

УДК 546.26: 621.793.5

DOI: 10.31040/2222-8349-2020-0-1-67-71

ЗАЩИТНЫЕ SiO₂ ПОКРЫТИЯ, НАНЕСЕННЫЕ НА ПОВЕРХНОСТЬ УГЛЕРОДНЫХ ВОЛОКОН МЕТОДОМ ЗОЛЬ-ГЕЛЬ

© Р.Ф. Галлямова, Р.Л. Сафиуллин, Ф.Ф. Мусин

Представлены результаты исследования диоксида кремниевого покрытия, нанесенного на поверхность углеродных волокон золь-гель методом. Исследованы вязкость приготовленного золь-гель раствора и окислительные свойства при повышенных температурах, получаемых SiO₂ покрытий на поверхности углеродных волокон. Было установлено, что SiO₂ покрытие сформировалось неравномерно на углеродных волокнах, наблюдаются места, где покрытие отсутствует. Золь-гель покрытия, полученные на углеродных волокнах, показывают, что с увеличением вязкости золь-гель раствора на поверхности волокон неравномерно оседают все больше частиц золя, в дальнейшем приводящие к отслаиванию всего покрытия. При изотермической выдержке в диапазоне температур 600–800°C на непокрытых углеродных волокнах начинает проявляться деструкция в виде ямок и заметно уменьшается толщина волокна. При увеличении температуры скорость сгорания углеродного волокна без покрытия увеличивается по сравнению с углеродными волокнами с SiO₂ покрытием. Углеродное волокно с покрытием показывает лучшую стойкость к окислению. Установлено, что золь-гель покрытия значительно замедляют процесс окисления углеродных волокон.

Ключевые слова: углеродное волокно, золь-гель, покрытие, вязкость, термообработка.

Введение. Углеродные волокна широко используются в различных отраслях машиностроения, благодаря своей высокой прочности, модулю Юнга, низкого коэффициента термического расширения. Наибольшую перспективность углеродные волокна находят в композитных материалах. Причем в качестве матрицы могут выступать как полимеры, так и металлы, и их сплавы [1–3].

Однако получение металломатричных композитов, армированных углеродными волокнами ограничено из-за химического взаимодействия матрицы и волокна. В результате химического взаимодействия образуются нежелательные фазы (карбиды), которые отрицательно влияют на свойства всего композита. Создание на поверхности углеродных волокон специальных защитных покрытий позволит предотвратить образование карбидов [4, 5].

В настоящее время известно несколько способов нанесения защитных покрытий, например, метод газофазного осаждения, оксидирование, напыление, нанесение из керамообразующих полимеров [5]. По сравнению

с вышеперечисленными методами наиболее перспективным является золь-гель метод. Преимущества золь-гель метода состоит в том, что не требуется дорогого и энергоемкого оборудования, сложных химических реагентов, высоких давлений и температур. Золь-гель метод позволяет получать материалы сложного химического состава и структуры, а также материалы с необходимыми свойствами [6, 7].

Целью данной работы является исследование покрытий, полученных золь-гель методом, на поверхности углеродных волокон.

Экспериментальная часть. В качестве исходного материала использованы углеродные волокна из ПАН-прекурсора марки UMT49-12K-EP (производства UMATEX group), средний диаметр одного филамента составляет 5.5 мкм. Защитный слой с поверхности волокон удаляли при помощи выдержки в ацетоне в течение 2 ч [8]. После удаления поверхность углеродного волокна модифицировали при помощи выдержки в концентрированной HNO₃ (~58%) в течение 2 ч [3, 9]. Нанесение кремние-

ГАЛЛЯМОВА Рида Фадисовна, Уфимский Институт химии УФИЦ РАН,

e-mail: rida_gallyamova@mail.ru

САФИУЛЛИН Рустам Лутфуллович – д.х.н., Уфимский Институт химии УФИЦ РАН,

e-mail: chemdir@anrb.ru

МУСИН Фаниль Фанусович – к.ф.-м.н., Уфимский Институт химии УФИЦ РАН,

e-mail: f-musin@yandex.ru

вого покрытия осуществляли методом погружения волокон в золь-гель раствор, который приготавливали по следующей методике [10]: в смесь растворов (тетраэтоксисилан (ТЕОС), этанол) медленно по каплям добавляли водный раствор этанола. Раствор перемешивали в течение 30 мин. Углеродные волокна погружали в полученный золь-гель раствор и выдерживали в течение 15 с. Далее покрытые волокна сушили на воздухе в течение 30 мин и затем подвергали термической обработке при температуре 500°C (скорость нагрева до заданной температуры – 2.5°C).

Степень гелеобразования оценивали по измерению вязкости при комнатной температуре с помощью вискозиметра ВПЖ-4 [11]. Кинематическую вязкость рассчитывали по формуле:

$$\nu = \frac{g}{9.807} \cdot \tau \cdot K,$$

где ν – кинематическая вязкость исследуемого раствора, мм²/с; $K = 0.01060$ мм²/с², постоянная вискозиметра; τ – время истечения исследуемого раствора через капилляр, с; g – ускорение свободного падения в месте измерений, м/с².

Для оценки защитных свойств золь-гель покрытия углеродные волокна подвергали изотермической выдержке при температурах 600–800°C. В процессе выдержки производили замер массы волокон на весах (Mettler Toledo XP26). Поверхность углеродных волокон исследована с помощью растрового электронного микроскопа (SEM JEOL JSM 6490-LV).

Результаты и их обсуждение. На рис. 1 показана морфология поверхности углеродного волокна. Поверхность волокна в исходном состоянии в основном гладкая, наблюдаются малозаметные продольные полосы. После удаления полимерного слоя и обработки кислотой

поверхность углеродного волокна становится шероховатой, полосы становятся ярко выраженными (рис. 1, б).

Изотермическое окисление углеродного волокна в процессе отжига показано на рис. 2. Как видно, по графику углеродные волокна без покрытия выгорают намного быстрее по сравнению с SiO₂ покрытыми волокнами. В первые часы отжига при температуре 600°C (рис. 2, а) происходит монотонное изменение массы волокна. После 3 ч отжига происходило резкое изменение массы углеродного волокна без покрытия (составляет 65%). Изменение массы углеродного волокна с SiO₂ покрытием в процессе всего отжига изменяется монотонно, после 6 ч отжига масса волокна составляет 69% от первоначальной, когда как у волокон без покрытия – 33%. Аналогичные результаты наблюдаются при температурах 700 и 800°C (рис. 2, б, в). Скорость выгорания углеродного волокна увеличивается. Углеродные волокна без покрытия полностью выгорают после 45 мин отжига (при 700°C) и 2 мин (при 800°C).

В процессе изотермической выдержки образцов в диапазоне температур 600–800°C проявляется деструкция углеродного волокна без покрытия в виде ямок и заметно уменьшается толщина волокна (рис. 3). У покрытых волокон при температуре 600°C характерной деструкции не наблюдается. С увеличением температуры в покрытых волокнах также идет интенсивное выгорание углерода из непокрытых участков. После 90 мин отжига при 700°C углерод полностью выгорает, остается только масса покрытия. При температуре 800 °C углерод полностью выгорает после 60 мин отжига. Данные по оценке потери массы полностью коррелируют с SEM изображениями поверхности углеродных волокон.

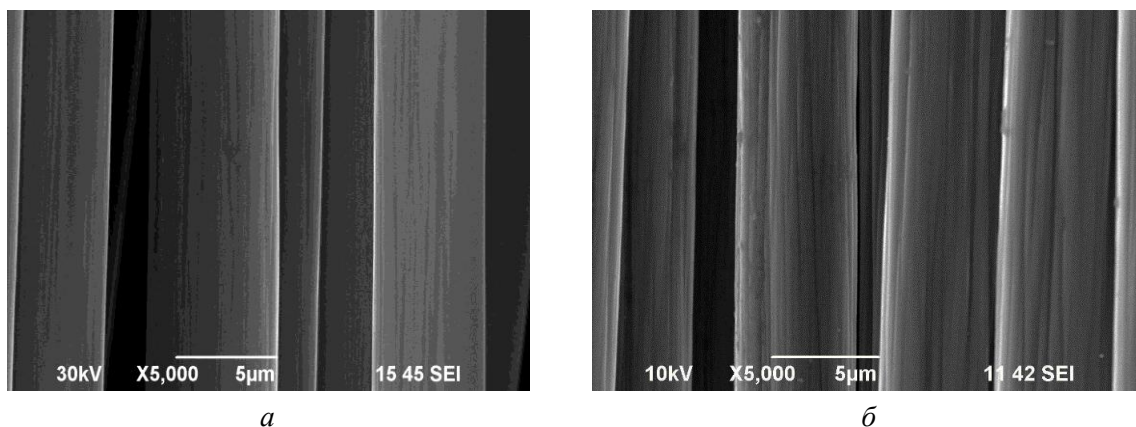


Рис. 1. Поверхность углеродного волокна: а – исходное состояние; б – после удаления полимерного аппарата

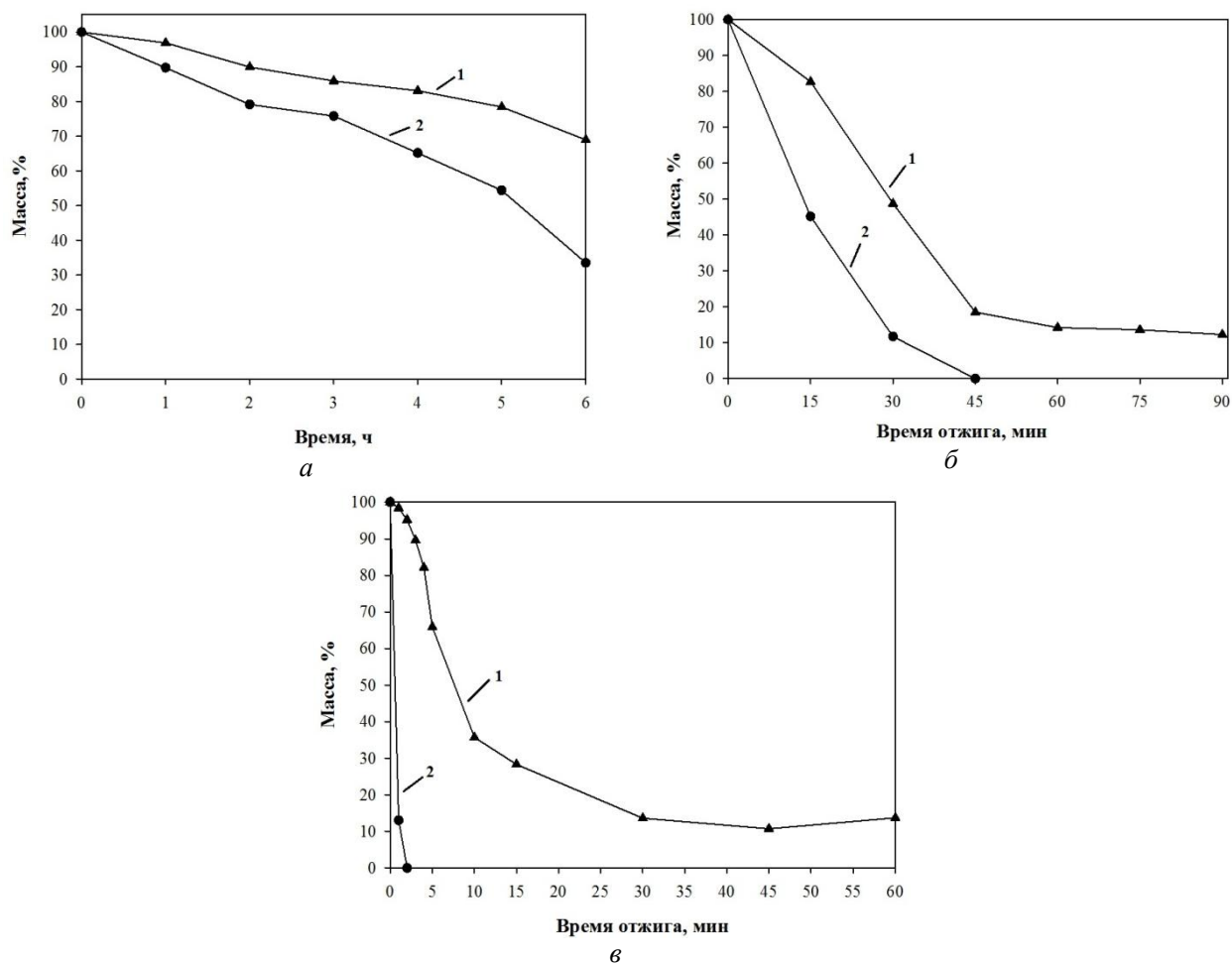


Рис. 2. Зависимость массы волокна от времени отжига при температуре: а – 600°C; б – 700°C; в – 800°C; 1 – с покрытием; 2 – без покрытия

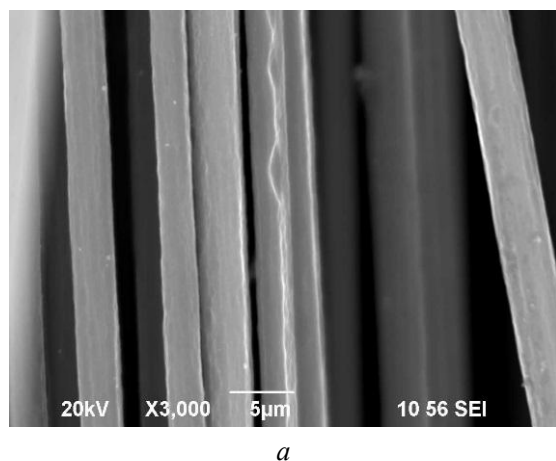


Рис. 3. Поверхность углеродных волокон без покрытия после 30 мин отжига при температуре 700°C

Покрытие на поверхности углеродных волокон сформировалось не равномерно, в местах, где есть трещины или отсутствует покрытие, начинается деструкция волокна. По резуль-

татам изотермического окисления SiO₂ покрытие замедляет процесс окисления углеродных волокон.

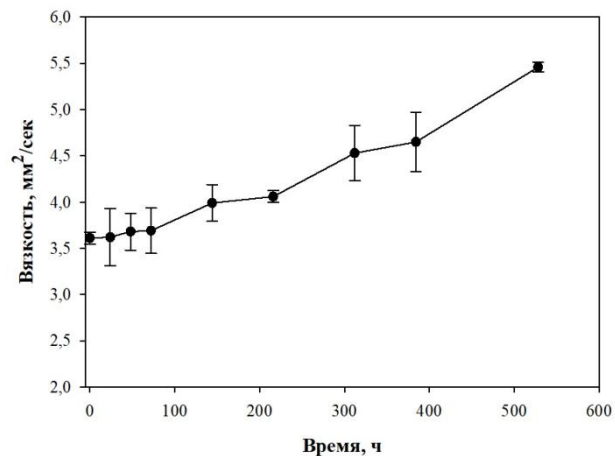


Рис. 4. Изменение вязкости золь-гель раствора в процессе старения

Измерение вязкости показало, что в процессе старения золь-гель раствора продолжают

протекать процессы гидролиза и поликонденсации, вследствие чего интенсивно протекает процесс зародышеобразования частиц [12]. На рис. 4 показан график изменения вязкости золь-гель раствора от времени старения золя. В исходном состоянии вязкость раствора составляло $3.6 \text{ мм}^2/\text{с}$, после 512 ч старения вязкость достигла значения $5.7 \text{ мм}^2/\text{с}$. После 512 ч выдержки весь золь-гель раствор гелеобразуется и является непригодным для дальнейшего нанесения покрытия.

Параллельно с измерением вязкости наносили покрытия на поверхность углеродного волокна на протяжении всего промежутка времени. С увеличением вязкости на поверхности углеродных волокон появляются больше частиц сферической или пластинчатой формы, о чем свидетельствуют протекающие реакции гидролиза и поликонденсации. Частицы оседают на поверхность неравномерно, вследствие чего приводит к отслаиванию SiO_2 покрытий. Таким образом, SiO_2 покрытия следует наносить на поверхность углеродного волокна при минимальной вязкости $3.6 \text{ мм}^2/\text{с}$.

Выводы. В процессе изотермической выдержки в диапазоне температур $600\text{--}800^\circ\text{C}$ SiO_2 покрытие, полученное золь-гель методом замедляет процесс окисления углеродных волокон.

Вязкость золь-гель раствора увеличивается в процессе выдержки при комнатной температуре, что связано с продолжающимися реакциями гидролиза и поликонденсации. Исследование SiO_2 покрытий, нанесенных на углеродные волокна при различной вязкости, позволило выбрать оптимальные условия формирования покрытий.

Литература

1. Луц А.Р., Галочкина И.А. Алюминиевые композиционные сплавы – сплавы будущего. Самара, 2013. 82 с.
2. Tiwari S., Bijwe J. Surface Treatment of carbon fibers: A review // *Procedia Technology*. 2014. V. 14. P. 505–512.
3. Wang J., Lin W., Yan X., Wu X., Wu F., Yang Y. Preparation and microstructure of $\text{Al}_2\text{O}_3\text{--SiO}_2\text{--TiO}_2$ coating on three-dimensional braided carbon fiber by sol-gel technology // *Materials and Design*. 2016. V. 89. P. 928–932.
4. Lee M., Choi Y., Sugio K., Matsugi K., Sasaki G. Effect of aluminum carbide on thermal conductivity of the unidirectional CF/Al composites fabricated by

low pressure infiltration process // *Composites Science and Technology*. 2014. V. 97. P. 1–5.

5. Xia K., Lu C., Yang Y. Preparation of anti-oxidative SiC/SiO_2 coating on carbon fibers from vinyltriethoxysilane by sol-gel method // *Applied Surface Science*. 2013. V. 265. P. 603–609.

6. Zeng Q. Fabrication of Al_2O_3 -coated carbon fiber-reinforced Al-matrix composites // *Journal of Applied Polymer Science*. 1998. V. 70. P. 177–183.

7. Chu P.Y., Clark D.E. Infrared spectroscopy of silica sols—effects of water concentration, catalyst, and aging // *Spectroscopy Letters*. 1992. V. 25. P. 201–220.

8. ГОСТ Р ИСО 10548-2012. Волокно углеродное. Методы определения содержания азота. М., 2015. 8 с.

9. Baumgärtner B., Möller H., Neumann T., Volkmer D. Preparation of thick silica coatings on carbon fibers with fine-structured silica nano tubes induced by a self-assembly process // *Beilstein J. Nanotechnol.* 2017. V. 8. P. 1145–1155.

10. Vix-Gutesrl C., Ehrburger P. Effect of the properties of a carbon substrate on its reaction with silica for silicon carbide formation // *Carbon*. 1997. V. 35. P. 1587–1592.

11. ГОСТ 10028-81. Вискозиметры капиллярные стеклянные. Технические условия. Введ. 1983-01-01. М.: Стандартинформ, 2005. 14 с.

12. Пахомов Н.А. Научные основы приготовления катализаторов: введение в теорию и практику. Новосибирск: Ин-т катализа им. Г.К. Борескова, Изд-во СО РАН, 2011. 262 с.

References

1. Luts A.R., Galochkina I.A. Aluminum composite alloys as the future of alloying. *Uchebnoe posobie*. Samara, Samarskiy gosudarstvennyy tekhnicheskii universitet, 2013. 82 p.
2. Tiwari S., Bijwe J. Surface Treatment of carbon fibers: A review. *Procedia Technology*, 2014, vol. 14, pp. 505–512.
3. Wang J., Lin W., Yan X., Wu X., Wu F., Yang Y. Preparation and microstructure of $\text{Al}_2\text{O}_3\text{--SiO}_2\text{--TiO}_2$ coating on three-dimensional braided carbon fiber by sol-gel technology. *Materials and Design*, 2016, vol. 89, pp. 928–932.
4. Lee M., Choi Y., Sugio K., Matsugi K., Sasaki G. Effect of aluminum carbide on thermal conductivity of the unidirectional CF/Al composites fabricated by low pressure infiltration process. *Composites Science and Technology*, 2014, vol. 97, pp. 1–5.
5. Xia K., Lu C., Yang Y. Preparation of anti-oxidative SiC/SiO_2 coating on carbon fibers from vinyltriethoxysilane by sol-gel method. *Applied Surface Science*, 2013, vol. 265, pp. 603–609.
6. Zeng Q. Fabrication of Al_2O_3 -coated carbon fiber-reinforced Al-matrix composites. *Journal of Applied Polymer Science*, 1998, vol. 70, pp. 177–183.

7. Chu P.Y., Clark D.E. Infrared spectroscopy of silica sols—effects of water concentration, catalyst, and aging. *Spectroscopy Letters*, 1992, vol. 25, pp. 201–220.

8. GOST R ISO 10548-2012. Carbon Fiber. Methods for determining coupling agent content. Moscow, Standartinform, 2015. 8 p.

9. Baumgärtner B., Möller H., Neumann T., Volkmer D. Preparation of thick silica coatings on carbon fibers with fine-structured silica nano tubes induced by a self-assembly process. *Beilstein J. Nanotechnol.*, 2017, vol. 8, pp. 1145–1155.

10. Vix-Gutesrl C., Ehrburger P. Effect of the properties of a carbon substrate on its reaction with silica for silicon carbide formation. *Carbon*, 1997, vol. 35, pp. 1587–1592.

11. GOST 10028-81. Glass capillary viscometers. Specification. Introduction 1983-01-01. Moscow, Standartinform, 2005. 14 p.

12. Pakhomov N.A. Scientific basis for manufacturing catalysts: Introduction to theory and practice. Novosibirsk, Institut kataliza imeni G.K. Bereskova, SO RAN, 2011. 262 p.



PROTECTIVE SiO₂ COATINGS APPLIED ON THE SURFACE OF CARBON FIBERS BY ZOL-GEL METHOD

© R.F. Gallyamova, R.L. Safiullin, F.F. Musin

Ufa Institute of Chemistry – Subdivision of the Ufa Federal Research Centre
of the Russian Academy of Sciences,
69, prospect Oktyabrya, 450054, Ufa, Russian Federation

Preparation metal matrix composites reinforced with carbon fibers is limited due to chemical interaction between the matrix and the fibers. As a result of chemical interaction, undesired phases (carbides) are formed, which adversely affect the properties of the entire composite. The creation of special protective coatings on the surface of carbon fibers will prevent the formation of carbides. Currently there are many methods of applying of protective coatings are known but the most promising is the sol-gel method. This paper presents the results of a study of silicon dioxide deposited on the surface of carbon fibers by the sol-gel method. The viscosity of the prepared sol-gel solution and the oxidizing properties at elevated temperatures obtained by SiO₂ coatings on the surface of carbon fibers were studied. It was found that SiO₂ coating formed unevenly on carbon fibers, there are places where there the coating is absent. Sol-gel coatings obtained on carbon fibers show that, with an increase in the viscosity of the sol-gel solution, more and more sol particles are unevenly deposited on the surface of fibers, further leading to peeling of the entire coating. By the isothermal exposure in the temperature, range of 600-800 °C on uncoated carbon fibers begins the destruction in the form of pits and the fiber thickness significantly decreases. With increasing temperature, the burning rate of uncoated carbon fiber increases compared to carbon fibers with SiO₂ coating. Coated carbon fiber exhibits better oxidation resistance. It was found that sol-gel coatings significantly slow down the oxidation of carbon fibers.

Key words: carbon fiber, sol-gel, coating, viscosity, heat treatment.