

**Исследование характеристик прохождения ультразвука через углерод-
углеродные композиционные материалы**

Рулёв Д.А.

Национально Исследовательский Томский Политехнический Университет,

ИНК

Томск, Россия

**Research of characteristics of the ultrasonic in the carbon-carbon composite
materials**

Rulev D.A.

National Research Tomsk Polytechnic University

Tomsk, Russia

**ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОХОЖДЕНИЯ УЛЬТРАЗВУКА ЧЕРЕЗ
УГЛЕРОД-УГЛЕРОДНЫЕ КОМПОЗИЦИОННЫЕ МАТЕРИАЛЫ**

Актуальность проблемы

Широкий класс изделий, работающих в условиях высоких удельных температурных и механических, нагрузок изготавливаются с использованием композиционных материалов на основе углеродных волокон. Эти волокна, как правило, в виде жгутов и нитей представляют собой обширный класс конструкционных материалов, обладающих уникальными физико-математическими характеристиками.

Прогресс во многих областях (авиация, ракетостроение, судостроение, химическое машиностроение, освоение космического пространства и др.) не был бы достигнут, если бы не создавались новые материалы.

Анализ литературных данных показал отсутствие информации, описывающих характеристики прохождения ультразвука через такие материалы. Связано это с тем, что упругие характеристики такого материала существенно различаются в направлениях вдоль волокон и в поперечном направлении, а также с широким ассортиментом углеродных волокон,

характеристики которых значительно зависят от способа производства и технического назначения. Соответственно скорости и ослабление ультразвуковых волн сильно зависят от направления распространения. Кроме того, изделия из углеродных волокон работают при высоких температурах (до 4000 градусов). Это также приводит к изменению скорости ультразвука и его затуханию.

Технологии и характеристики углеродных волокон

Среди жаростойких волокон особое место занимают углеродные и графитированные волокна. Они обладают поистине уникальными физико-химическими и механическими свойствами, что предопределяет разнообразные области их применения. Особого внимания заслуживают высокопрочные (200—300 кгс/мм²), высокомодульные (модуль Юнга 25·10³—45·10³ кгс/мм²) углеродные волокна; на их основе изготавливаются конструкционные материалы, в которых используются полимерные и другие типы связующих. Благодаря низкой плотности волокна композиции имеют очень высокие удельные механические характеристики.

Физико-химические свойства углеродных волокон аналогичны свойствам массивных образцов углерода, но отличаются от последних исключительно высокими механическими показателями. При сопоставлении свойств синтетических волокон и литьевых изделий наблюдается аналогичная закономерность. Прочность волокна на 1—1,5 порядка выше прочности литьевых изделий. Известно, что это различие связано с особенностями структуры синтетических волокон. Закономерно воспользоваться указанной аналогией и предположить, что те же причины обуславливают различие механических свойств волокон и массивных образцов углерода.

Волокна относятся к переходным гомогенно-неграфитирующимся формам углерода. В этом заключается исключительно важная специфика углерода волокнистой формы. Если бы углерод в процессе

высокотемпературной обработки, которая является обязательной операцией при получении волокна, подвергался графитации с образованием структуры графита, то, вероятно, волокно в значительной мере утратило бы ценные механические свойства.

Углеродные волокна подразделяются на анизотропные и изотропные. Общим для обоих типов волокон является существование турбостратных элементов и аморфного углерода различных гибридных форм. Размеры пакетов изотропных волокон несколько меньше, чем у анизотропных волокон, но эта разница не столь существенная. Наиболее важное различие связано с предысторией волокон.

Анизотропные углеродные волокна получают из высокоориентированных химических волокон с развитой системой фибрилл. Фибриллы, имеющиеся в исходном волокне, в измененном виде сохраняются в углеродном волокне, оставаясь ориентированными вдоль оси волокна.

Сырьем для получения изотропных волокон служат нефтяные пеки или фенольные смолы. На их основе вначале формируются волокна, которые затем перерабатываются в углеродные волокна. Исходные волокна изотропны, и им несвойственна ярко выраженная фибриллярность. Это отчасти объясняется тем, что они получают не из высокомолекулярных соединений, а из олигомеров, не способных к образованию фибрилл. Таким образом, наиболее существенное различие между двумя типами волокон состоит в том, что анизотропные волокна построены из фибрилл, расположенных параллельно оси волокна; в изотропных волокнах содержатся лентоподобные структуры, отличные от фибрилл анизотропных волокон.

Углеволкнистые материалы (УВМ) получают с помощью специально разработанных технологических процессов. При этом в качестве первичного исходного сырья могут быть использованы практически любые углеродсодержащие, прежде всего органические, соединения: добываемые из недр земли (нефть, каменный уголь), биологического происхождения

(целлюлоза) или получаемые путем синтеза (полиакрилонитрил). Разнообразие типов исходного сырья естественно предполагает различие в технологии их превращения в УВ. Однако во всех случаях исходные материалы подвергают термообработке в строго контролируемых условиях. Независимо от типа исходного сырья и технологии его переработки, УВМ представляют собой углеродистые тела, а большое разнообразие их строения и свойств является следствием не только различия в структуре исходных волокон, но также способности атома углерода даже в отсутствие гетероатомов объединяться в разнообразные молекулярные и надмолекулярные структуры.

Все виды сырья, применяемого для этих целей, можно подразделить на две группы. К первой группе относятся химические и природные волокна, ко второй - некоторые полимеры, смеси органических соединений, богатые углеродом (каменноугольные смолы, нефтяные пеки), и др. Вещества, отнесенные к второй группе, независимо от их химической природы, вначале превращаются в волокна, а затем перерабатываются в волокнистые углеродные материалы. Таким образом, в обоих случаях исходным материалом служат волокна, так как только из соединений, имеющих форму волокна, представляется возможным получить углеродные материалы аналогичной формы.

Исходные вещества должны быть высокомолекулярными соединениями или, по крайней мере, иметь достаточно большой молекулярный вес, необходимый для их переработки в волокна. Низкомолекулярные соединения непригодны для этих целей, так как получить из них волокна и соответственно углерод в виде волокна не представляется возможным.

Процесс получения углеродных волокон из органических волокон состоит из двух основных стадий — карбонизации и графитации. Эти стадии разграничены конечной температурой обработки для каждой из них.

Карбонизация заканчивается при температуре 900—1500°C, и содержание углерода в волокне в зависимости от конечной температуры карбонизации составляет 80—99%. Волокна, полученные на этой стадии, обычно называют карбонизованными волокнами. Графитация проводится при температуре до 2600—2800°C. Исходным материалом для графитации, как правило, служат карбонизованные волокна. Волокна, подвергнутые высокотемпературной обработке, называются графитированными. Содержание углерода в графитированном волокне выше 99%.

Карбонизация и графитация являются основными, но не единственными стадиями получения углеродных волокон. В зависимости от вида сырья в технологический цикл включаются другие операции. Иногда исходное волокно подвергается предварительному окислению, которое существенно влияет на механические свойства углеродного волокна; для удаления примесей волокно специально обрабатывается. В технологический цикл получения углеродного волокна могут быть включены текстильная подготовка исходного волокна, текстильные операции на отдельных технологических переходах.

Углеродные волокнистые материалы имеют разнообразную форму. Они могут изготавливаться в виде нитей бесконечной длины, жгутов, войлока, лент, тканей разнообразного ассортимента, трикотажных изделий и т. д. Конечная форма углеродного материала определяется формой исходного сырья. Так, для получения углеродных нитей бесконечной длины применяется исходное волокно аналогичной формы; при производстве углеродного жгута исходное волокно имеет форму жгута; войлок можно получать непосредственно из резаного штапельного волокна или путем резки углеродного жгутового волокна; производство углеродных тканей основано на термообработке тканей, полученных из исходных волокон, и т. д.

Механические свойства углеродных волокон определяются структурой переходных форм углерода. На структуру, а следовательно, и свойства

углеродного волокна влияют природа полимера, характер промежуточных продуктов, образующихся в процессе пиролиза, условия карбонизации и графитации. Существенное влияние на прочность и модуль Юнга оказывает структура волокнистых форм углерода.

Высокая анизотропия и достаточно глубокая степень графитации обеспечивают высокие упруго-прочностные свойства, совокупность которых практически недостижима ни для каких других материалов.

Разработанные и выпускаемые в промышленности углеродные волокна принято по своим физико-механическим характеристикам представлять в виде диаграммы, показанной на рис.1. Эти данные подтверждают широкий диапазон упруго-прочностных свойств углеродных волокон, получаемых из различного исходного сырья.



Рис. 1. Диаграмма упругопрочностных свойств углеродных волокон: 1-высокопрочные из полиакрилонитрила, 2- высокомодульные из полиакрилонитрила, 3-высокомодульные из мезофазного пека, 4-на основе вискозного волокна, 5-на основе изотропного пека

Углеродные волокна не имеют конкурентов при создании жестких и жаропрочных конструкций из углеволокнистых композиционных

материалов с различными типами матриц. Низкое электросопротивление позволяет успешно использовать углеродные волокна как электропроводящие материалы. Их высокая термическая и химическая стойкость определяет десятки областей применения, а возможность модификации структуры на различных уровнях дополнительно способствует получению уникальных по своим химическим и физическим характеристикам материалов.

Преимущество углеродных композитных материалов состоит в возможности программирования необходимых свойств материала в процессе производства.

Исследование, приведённое в данной работе, проводилось для образца из углерод-углеродного волокна, изготовленного из полиакрилонитрильных волокон с последующей графитацией. В таком материале содержание углерода более 99%.

Исходный ПАН получают полимеризацией акрилонитрила или его сополимеризацией с другими мономерами. Процесс полимеризации проводят в растворе или в суспензии в присутствии соответствующих инициаторов или под воздействием γ -излучения. Основные преимущества полимеризации в суспензии: высокий выход полимера, меньшая продолжительность процесса, более высокий молекулярный вес, меньшее число молекулярных дефектов, большая скорость окисления.

Углеродные волокна сочетают в себе свойства волокнистых материалов с присущей им высокой анизотропией показателей и их экстремальными значениями в направлении, параллельном оси, а с другой – высокие механические показатели, тепло- и электропроводность, химическая стойкость, уникальные абляционные характеристики. Анализ литературы показал, что свойства углеродных волокон изучались лишь в направлениях, затребованных практикой применения волокон, основное внимание уделялось упруго прочностным свойствам углеродных волокон.

Основными механическими характеристиками углеродных волокон являются модуль продольной упругости и прочность при растяжении. Поскольку кристаллиты и межкристаллитные прослойки обладают различной податливостью, модуль упругости волокна является функцией степени его кристалличности. Вид этой функции определяется схемой взаимного расположения указанных структурных элементов.

УВ характеризуются сохранением физико-механических свойств в широком диапазоне температур. При нагреве до 2000°C (но не выше максимальной температуры их термообработки) в вакууме или инертной среде прочность УВ практически не изменяется.

Можно предположить, что при более высокой температуре может продолжаться кинетически заторможенный процесс.

Углеродные волокна обладают низкой плотностью и высокими прочностью при растяжении и модулем упругости (таблица 1). Следовательно, углеродные волокна имеют высокую прочность и удельный модуль упругости. Наиболее характерной особенностью углеродных волокон является их высокий удельный модуль упругости. Это позволяет с успехом использовать углеродные волокна для армирования материалов конструкционного назначения. Углеродные волокна имеют также низкий коэффициент трения, высокую электропроводность и отрицательный коэффициент термического расширения (вдоль волокон). Они нестойки к окислению в воздушной среде.

Таблица 1. Характеристики углеродных волокон на основе ПАН

| Характеристика \ Тип | Волокна на основе ПАН | | |
|--------------------------------------|-----------------------|----------------------|-----------------|
| | Высокопрочное | С высоким удлинением | Высокомодульное |
| Диаметр волокна, мкм | 7-8 | 6-7 | 6-7 |
| Модуль упругости при растяжении, ГПа | 230-240 | 230-250 | 350-450 |
| Прочность при растяжении, ГПа | 3,0-3,5 | 4,0-4,5 | 2,0-2,5 |
| Разрывное удлинение, % | 1,3-1,4 | 1,7-1,8 | 0,5-0,8 |
| Плотность, г/см ³ | 1,74-1,78 | 1,74-1,78 | 1,78-1,84 |

| | | | |
|--|-------------------|--|--------------|
| Удельная теплоёмкость, кал/(г*К) | 0,17 | | 0,17 |
| Коэффициент линейного расширения, $10^{-6} * K^{-1}$ | -0,7 | | -1,2 |
| Удельное электрическое сопротивление, Ом*см | 0,0015- 0,0016 | | 0,0008-0,001 |

Модуль упругости при растяжении вдоль волокон (модуль Юнга)

Модуль упругости при растяжении высококачественных углеродных волокон высокопрочного типа (на основе ПАН) составляет 200 — 250 ГПа, высокомодульного типа (на основе ПАН) - около 400 ГПа, а углеродных волокон на основе жидкокристаллических пеков — 400 - 700 ГПа.

Высококачественные углеродные волокна состоят из нескольких слоев ароматических шестиугольных ячеек, атомные плоскости которых ориентированы параллельно оси волокна. При высокой температуре прогрева эти плоскости имеют значительную протяженность и высоко ориентированы. В поперечном сечении углеродных волокон атомные плоскости располагаются в беспорядке, а структура обычно подобна структуре луковицы, т. е. повторяет в объеме структуру наружного слоя.

Модуль упругости при растяжении углеродных волокон можно вычислить, исходя из оценки модуля упругости при растяжении кристаллов графита в направлении атомных плоскостей с учетом степени ориентации атомных плоскостей углеродных волокон.

Теоретическое значение модуля упругости при растяжении кристаллов графита в направлении атомных плоскостей составляет 1020 ГПа, а экспериментально определенный модуль упругости волокна марки ТНОШЧЕЬ Р-100 равен 690 ГПа, т. е. составляет 68% теоретического значения. При одной и той же температуре прогрева углеродные волокна на основе жидкокристаллических пеков имеют больший модуль упругости при растяжении, чем волокна на основе ПАН.

Прочность при растяжении вдоль оси высокопрочных углеродных волокон на Основе ПАН составляет 3,0 — 3,5 ГПа, волокна с высоким

удлинением — 4,5 ГПа и высокомодульных волокон — 2,0 -4- 2,5 ГПа.

Высокотемпературная обработка волокон второго типа позволяет получить высокомодульные волокна с прочностью при растяжении приблизительно 3 ГПа. Прочность волокон на основе жидкокристаллических пеков обычно равна 2,0 ГПа.

Для измерения прочности и модуля упругости при растяжении, плотности и линейной плотности углеродных волокон используют экспериментальные методы, описанные в японском промышленном стандарте JIS K 7601. Плотность измеряют по методу вытеснения жидкости или по методу определения градиента плотности в капилляре. Прочность и модуль упругости при растяжении измеряют как на образцах отдельных моноволокон, так и на образцах пучков волокон. Второй способ полезен при испытании на растяжение углеродных волокон, используемых в углепластиках. Этим методом измеряют как прочность, так и модуль упругости при растяжении выпускаемых промышленностью углеродных волокон.

Анализ литературы по физическим свойствам характеристикам углеродных волокон показал отсутствие информации об их акустических свойствах.

На данный момент используются методы измерения модулей упругости волокон по скорости распространения продольной ультразвуковой волны. Для этого используются связь между модулем упругости со скоростью распространения продольной ультразвуковой волной .

$$C^2 = A * \frac{E}{\rho},$$

где: C^2 -скорость ультразвука (см/с);

E -модуль Юнга (кгс/мм²);

ρ -плотность (г/см³);

A - коэффициент пропорциональности

При замерах скорости ультразвука модуль Юнга рассчитывают по уравнению

$$E = 1,02 * 10^{-8} C^2 \rho$$

Это выражение позволяет ориентировочно определить скорость распространения продольной упругой волны в волокне по значению его модуля Юнга. Значения модуля Юнга для высокопрочных волокон изменяются в пределах от $4,2 * 10^3$ кгс/мм² до $50 * 10^3$ кгс/мм².

Соответственно в широких пределах будет изменяться и скорость распространения продольной упругой волны (таблица 2). На рис. 2 приведён график, рассчитанных нами значений скорости распространения продольной упругой волны в волокнах в зависимости от значения модуля Юнга:

$$C = \sqrt{\frac{E}{1.02 * 10^{-8} * \rho}}$$

Таблица 2.

| Модуль упругости, кгс/мм ² | Скорость, м/с |
|---------------------------------------|---------------|
| $4,2 * 10^3$ | 5400 |
| $38 * 10^3$ | 16000 |
| $50 * 10^3$ | 19000 |

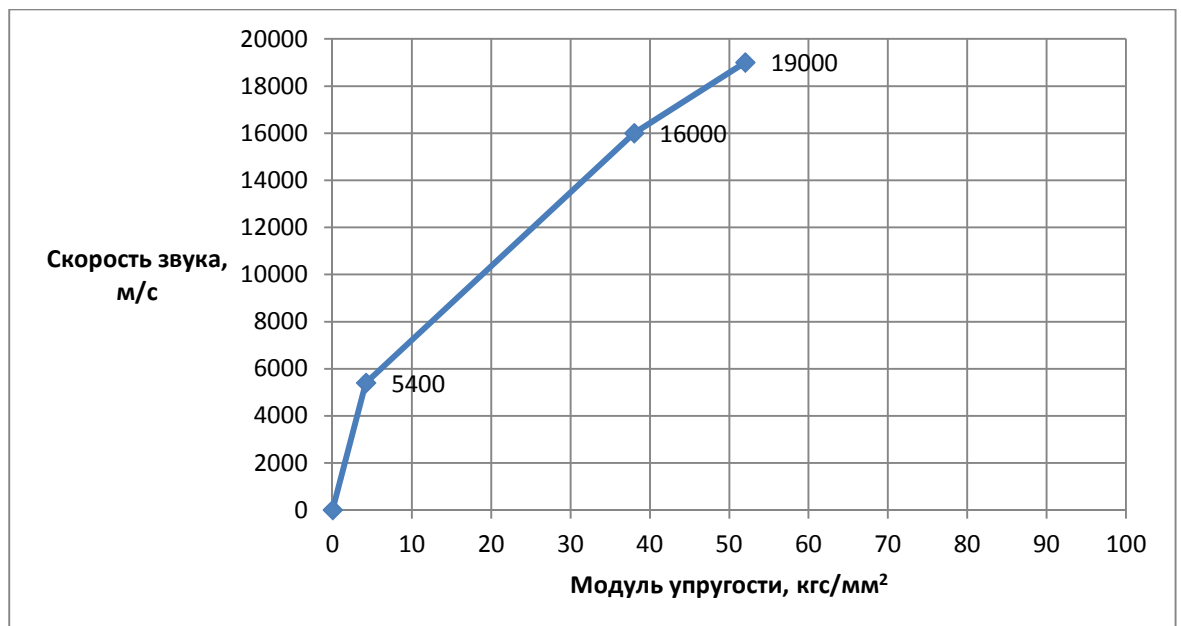


Рис.2. Зависимость скорости распространения продольной упругой волны в волокнах от модуля упругости

Достигнутые результаты

На данный момент проведены эксперименты (рис. 3) по изучению зависимости скорости ультразвука от частоты и от температуры образца.

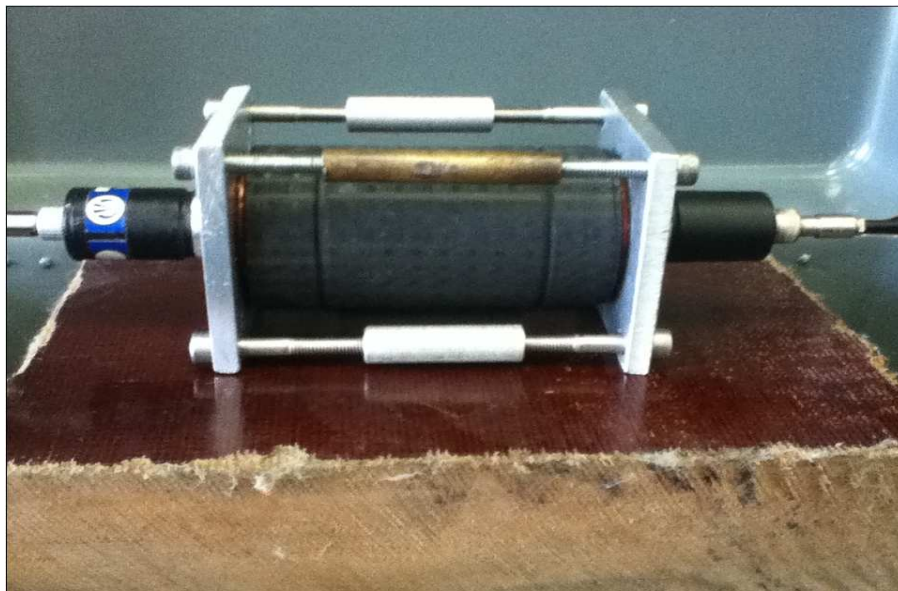


Рис.3. Экспериментальный стенд

В диапазоне температур от 20°C до 130°C. Соответствующие значения приведены на графике (рис. 4).

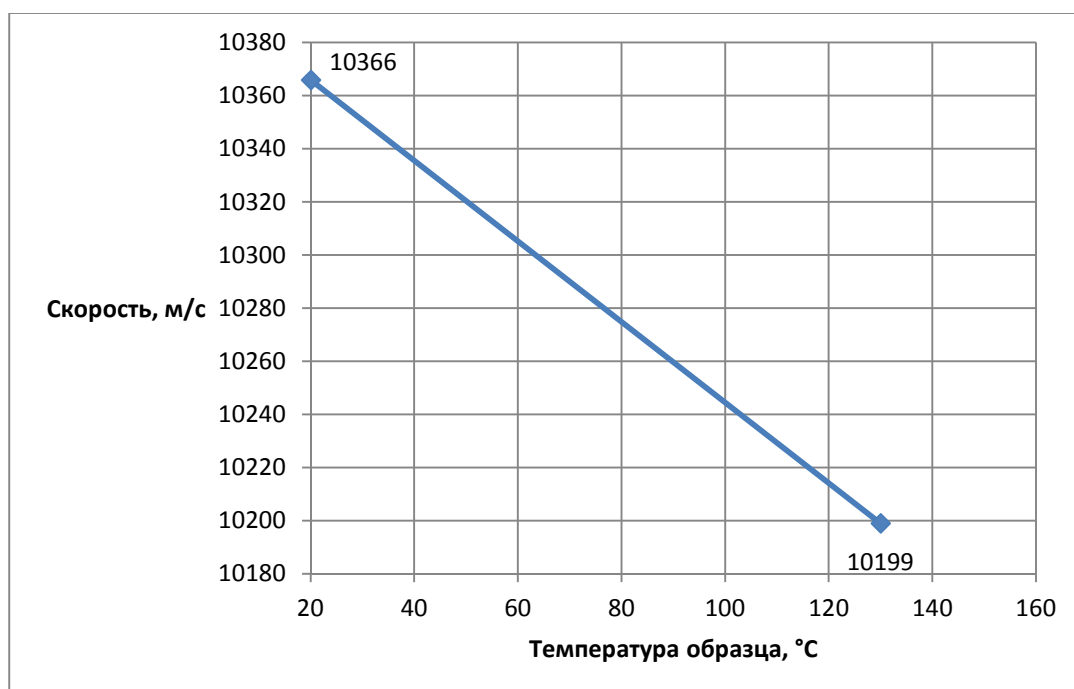


Рис. 4. Зависимость скорости распространения продольной упругой волны от температуры

По полученным значениям температурная зависимость скорости распространения продольной упругой волны составляет $0,0145 \text{ \%}/^\circ\text{C}$.

При температуре 1000°C значения скорости распространения продольной упругой волны будет составлять ориентировочно 8915 м/с , соответственно при температуре 4000°C скорость будет составлять 4560 м/с .

Полученные значения скорости распространения продольной упругой волны при температурах 1000°C и 4000°C нельзя считать реальными, так как реальная зависимость скорости от температуры может иметь нелинейный характер.

С увеличением температуры следует ожидать и увеличения затухания, это объясняется увеличением амплитуды колебаний атомов и молекул в филаментах, что увеличивает рассеяние продольной волны.

В результате измерений установлено, что в диапазоне температур от 20°C до 130°C коэффициент затухания изменяется от 10 до $11,8 \text{ дБ/см}$.

Для выбора рабочей частоты для целей контроля изделий из углерод-углеродных композитных материалов измерения коэффициента затухания были проведены на частотах $1,25 \text{ МГц}$, $2,5 \text{ МГц}$ и 5 МГц . Результаты измерений приведены на графике рис. 5.

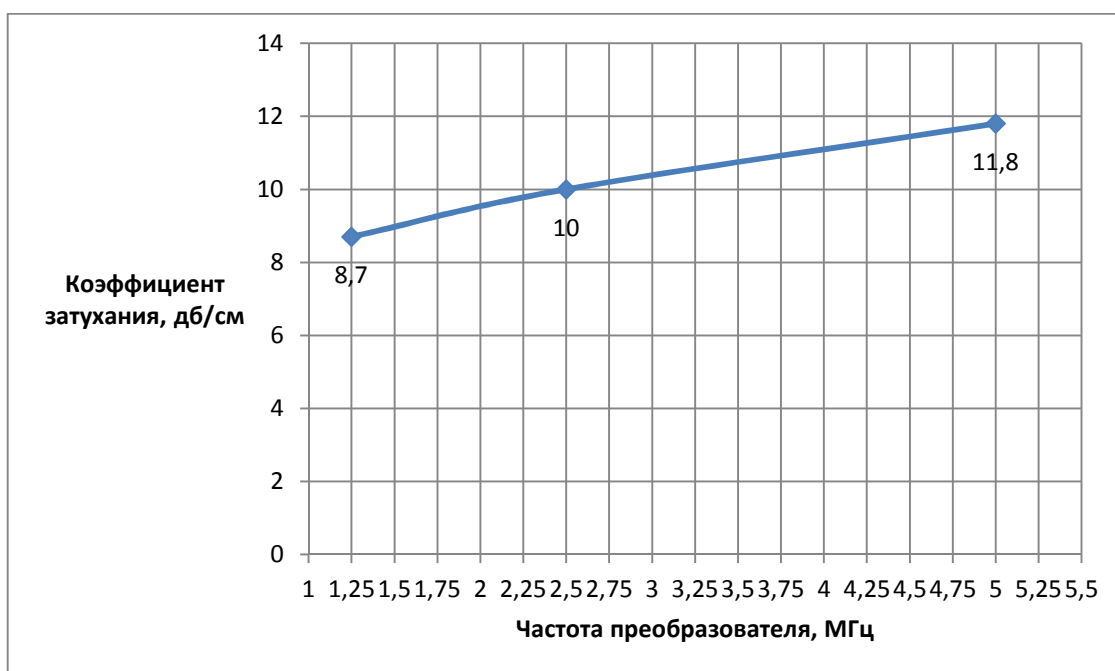


Рис. 5. Зависимость коэффициента затухания от частоты преобразователя

Как и следовало ожидать, затухание возрастает с увеличением частоты. Данные измерения были проведены при температуре около 20°C, можно сделать вывод, что при увеличении температуры образца кривая поднимется выше из-за увеличения рассеяния в атомах и молекулах материала. Следовательно, рабочую частоту следует выбирать исходя из размеров контролируемого изделия.