

Министерство науки и высшего образования Российской Федерации
Федеральное государственное бюджетное научное учреждение
Уфимский федеральный исследовательский центр Российской академии наук
(УФИЦ РАН)

Уфимский Институт химии - обособленное структурное подразделение
Федерального государственного бюджетного научного учреждения
Уфимского федерального исследовательского центра
Российской академии наук
(УФИХ УФИЦ РАН)

На правах рукописи

Галлямова Рида Фадисовна

**ЗОЛЬ-ГЕЛЬ МЕТОДЫ НАНЕСЕНИЯ БАРЬЕРНЫХ ПОКРЫТИЙ НА
ПОВЕРХНОСТЬ УГЛЕРОДНЫХ ВОЛОКОН, ПРИМЕНЯЕМЫХ В
КОМПОЗИТНЫХ МАТЕРИАЛАХ С МЕТАЛЛИЧЕСКОЙ МАТРИЦЕЙ**

04.06.01 – Химические науки

02.00.04 – Физическая химия

НАУЧНЫЙ ДОКЛАД

Уфа-2022

Работа выполнена в Уфимском Институте химии – обособленном структурном подразделении Федерального государственного бюджетного научного учреждения Уфимского федерального исследовательского центра Российской академии наук

Научный руководитель:

– **Сафиуллин Рустам Лутфуллович**, доктор химических наук, директор, заведующий лабораторией химической кинетики Уфимского Института химии – обособленного структурного подразделения Федерального государственного бюджетного научного учреждения Уфимского федерального исследовательского центра Российской академии наук

Рецензенты:

– **Альмухаметов Рафаил Фазыльянович**, доктор физико-математических наук, профессор кафедры общей физики ФГБОУ ВО «Башкирского государственного университета»

– **Остахов Сергей Станиславович**, кандидат химических наук, старший научный сотрудник лаборатории химической физики Уфимского Института химии – обособленного структурного подразделения Федерального государственного бюджетного научного учреждения Уфимского федерального исследовательского центра Российской академии наук

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность работы. Углеродные волокна (УВ) обладают высокими удельными характеристиками, прежде всего прочностью, и использование их в качестве армирующих компонентов в композитах нашло широкое применение среди конструкционных материалов. На данный момент УВ получают из нескольких прекурсоров, и физические и механические свойства УВ варьируются в зависимости от материала предшественника и условий термообработки. В настоящее время полиакрилонитрил (ПАН) является преобладающим прекурсором. УВ на основе ПАН, как правило имеют высокую прочность, высокий модуль упругости и низкую плотность.

Как правило, чаще всего УВ используют для создания композитов на основе полимерных матриц – углепластиков. Технология получения углепластиков относительно простая, не требующая высоких температур или высокого давления. Однако углепластики имеют ряд недостатков: полимерные композиты устойчивы к растягивающим напряжениям, но с другими видами нагрузок они справляются плохо; низкие теплопроводность и электропроводность приводят к короблению изделия из полимерного композита и накоплению статического электричества; при воздействии радиации, УФ излучения, влаги в полимерном связующем происходит деструкция; относительно низкие рабочие температуры; токсичность полимерных матриц, их дороговизна и другое. В связи с этим, замена полимерной матрицы на металлическую будет весьма рациональной при создании ответственных элементов конструкций. В частности, и поэтому композит с металлической матрицей (КММ) представляет значительный интерес для аэрокосмической и авиационной промышленности.

Преимущества УВ в металломатричных композитах в том, что волокна помогают передавать напряжение от матрицы и реализовать механизм диссипации энергии микротрещин, зарождающихся в материале, путем их торможения или остановки на границе волокно/матрица, отклонением

микротрещин от первоначального направления распространения. Применение алюминиевых сплавов в качестве матрицы обуславливается их широким применением как конструкционных сплавов. Однако, в отличие от полимерных композитов углеродные волокна вступают в химическую реакцию с расплавом алюминия, образуя на границе фазу карбида алюминия Al_4C_3 . Карбид алюминия негативно влияет на свойства волокна и композита в целом. Основным недостатком УВ является то, что они легко окисляются в атмосфере воздуха при температурах выше $400\text{ }^{\circ}C$, что неизбежно ухудшает свойства волокна и тем самым, ограничивая их высокотемпературное применение.

Возможным решением проблемы образования карбида алюминия является создание барьерного слоя на границе матрица/волокно. С практической точки зрения более доступной технологией получения барьерных покрытий является метод золь-гель. Золь-гель технология представляет собой жидкофазный процесс, который позволяет получать оксидные покрытия практически при «комнатных» условиях. Оксидные покрытия, получаемые с помощью золь-гель процесса, выступают в качестве надежных диффузионных барьеров. Вместе с тем, предварительная обработка УВ за счет создания на их поверхности функциональных групп позволит повысить адгезию на границе волокно/покрытие.

Соответствие паспорту заявленной специальности. Тема и содержание научно-квалификационной работы (диссертации) соответствует паспорту специальности 02.00.04 – «Физическая химия» ВАК РФ: п.3 (определение термодинамических характеристик процессов на поверхности, установление закономерностей адсорбции на границе раздела фаз и формирования активных центров на таких поверхностях).

Степень разработанности темы. Обзор литературы показал, что для сокращения взаимодействия УВ с матрицей и для улучшения адгезии применяются различные методы обработки их поверхности. Вместе с тем, отсутствуют данные о влиянии модификации поверхности УВ на адгезию на

границе волокно/оксидное покрытие. Несмотря на то, что синтез оксидных покрытий золь-гель методом широко известен, ряд аспектов данной проблематики полностью не выяснен. Отсутствуют литературные данные о влиянии пероксида на образование золя и формирование SiO_2 покрытий на УВ. Отсутствуют систематические исследования о влиянии параметров электрохимического золь-гель осаждения на структуру и морфологию покрытий, на поверхности УВ.

Цель работы. Исследование условий нанесения покрытия на углеродные волокна на основе диоксида кремния золь-гель методом, обеспечивающих в композите с алюминиевой матрицей высокий комплекс механических свойств.

Для достижения этой цели были поставлены следующие **задачи**:

1. Модификация углеродных волокон за счет образования функциональных групп на их поверхности.
2. Исследование реологических свойств золь-гель растворов на основе SiO_2 для формирования покрытий.
3. Нанесение однородных SiO_2 покрытий методом погружения и методом электрохимического осаждения.
4. Изучение термостабильности УВ с покрытием в различных средах.
5. Исследование структуры и свойств композиционного материала с барьерным покрытием поверхности армирующего углеродного волокна.

Научная новизна. В научно-квалификационной работе проведены исследования барьерных покрытий на УВ и их свойств, полученных методом золь-гель, предотвращающие химическое взаимодействие между матрицей и волокном. Проведены систематические исследования модификации поверхности УВ кислотами. Методом ИК-спектроскопии были обнаружены карбоксильные и кетонные функциональные группы на поверхности УВ, о чем свидетельствует получение равномерных оксидных покрытий. Проведены исследования золь-гель растворов на основе SiO_2 модифицированного пероксидами. Модифицирование золя приводит к формированию более

однородных и тонких покрытий на поверхности УВ. Проведены систематические исследования параметров электрохимического золь-гель осаждения покрытий. Установлено, что параметры осаждения влияют на структуру и толщину покрытий. Разработаны режимы получения углеалюминиевого композита с барьерными покрытиями на УВ, обеспечивающие повышенный комплекс механических свойств.

Теоретическая и практическая значимость. Результаты проведенного исследования позволяют дополнить знания об условиях синтеза золь-гель покрытий на основе SiO_2 . Показано получение сплошных и однородных покрытий методом электрохимического осаждения. Разработана технология получения углеалюминиевого композита с барьерными покрытиями, позволяющая увеличить прочность при трехточечном изгибе почти на 50 %.

Методология и методы исследования. Модифицирование поверхности углеродных волокон осуществлялось с помощью кислотной обработки. Покрытия SiO_2 получали методом погружения и методом электрохимического осаждения из золь-гель растворов. Вязкость полученных золь-гель растворов изучали с помощью капиллярной вискозиметрии. Образцы углеалюминиевых композитов получали с помощью метода пакетной формовки. Механические испытания композитов осуществлялись на статической разрывной машине. В качестве методов исследования использовались ИК-Фурье спектроскопия (ИК), электронная микроскопия, РФА, ДСК/ТГА, энергодисперсионный микроанализ, реометр и др.

Личный вклад автора: заключается в поиске, анализе и обобщении научной информации по теме исследования, выполнении описанных в работе экспериментов, написании научно-квалификационной работы. С помощью современных методов исследования изучалась структура и свойства полученных материалов. Автор обобщал и интерпретировал результаты в большинстве исследований, обрабатывал экспериментальные данные, формулировал выводы и готовил материал к публикации.

Степень достоверности и апробация результатов исследования.

Достоверность полученных результатов обеспечивается большим экспериментальным материалом, полученным с использованием современной аппаратуры. Подтверждается их воспроизводимостью, всесторонним анализом с применением взаимодополняющих современных физико-химических методов исследования, обсуждением полученных результатов на российских и международных научных мероприятиях, публикациями в ведущих рецензируемых научных журналах.

Работа выполнялась в лаборатории биоорганической химии и катализа УФИХ УФИЦ РАН и на кафедре материаловедения и физики металлов ФГБОУ ВО «УГАТУ». Исследование было поддержано грантом Академии наук Республики Башкортостан по теме «Исследование физико-химических закономерностей формирования золь-гель методом оксидных пленок на углеродных волокнах» (грант №5ГР от 05.03.2020) и грантом РФФИ «Аспиранты» по теме «Формирование тонких керамических пленок на углеродных волокнах с помощью золь-гель метода» (грант №20-33-90059, 2020-2022). Автор является стипендиатом Правительства РФ 2020/2021 гг. и 2021/2022 гг., стипендиатом Главы Республики Башкортостан 2021/2022 гг.

Основные результаты научно-квалификационной работы докладывались на VIII Международной конференции с элементами научной школы для молодежи «Функциональные наноматериалы и высокочистые вещества» (Суздаль, 2020), IV Всероссийской научно-технической конференции «Высокотемпературные керамические композиционные материалы и защитные покрытия» (Москва, 2020), International Conference on Modern Trends in Manufacturing Technologies and Equipment 2020 «ICMTMTE» (Севастополь, 2020), Международной научно-технической конференции "Пром-Инжиниринг" (Сочи, 2021), II Международной научной конференции «SAMSTech-II 2021: Современные достижения в области материаловедения и технологий» (Красноярск, 2021).

Публикации. По теме научно-квалификационной работы опубликовано 14 статей (из них 3 работы опубликованы в рецензируемых научных журналах, рекомендованных ВАК) и тезисы 8 докладов на конференциях.

Структура и объем работы. Научно-квалификационная работа изложена на 112 страницах машинописного текста, содержит 9 таблиц, 57 рисунков и 8 формул. Состоит из введения, литературного обзора, обсуждения результатов, экспериментальной части, выводов и списка используемой литературы (88 наименований).

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во введении обоснована актуальность выбранной темы, сформулирована цель и задачи исследований, показана научная новизна, практическая и теоретическая значимость полученных результатов, описаны методология и методы экспериментальных исследований, использованные при выполнении научной работы.

В первой главе приведен литературный обзор. В разделе 1.1 дана характеристика углеродных волокон, рассмотрены их достоинства и недостатки, основные проблемы в композитах с металлической матрицей. В разделе 1.2. отражены методы модификации поверхности УВ. В разделе 1.3 рассмотрены процессы происходящие в золь-гель технологии, методы получения покрытий. В разделе 1.4 приведен обзор метода электрохимического осаждения золь-гель покрытий, рассмотрены основные механизмы осаждения. Приведены общие выводы и постановка задач исследований по литературному обзору.

Во второй главе представлено описание используемых в данной работе методов золь-гель синтеза, получения покрытий SiO_2 на поверхности углеродных волокон, получение углеалюминиевого композита. Описание методов для исследования структуры и свойств покрытий, проведения механических испытаний.

Данная работа посвящена изучению модификации УВ кислотами путем введения на их поверхность функциональных групп, исследованию реологических свойств золь-гель растворов. Получение покрытий на основе SiO_2 методом погружения и электрохимического осаждения. Проведение модификации золь-гель раствора пероксидами и их влияние на формирование покрытий. Определение влияния параметров нанесения, для формирования однородных и равномерных покрытий.

1. Модифицирование поверхности углеродных волокон

Эффективным и простым методом модификации УВ является окисление поверхности кислотами. Модификация поверхности УВ проводилась при различных параметрах таких как, температура модификации, концентрация кислоты и время модификации, соотношение кислот $\text{HNO}_3/\text{H}_2\text{SO}_4$. После окислительной модификации поверхности углеродного волокна в ИК-спектре (Рисунок 1) наблюдаются полосы поглощения в областях 1663-1798 и 1568 cm^{-1} , соответствующие колебаниям связей кетонной ($\text{C}=\text{O}$) и карбоксильной группы (CO_2H). В ИК-спектре при комнатной температуре в диапазоне волновых чисел 400-4000 cm^{-1} наблюдаются малоинтенсивные полосы. Постепенное увеличение температуры и концентрации обработки волокон способствует увеличению интенсивности полос на ИК-спектре. Образование карбоксильных групп подтверждается широкой полосой в области 3000–3600 cm^{-1} , относящейся к колебаниям гидроксильного фрагмента $-\text{O}-\text{H}$, интенсивность полос значительно увеличивается с увеличением температуры до 85 °С и концентрации кислоты до 50 %.

Пики при 1103 и 1078 cm^{-1} соответствуют связям $-\text{C}-\text{O}-\text{C}-$. Обработка волокна азотной кислотой приводит к присоединению NO_3^- ионов, о чем свидетельствует появление интенсивной полосы в области 1375 cm^{-1} , отвечающей валентным колебаниям группы NO_3^- . Использование смеси кислот $\text{HNO}_3/\text{H}_2\text{SO}_4$ не выявила значительных изменений в ИК-спектре, также

не обнаружены S-содержащиеся группы. По результатам проведенных исследований выявили, что изменение времени обработки свидетельствует о том, что обработка в течение 10 минут является недостаточной для формирования на поверхности волокон функциональных групп.

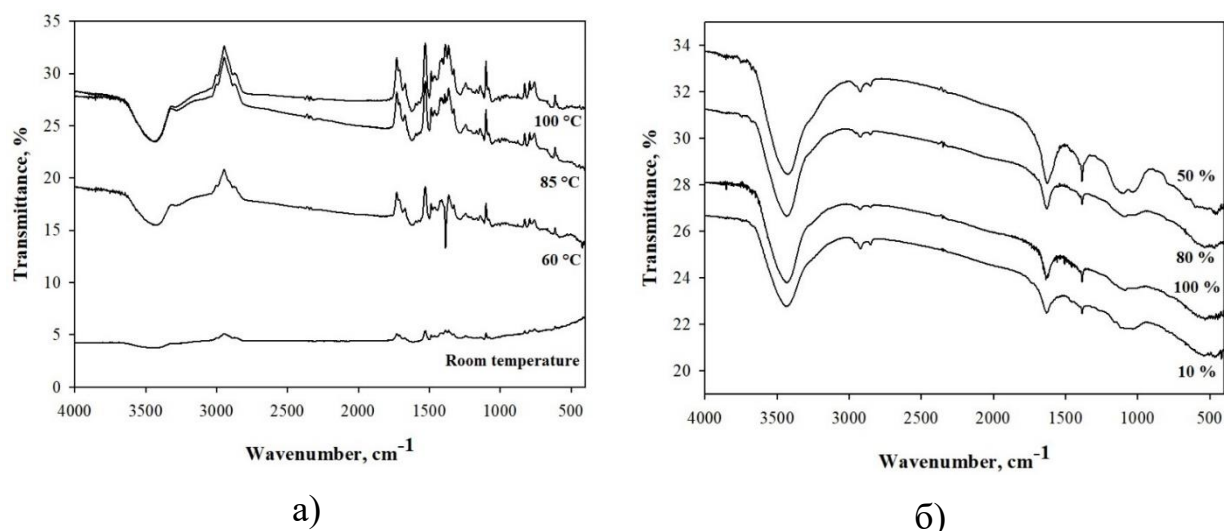


Рисунок 1 – ИК-спектры углеродных волокон после модификации: а) – при различной температуре обработки; б) – при различной концентрации HNO₃

Поверхность углеродных волокон после модифицирования при различных соотношениях кислот HNO₃/H₂SO₄ показана на рисунке 2. На поверхности присутствуют продольные полосы, которые углубляются с увеличением серной кислоты. Увеличение соотношения HNO₃/H₂SO₄ способствует увеличению шероховатости поверхности, которая образует волнообразный рельеф.

Таким образом, модифицирование УВ кислотами формирует функциональные группы на их поверхности. По результатам структурных исследований на поверхности волокон образовались кетонные и карбоксильные группы. По полученным данным оптимальный режим модификации УВ составляет 2 часа в диапазоне температур 85-100 °C, при 100 % концентрации HNO₃.

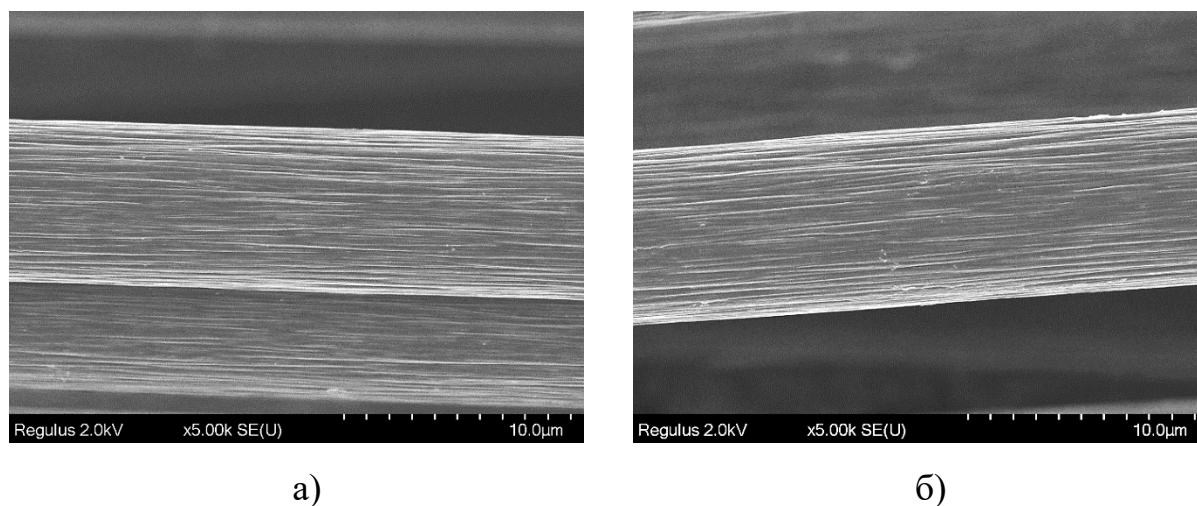


Рисунок 2 – Поверхность углеродного волокна после модифицирования при соотношении кислот $\text{HNO}_3/\text{H}_2\text{SO}_4$: а) – 1:1; б) – 1:3

2. Исследование золь-гель растворов и SiO_2 покрытий

Наряду со свойствами поверхности УВ значительное влияние оказывают условия формирования покрытий на их поверхности. На рисунке 3 показаны СЭМ изображения УВ с покрытием до и после модификации поверхности волокна. На поверхности необработанного волокна покрытие наносится неравномерно, наблюдаются участки с отсутствием и отслоением покрытия. После проведения модификации поверхности УВ покрытие наносится более равномерно и однородно, хотя в некоторых участках наблюдаются незначительные отслоения. В целом модификация поверхности способствует улучшению адгезии между волокном и SiO_2 покрытием.

Были проведены исследования реологических свойств золь-гель растворов. Изучалось влияние молярного соотношения $\text{H}_2\text{O}/\text{TEOS}$ на вязкость растворов и на образование покрытий на УВ. Соотношение $\text{H}_2\text{O}/\text{TEOS} < 6$ способствует увеличению содержания непрореагировавших групп OR и OH , что приведет к образованию слаборазветвленной структуры, происходит частичный гидролиз и кинематическая вязкость раствора практически не изменяется. Увеличение соотношения $\text{H}_2\text{O}/\text{TEOS}$ свидетельствует об ускорении процессов гелеобразования, так как крупные линейные полимеры

начинают соединяться с друг другом, что приводит к их агломерации. Увеличение вязкости сопровождается протеканием полной реакции гидролиз-поликонденсация, в результате которой образуются фрагменты связей Si-O-Si.

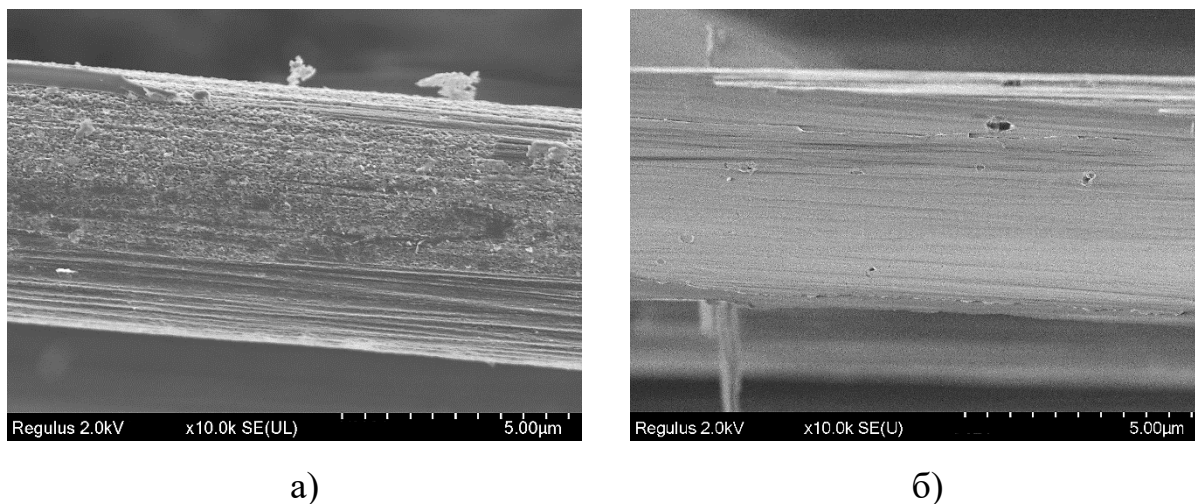


Рисунок 3 – УВ с покрытием: а) – до модификации поверхности; б) – после модификации

Нанесение покрытий при $H_2O/TEOS < 6$ ведет к избытку TEOS и EtOH, что способствует к появлению трещин в процессе обработки покрытия. Концентрации воды ($H_2O/TEOS = 6$ и выше) в растворе способствует формированию бездефектных покрытий SiO_2 на поверхности углеродного волокна. По результатам исследований кинематической вязкости определили срок жизни золь-гель растворов для нанесения покрытий. По полученным результатам SiO_2 покрытия следует наносить на поверхность углеродного волокна при значениях вязкости $3.6...3.7 \text{ мм}^2/\text{с}$ или в течение 72 ч хранения золя.

Модифицирование золь-гель раствора пероксидом способствовало получению равномерных покрытий на поверхности УВ. На поверхности присутствуют участки с нарушением сплошности покрытия вне зависимости от предварительной обработки поверхности УВ. Термическая обработка приводит к уменьшению толщины покрытия (Таблица 1). Предварительное

модифицирование поверхности УВ приводит формированию равномерного и однородного покрытия.

Таблица 1 – Толщина SiO₂ покрытия на поверхности углеродных волокон

Углеродное волокно	Толщина покрытия, нм	
	Сушка на воздухе	Термическая обработка
Волокно до модифицирования	407±97	190±58
Волокно после модифицирования	198±66	127±30

Изотермическая выдержка углеродных волокон после нанесения покрытия показывает, что до температуры 600 °С SiO₂ хорошо защищает волокна (Рисунок 4). Повышение температуры до 700 °С и 800 °С приводит к резкому ухудшению качества углеродных волокон, но оксидное покрытие значительно замедляет скорость деструкции.

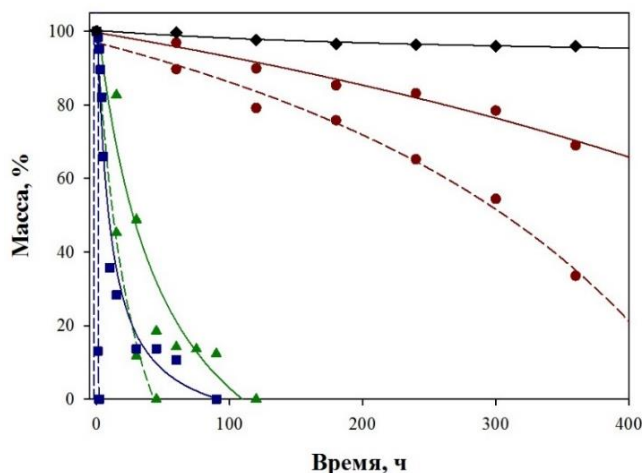


Рисунок 4 – Зависимость массы волокна от времени отжига при температуре:

◆ – 500 °С; ● – 600 °С; ▲ – 700 °С; ■ – 800 °С

Таким образом, модифицирование УВ способствовало формированию на их поверхности равномерных покрытий. При соотношении H₂O/TEOS <6

происходит образование слаборазветвленной структуры в растворе и, следовательно, к появлению трещин в процессе термической обработки покрытия. При соотношении $H_2O/TEOS > 6$ в растворе способствует формированию бездефектных покрытий SiO_2 на УВ. Модифицирование золь-гель раствора пероксидом способствовало получению равномерных покрытий на поверхности УВ. Изотермическая выдержка УВ после нанесения покрытия показывает, что в диапазоне температур 500-800 °С покрытие SiO_2 хорошо защищает волокна.

3. Исследование покрытий, полученных методом электрохимического осаждения

Методом электрохимического осаждения из золь-гель растворов были получены SiO_2 покрытия. Одними из главных параметров, которые влияют на структуру и свойства покрытий являются плотность тока и время осаждения. На рисунке 5 показаны изображения поверхности УВ с осажденным покрытием.

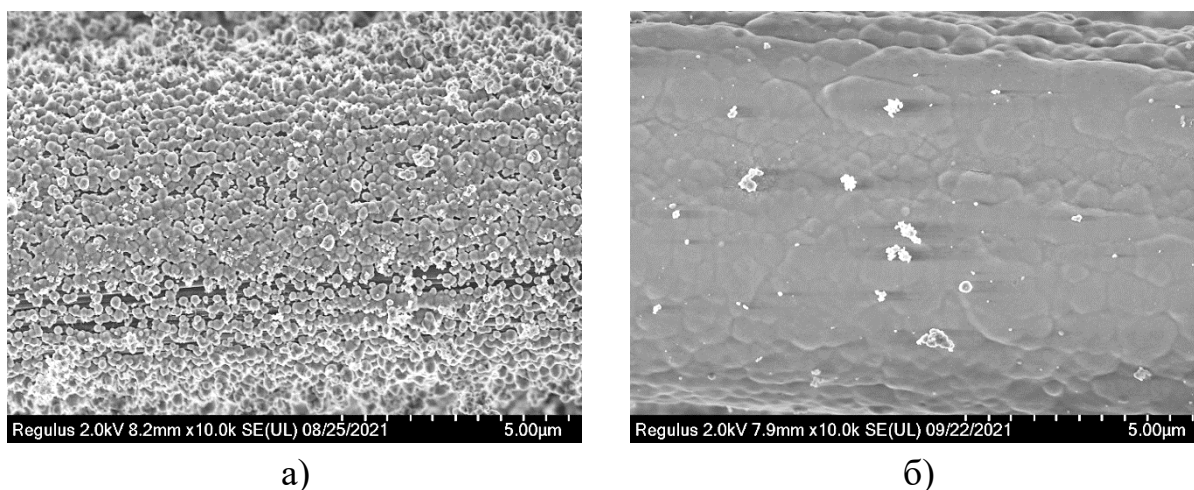


Рисунок 5 – СЭМ-изображение волокон с покрытием при времени 90 сек осаждения при плотности тока: а) – $j=7 \text{ mA/cm}^2$; б) – $j=14 \text{ mA/cm}^2$

Плотность тока и время осаждения оказывают влияние на структуру и толщину покрытия. Структура покрытий сформирована взаимосвязанными

частицами, которые в процессе электрохимической реакции осаждаются на поверхность УВ. Частицы коагулируют и увеличиваются в размерах в процессе осаждения покрытия.

Толщина осажденных покрытий увеличивается с увеличением времени осаждения и плотности тока. График зависимости толщины покрытия от времени осаждения показан на рисунке 6.

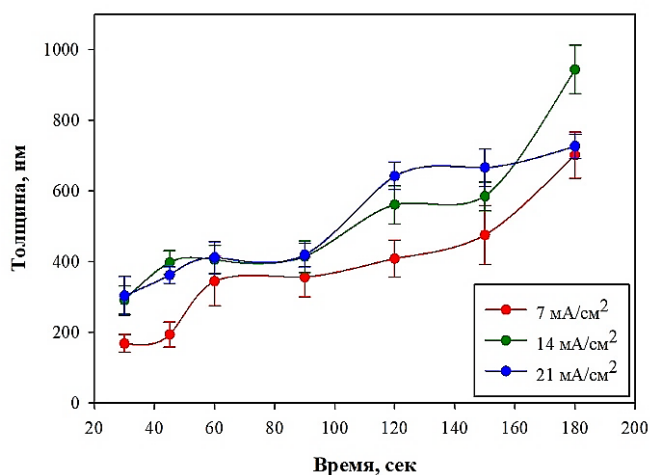


Рисунок 6 – График зависимости толщины покрытия от времени осаждения

Максимальная толщина покрытия составляет 944 нм при $j=14$ мА/см². При увеличении плотности тока и времени осаждения наблюдается тенденция к уменьшению среднего размер частиц, в связи с их коагуляцией. Выявлено, что химический состав покрытия не зависит от плотности тока и времени осаждения.

Исследования термической стабильности осажденных покрытий в диапазоне температур 600-1000 °С показало, что в процессе термической обработки в окислительной среде происходят изменения в структуре покрытия. На рисунке 7 показаны кривые ДСК и ТГ при температуре 600 °С и 1000 °С. При температуре отжига 600-700 °С наблюдаются характерные два эндотермических пика при 335 и 517 °С. Которые соответствуют низкотемпературной карбонизации углеродного волокна в диапазоне

400-800 °С. Значительных изменений на поверхности покрытия не наблюдалось (Рисунок 8 а).

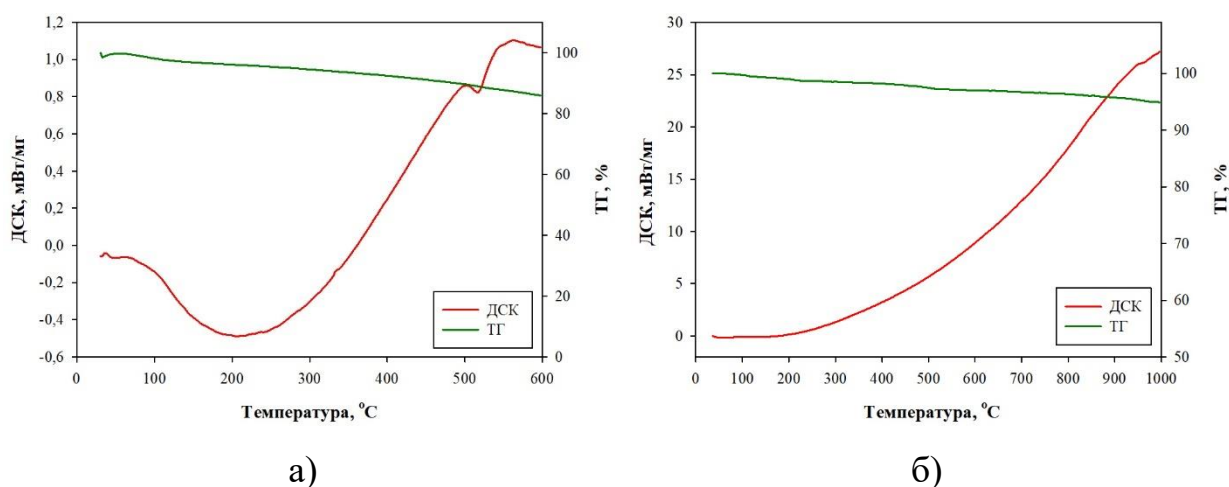
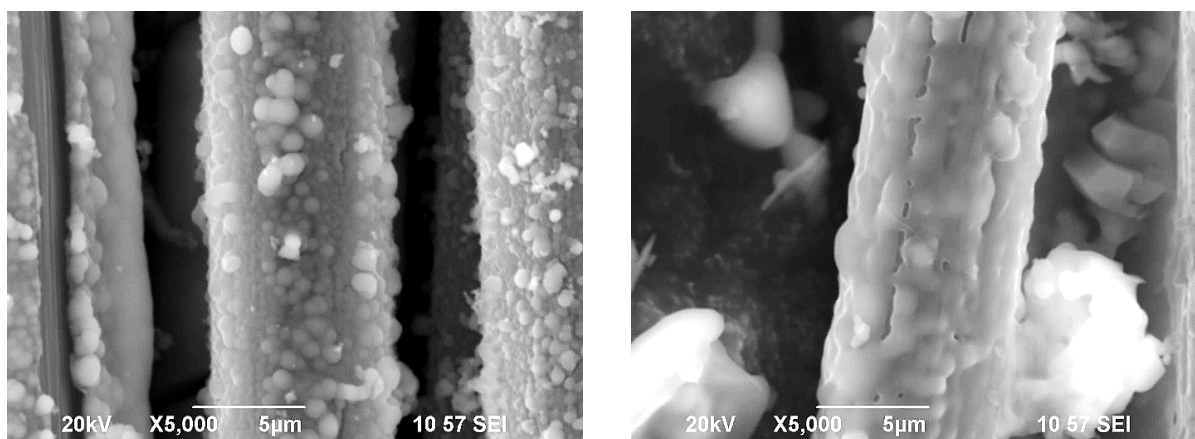


Рисунок 7 – Кривая ДСК и ТГ углеродного волокна с покрытием при температуре: а) – 600 °С; б) – 1000 °С

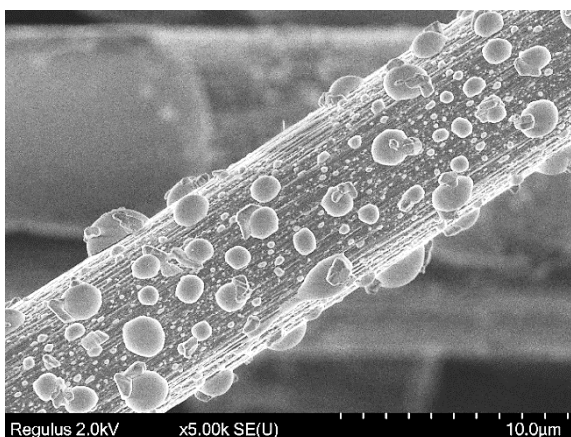
Дальнейшее увеличение температуры отжига до 800 °С характеризуется изменением массы образца, в связи с изменением в структуре покрытия (Рисунок 8 б, в). При температуре 900 °С и 1000 °С на кривой ДСК наблюдаются характерные пики, относящиеся оплавлению карбоната калия (начало расплавления – 850-885 °С). Во время оплавления происходят изменения в структуре покрытия. Осажденное покрытие формируется в глобулы на поверхности углеродного волокна. Поверхность волокна также незначительно окисляется. На протяжении всего отжига масса образца уменьшается до 46 % от исходной массы.

Таким образом, полученное покрытие состоит из аморфного оксида кремния и карбоната калия. Химический состав покрытия не зависит от плотности тока и времени осаждения. Толщина покрытия увеличивается с увеличением плотности тока и времени осаждения. Термическая обработка до 1000 °С приводит к разрушению покрытия, само покрытие коагулирует в глобулы на поверхности волокна, о чем свидетельствует данные об изменении общей массы.



а)

б)



в)

Рисунок 8 – Поверхность углеродного волокна после отжига при различных температурах: а) – 600 °С; б) – 700 °С; в) – 1000 °С

4. Исследование углеалюминиевого композита с SiO₂ покрытием

Методом пакетной формовки были получены образцы углеалюминиевого композита с барьерными покрытиями на поверхности УВ. На рисунке 9 показана микроструктура углеалюминиевого композита. Исследования микроструктуры композита показало, что межволоконное пространство заполнено алюминиевым расплавом, пропитка произошла полностью.

Было получено 2 вида композита без покрытия и с покрытием на поверхности УВ. Для того, чтобы установить влияние покрытия на характер

взаимодействия компонентов и прочностные свойства углеалюминиевого композита проводили статические испытания на трехточечный изгиб.

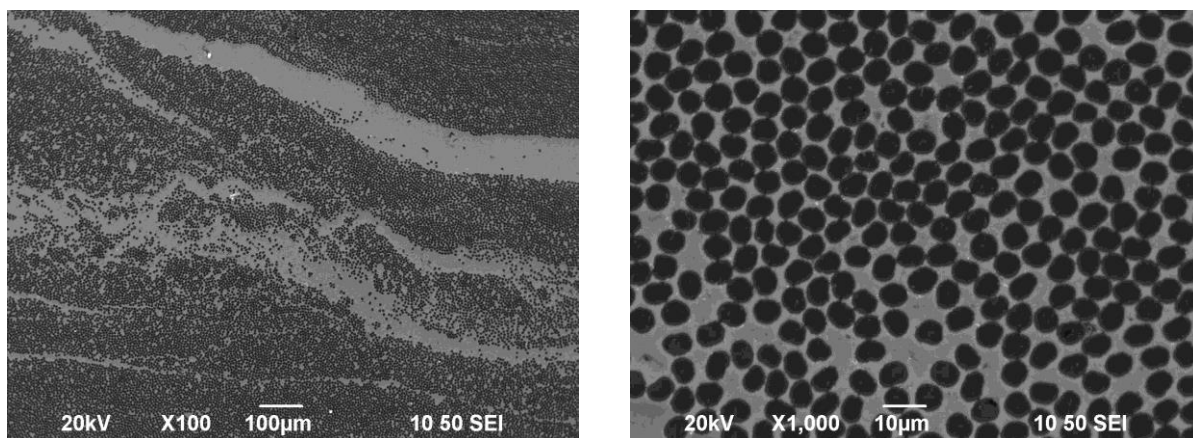


Рисунок 9 – Микроструктура углеалюминиевого композита при различных увеличениях

На рисунке 10 показаны диаграммы при трехточечном изгибе и график прочности образцов. В результате испытаний средняя прочность углеалюминиевых композитов при трехточечном изгибе составила 352 и 524 МПа для образцов без покрытия, и с SiO₂ покрытием, соответственно.

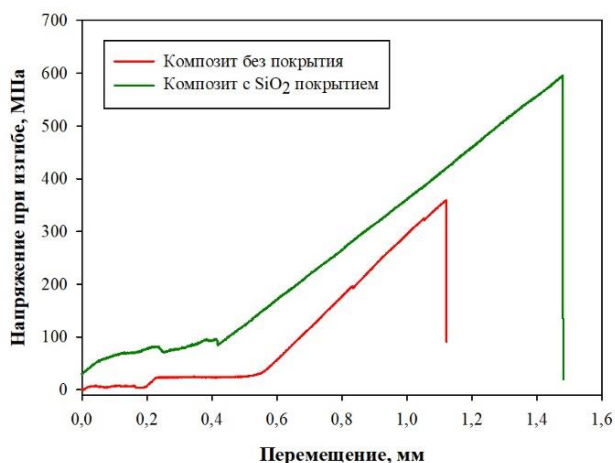


Рисунок 10 – Диаграмма при трехточечном изгибе композитов

После проведения фрактографического анализа была установлена корреляция между типом поверхности разрушения материалов и их прочностью – чем более рельефна поверхность разрушения, тем большей

прочностью обладает материал. Такая закономерность характерна для большинства композитов, что объясняется различной силой связи между углеродным волокном и алюминиевой матрицей. В случае композита с волокнами без покрытия излом имеет плоский вид, т.е. разрушение носит хрупкий характер, что говорит об интенсивных химических реакциях на границе матрица-волокно (Рисунок 11 а).

Композит, армированный волокнами с SiO_2 покрытием, обладает наиболее рельефной поверхностью разрушения (Рисунок 11 б). На разноуровневой поверхности разрушения заметны отдельно торчащие волокна, что свидетельствует об оптимальной силе связи волокон и матрицы без образования хрупких карбидов и деструкции поверхности волокон.

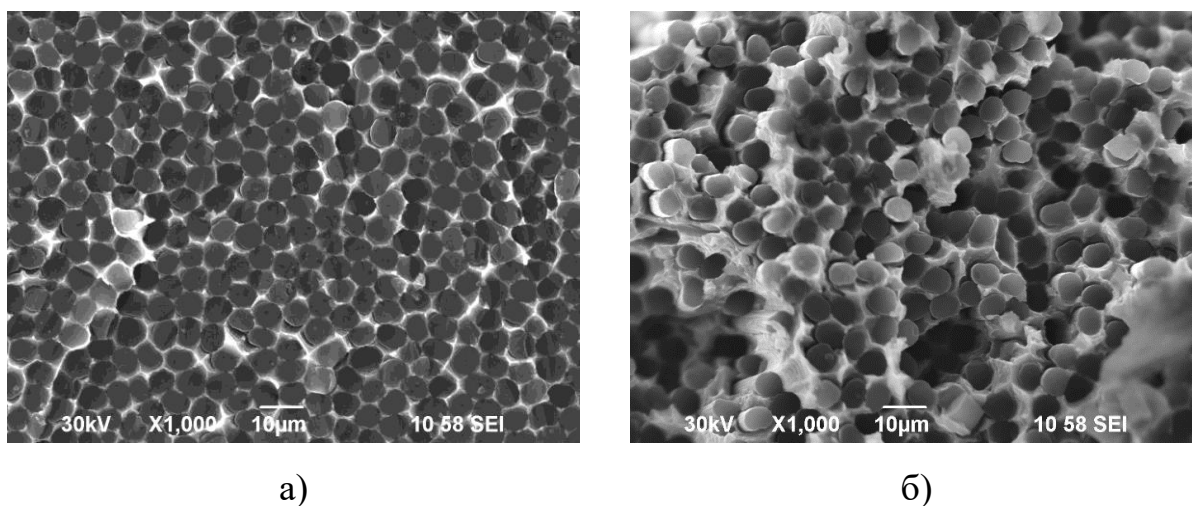


Рисунок 11 – Поверхности разрушения образцов углеалюминиевых композитов с волокном: а) – без покрытия; б) – с SiO_2 -покрытием.

Таким образом, SiO_2 покрытия были апробированы в агрессивных условиях жидкого алюминия при повышенной температуре при изготовлении углеалюминиевых композитов. Было установлено, что барьерное покрытие на поверхности УВ позволило повысить прочность при изгибе почти в 1,5 раза.

ВЫВОДЫ

1. Проведена модификация поверхности углеродного волокна азотной кислотой и смесью кислот ($\text{HNO}_3/\text{H}_2\text{SO}_4$). Обработка смесью кислот не выявила на спектрах S-содержащиеся функциональные группы. Использование низких концентраций кислоты свидетельствуют о малой интенсивности полос поглощения карбоксильной и кетонной группы в ИК-спектре. Температура обработки влияет на морфологию поверхности УВ, за счет изменения рельефа их поверхности.

2. Определено влияние параметров золь-гель раствора для получения равномерных покрытий на поверхности УВ. Установлено, что при низких молярных соотношениях $\text{H}_2\text{O}/\text{TEOS} < 6$ происходит частичный гидролиз и кинематическая вязкость раствора практически не изменяется. Более высокие молярные соотношения ($\text{H}_2\text{O}/\text{TEOS} > 6$) способствуют ускорению процесса гелеобразования в связи с полным протеканием реакции гидролиз-поликонденсация и увеличением вязкости раствора. Показано, что в течение 5 суток кинематическая вязкость растворов изменяется незначительно.

3. Методом погружения были получены SiO_2 покрытия на поверхности углеродных волокон. Показано, что при соотношении $\text{H}_2\text{O}/\text{TEOS} = 6$ и выше покрытие наносится равномерно на УВ, достигая максимальной толщины покрытия до 250 нм. Установлено, что оптимальная кинематическая вязкость раствора для нанесения покрытия составляет 3.6-3.7 $\text{мм}^2/\text{с}$.

4. Модифицирование золь-гель раствора пероксидом способствовало получению равномерных покрытий на поверхности УВ. Термическая обработка приводит к уменьшению толщины покрытия от 407 нм до 127 нм. Предварительная модификация поверхности УВ приводит к формированию равномерного и тонкого покрытия.

5. Толщина покрытий, полученных методом электрохимического осаждения, зависит от плотности тока и времени осаждения. Структура

покрытий образована взаимосвязанными частицами. С увеличением времени осаждения средний размер частиц варьируется в диапазоне от 230 до 375 нм. Выявлено, что химический состав SiO_2 покрытия не зависит от плотности тока и времени осаждения. Максимальная толщина покрытия составляет 944 нм (при $j = 14 \text{ mA/cm}^2$).

6. Установлено, что при воздействии окислительной среды барьерные покрытия замедляют деструкцию поверхности УВ в диапазоне температур 500-1000 °С. Увеличение температуры отжига свыше 600 °С способствует резкому ухудшению окислительной стойкости углеродных волокон без покрытия. Покрытия, полученные разными методами, сохраняют структуру УВ до температуры 800 °С. Вне зависимости от метода получения покрытий в процессе отжига при температуре выше 700 °С происходит оплавление и разрушение покрытия.

7. Методом пакетной формовки получены углеалюминиевые композиты. В результате статических испытаний SiO_2 покрытия, нанесенного по оптимальному режиму на поверхность УВ, приводит к увеличению прочности углеалюминиевого композита (524 МПа).

Основное содержание работы изложено в следующих публикациях:

Статьи:

1. **Gallyamova R. F.**, Galyshev S. N., Musin F. F. Preparation of Barrier SiO_2 Coating on Carbon Fibers by the Sol-Gel Method // *Materials Today: Proceedings*. – 2019. – Vol. 11. – P.286-289.

2. Galyshev S. N., Gomzin A. I., **Gallyamova R. F.**, Nazarov A. Yu, Vardanyan E. L., Shayakhmetov U. Sh., Musin F. F. Aluminum alloy matrix composite wire reinforced by continuous carbon fibers// *IOP Conf. Series: Materials Science and Engineering*. – 2019. – Vol. 489. – P.012004.

3. Гомзин А.И., **Галлямова Р.Ф.**, Гальшев С. Н., Зарипов Н.Г. Подавление образования карбидной фазы при изготовлении углеалюминиевого композита // *Молодёжный вестник УГАТУ*. – 2019. – Т.21. – №2. – С.34-37.

4. **Gallyamova R.F.**, Galyshev S. N., Musin F. F., Dokichev V. A. Thermal stability of the carbon fibers with SiO₂ coating // MATEC Web of Conferences. – 2019. – Vol. 298. – P. 00090.
5. Гомзин А.И., **Галлямова Р.Ф.**, Гальшев С. Н., Зарипов Н. Г., Мусин Ф. Ф. Сравнение высокопрочных и высокомодульных углеродных волокон // Южно-Сибирский научный вестник. – 2019. – № 4. – С. 58-63.
6. Galyshev S. N., Gomzin A.I., **Gallyamova R.F.**, Khodos I., Musin F. F. On the liquid-phase technology of carbon fiber/aluminum matrix composites // International Journal of Minerals, Metallurgy and Materials. – 2019. – Vol. 26. – No. 12. – P. 1578-1584.
7. **Галлямова Р.Ф.**, Сафиуллин Р.Л., Мусин Ф.Ф. Защитные SiO₂ покрытия, нанесенные на поверхность углеродных волокон методом золь-гель // Известия Уфимского научного центра РАН. – 2020. – №1. – С.67-71.
8. Gomzin A.I., **Gallyamova R. F.**, Zaripov N. G., Galyshev S. N., Musin F. F. The Chemical Reactivity Comparison of High-Modulus and High- Strength Carbon Fibers // Materials Science Forum. – 2020. – Vol. 989. – P.347-352.
9. **Gallyamova R.F.**, Safiullin R.L., Dokichev V. A., Musin F. F. Effect of sol-gel solution parameters on the formation of films on the surface of carbon fibers // MATEC Web of Conferences. – 2020. – Vol. 315. – P. 05001.
10. **Галлямова Р.Ф.**, Гомзин А.И., Сафиуллин Р.Л., Докичев В.А., Зарипов Н.Г. Исследование углеалюминиевого композита с оксидными TiO₂ пленками // Вестник УГАТУ. – 2020. –Т. 24. – № 3. – С. 20-26.
11. Гомзин А. И., Зарипов Н. Г., Боткин А. В., **Галлямова Р. Ф.** Влияние легирования матрицы на характер разрушения и прочность углеалюминиевого композита // Композиты и наноструктуры. – 2020. – Т. 12. – № 3 (47) – С. 101-106.
12. **Gallyamova R. F.**, Dokichev V. A., Safiullin R. L., Musin F.F. The effect of the concentration of water in the silica sol-gel solution on the formation of an oxide film on the surface of carbon fibers // Materials Today Proceeding. – 2021. – Vol. 38. – P.1584-1587.

13. Gomzin A.I., **Gallyamova R.F.**, Zaripov N.G. Effect of the matrix alloy on the fracture type and bending strength of the carbon-aluminum composites // Materials. Technologies. Design. – 2021. – Т. 3. – № 1. – С. 24-28.

14. Галлямова Р. Ф., Сафиуллин Р. Л., Докичев, В. А., Галяутдинов И. В., Мусин Ф. Ф., Нанесение TiO_2 покрытий на углеродные волокна с модифицированной поверхностью // Вестник Башкирского университета. 2022. Том 27. №2. С. 310-315.

Тезисы докладов:

15. Исследование барьерных покрытий, полученных золь-гель методом, на углеродных волокнах. **Галлямова Р.Ф.**, Хамитова Р.В., Гомзин А.И.// Сборник тезисов, материалы Двадцать пятой Всероссийской научной конференции студентов-физиков и молодых ученых (ВНКСФ-25, Екатеринбург – Ростов-на-Дону-Крым, 19-26 апреля 2019 г.), отв. ред. А.Г. Арапов. – Екатеринбург – Ростов-на-Дону-Крым: Издательство АСФ России, 2019. – 507 с. (с 414).

16. Влияние углеродных волокон, покрытых TiO_2 на прочность композита с алюминиевой матрицей. Парамонов Р.М., Гомзин А.И., **Галлямова Р.Ф.** // Сборник тезисов, материалы Двадцать пятой Всероссийской научной конференции студентов-физиков и молодых ученых (ВНКСФ-25, Екатеринбург – Ростов-на-Дону-Крым, 19-26 апреля 2019 г.), отв. ред. А.Г. Арапов. – Екатеринбург – Ростов-на-Дону-Крым: Издательство АСФ России, 2019. – 507 с. (с. 429-430).

17. Исследование барьерных покрытий на поверхности углеродных волокон, полученных методом золь-гель. **Галлямова Р.Ф.**, Бадамшин А.Г., Докичев В.А., Мусин Ф.Ф. // XXI Менделеевский съезд по общей и прикладной химии. В 6 т. Т. 2б.: тез. докл. (Санкт-Петербург, 9-13 сентября 2019 г.) – Санкт-Петербург, 2019. – 576 с. (с. 145).

18. Влияние технологии нанесения барьерных покрытий методом золь-гель на морфологию покрытия углеродных волокон. Галлямова Р. Ф., Соловьев П.В. // XIII Всероссийская молодёжная научная конференция

«Мавлютовские чтения» (Уфа, 22-24 октября 2019 г). – Уфа: РИК УГАТУ, 2019. – 522 с. (с.21-23).

19. Композиты с алюминиевой матрицей и углеродным волокном. Галышев С.Н., Гомзин А.И., **Галлямова Р.Ф.**, Мусин Ф.Ф. // Сборник тезисов Всероссийской научно-технической конференции молодых ученых и специалистов «Авиационные двигатели и силовые установки» (Москва, 28-30 мая 2019 г.). – М.: ФГУП «ЦИАМ им. П.И. Баранова», 2019. – 366 с. (с. 165-166).

20. Формирование оксидной пленки золь-гель методом на поверхности углеродных волокон. **Галлямова Р.Ф.**, Сафиуллин Р. Л., Мусин Ф.Ф. // Сборник материалов VIII Международной конференции с элементами научной школы для молодежи «Функциональные наноматериалы и высокочистые вещества» (Суздаль, 5-9 октября 2020 г.). – М: ИМЕТ РАН, 2020. – 374 с. (с. 96-97).

21. Исследование TiO_2 пленок, полученных золь-гель методом на углеродных волокнах. **Галлямова Р.Ф.**, Сафиуллин Р.Л., Докичев В.А., Мусин Ф.Ф. // Высокотемпературные керамические композиционные материалы и защитные покрытия. Сборник докладов IV всероссийской научно-технической конференции (Москва, 11 декабря 2020), отв. ред. А.А. Шавнев. – М.: ВИАМ, 2020. – 266 с. (с. 240-251).

22. Электрохимическое золь-гель осаждение покрытий на поверхность углеродных волокон. Теплова В.А., **Галлямова Р.Ф.**, Зарипов Н.Г. // Сборник тезисов докладов четырнадцатой международной конференции «Углерод: фундаментальные проблемы науки, материаловедение, технология» (Троицк, 7-9 июня 2022 г.). – Троицк, 2022. – 212 с. (с.176-177).