8, e-mail: info@cniim.com

Получены керамические покрытия оксидов кремния, алюминия и циркония золь-гель методом на углеродных волокнах с целью предотвращения окисления и разрушения волокна при температурах свыше 450°C. Используются различные комбинации и соотношения оксидов. Результаты сканирующей электронной микроскопии, рентгенографии показали изменение топографических свойств углеродного волокна при осаждении на него покрытий. Испытания на огнестойкость показали, что окислительная стойкость образцов, защищенных покрытиями, наносимыми на поверхность углеродного волокна (УВ) с применением золь-гель метода, значительно повышается и достигает температуры 1600°C.

Ключевые слова: углеродное волокно, золь-гель метод, керамика, покрытия, защитные покрытия, окислительная стойкость.

Несмотря на совокупность положительных механических характеристик, углеродные волокна (УВ) обладают значительным недостатком - неустойчивостью к окислению в воздушной атмосфере при температурах свыше 450 °С, что ограничивает их применение во многих высокотемпературных приложениях.

Методы стабилизации УВ основаны на различных подходах, в том числе нанесение на волокна одно- и многослойных покрытий. Наиболее распространенными из данных методов являются CVD процесс (химическое осаждение их газовой фазы) и золь-гель метод. Золь-гель метод был выбран, как относительно простой и недорогой, с помощью которого можно получать широкий диапазон толщин пленок. Наносимые на УВ покрытия не только защищают волокно от окисления в воздушной атмосфере, но могут являться и консолидирующим слоем между материалом матрицы и волокном в случае его применения в качестве компонента какого-либо композиционного материала при решении задач улучшения механических свойства конечного продукта [1-4].

В качестве объекта исследования были выбраны углеродные волокна трех марок: изготовленные на основе гидратцеллюлозных (ГЦ) волокон (УВИС-М и УРАЛ Н-205), а также полиакрилонитрильные (ПАН) углеродные волокна (УМАТЕКС 49-12к).

Перечисленные виды углеродных волокон были выбраны после проведения сравнительного анализа их свойств, как наиболее пригодные для достижения целей данной работы (таблица 1).

Несмотря на то, что УВ-ГЦ обладают более низкими прочностными характеристиками, чем УВ-ПАН, их достоинством является большой диапазон текстильных методов их обработки без потери прочности.

В качестве покрытий выбраны керамические покрытия на основе оксидов кремния, алюминия и циркония, и их комбинации с различными легирующими добавками.

В ходе работы получено и исследовано более 100 образцов углеродных волокон с различными покрытиями. Образцы с покрытиями получены при помощи золь-гель метода на автоматизированном лабораторном стенде (рис.1).

¹Целовальникова Александра Александровна – инженер, e-mail: alexandratce@gmail.com

²Трубин Дмитрий Аркадьевич – начальник отдела конструкционной керамики (отдел 114), e-mail: Trubin@cniim.com, тел.: (812) 578-97-76;



Для осуществления синтеза покрытий на поверхности волокна, УВ пропускалось через ванну, содержащую золь оксидов алюминия, кремния и циркония, при

различных скоростях в зависимости от типа покрытия. После прохождения ванны с раствором волокно подвергалось трехступенчатой термообработке.

Таблица 1 – Сравнительные характеристики УВ различных марок

Показатели	УМАТЕКС	УВИС-М	волокно УРАЛ
Прочность, ГПа	4,9	1,5	1,3
Модуль упругости, ГПа	260	40	50
Плотность	1,78	1,3	1,4
Диаметр ,мкм	4-8	6-10	6-10
Предельная деформация, %	1,8	1,2	0,5

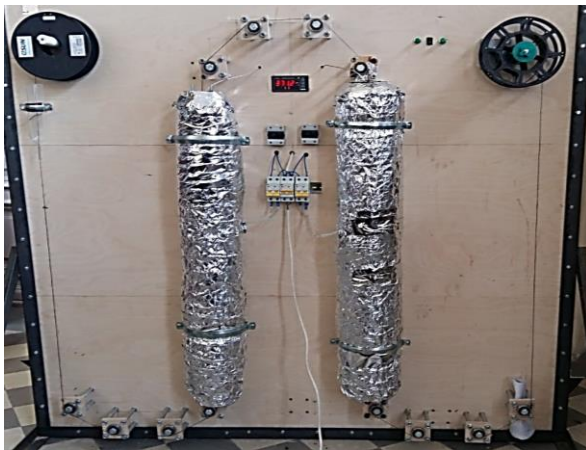


Рисунок 1 – Автоматизированный лабораторный стенд

Полученные образцы исследованы методами сканирующей электронной микроскопии, рентгенофазового анализа, подвергнуты испытаниям на огнестойкость.

При исследовании образцов методом сканирующей электронной микроскопии установлено, что образцы с 2х- и 3х-слойными покрытиями имеют толщину от 50 до 150 нм и обладают равномерностью. При нанесении 4-х слоев защитного покрытия в ходе термообработки образцов наблюдается сильное растрескивание защитного слоя и образование отдельных крупных агломератов частиц на поверхности (рис.2). Также была обнаружена взаимосвязь между качеством конечного покрытия и концентрацией, методом приготовления и компонентным составом исходного золя.

При испытании образцов на огнестойкость было зафиксировано, что наилучшие показатели окислительной стойкости наблюдаются у образцов с покрытием в два слоя из оксидов кремния и алюминия и их

комбинации (муллит).

Испытания образцов на огнестойкость проводились с применением газовой горелки Benzomatic PRO/MAX, тепловая мощность - 3432 Вт., температура пламени - 2010°C, используемый газ - МАРР®-газ. Температура в зоне воздействия пламени на УВ определена с помощью ППР термопары и составляла 1600 °С.

В результате проведенных работ получены данные, подтверждающие, что окислительная стойкость образцов с покрытиями при температуре воздействия 1600°C повышается не менее, чем в 4 раза, по сравнению с образцами необработанного УВ. Наилучшими свойствами обладают образцы обработанных УВ марок УМАТЕКС И УРАЛ с двухслойными покрытиями муллита и оксида кремния (таблица 2).

Максимальная окислительная стойкость при температуре 1600 °С для УВ марки УМАТЕКС составляет от 61 до 65 минут в зависимости от типа покрытия. При тех же условиях окислительная стойкость для УВ марки УРАЛ с покрытиями составляет от 22 до 38 минут.

На основании результатов, полученных в ходе работы, установлено:

- тонкослойные покрытия, полученные на УВ золь-гель методом, обладают хорошей равномерностью

- полученные методами золь-гель технологии оксидные покрытия на поверхности УВ позволяют в 4-12 раз повысить их стойкость к окислению при температуре 1600 °С.

Результаты, полученные в ходе выполнения данной работы, показывают, что сферы применения УВ с защитными покрытиями, нанесенными методом золь-гель, а

также материалов на их основе (ткани, ровинги и т.д), могут быть значительно расширены, учитывая существенное повышение огнестойкости защищенного УВ.

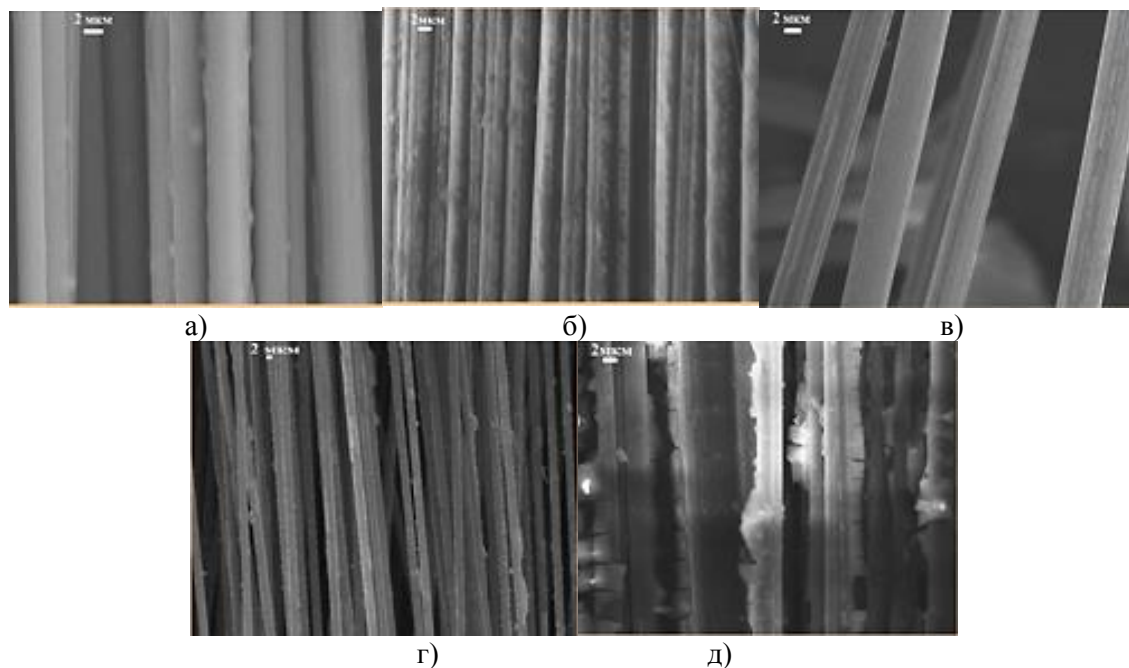


Рисунок 2 – Снимки электронного микроскопа поверхности углеродных волокон с покрытиями оксида кремния. а) без покрытия, б) 1 слой, в) 2 слоя, г) 3 слоя, д) 4 слоя

Таблица 2 – Окислительная стойкость образцов (время до полной потери прочности в пламени горелки при 1600 °С)

Марка волокна	Покрытие	Время до сгорания, мин
УРАЛ Н-205	-	2
УРАЛ Н -205	SiO ₂ + SiO ₂	22
УРАЛ Н-205	SiO ₂ + муллит	38
УМАТЕКС 49-12к	-	5
УМАТЕКС 49-12к	SiO ₂ + SiO ₂	61
УМАТЕКС 49-12к	SiO ₂ + муллит	65
УВИС-М	-	1
УВИС-М	SiO ₂ + SiO ₂	4
УВИС-М	SiO ₂ + муллит	7

Список литературы

1. Ткаченко Л., Шаулов А. Защитные жаропрочные покрытия углеродных материалов//Неорг анические материалы.-2012.- Т.48.- № 3.- С. 261–271.
2. Dhami T., Bahl O. Oxidation Protection of Carbon Composites// Carbon .-1995.- V. 33.- P. 349-559.

3. Jian H. ZengXie F. Mullite-Al₂O₃-SiC oxidation protective coating for carbon/carbon composites// Carbon.- 2003.-V. 41.- I. 14.- P. 2825-2829.
4. Yu Dong Zang, XunJia Su, Gen Liang Hou, Feng Guo. AntiOxidation Behavior of Alumina Coating on Carbon Fibre by Sol-Gel Method // Adv. Mater. Res.- 2009.- V. 79–82.- P. 819–822