

**ИССЛЕДОВАНИЕ ОСОБЕННОСТЕЙ ПРОЦЕССА ИЗОСТАТИЧЕСКОЙ
КАРБОНИЗАЦИИ КАМЕННОУГОЛЬНОГО ПЕКА ПРИ ПОЛУЧЕНИИ
УГЛЕРОД-УГЛЕРОДНЫХ КОМПОЗИЦИОННЫХ МАТЕРИАЛОВ**

¹ Антанович А.А., ² Колесников С.А.

¹ФГБУН институт физики высоких давлений Российской Академии наук,
Москва, Троицк, Россия, antanov@hppi.troitsk.ru

²АО «НИИ конструкционных материалов на основе графита»,
Москва, Россия, Skolesnikov02@mail.ru

В технологической операции изостатической карбонизации каменноугольного пека, как одной из наиболее важных операций при производстве углерод-углеродных композиционных материалов (УУКМ), имеет место ряд разнородных физических процессов: пропитка под давлением углеродного каркаса высокомолекулярными пеками, не смачивающими поверхность углеродного волокна; конденсация летучих веществ при сверхкритических условиях в жидкой среде расплава; пиролитические и рекомбинационные реакции образования твёрдого углеродного вещества. В единый технологический цикл входят так же высокотемпературные операции карбонизации с завершением формирования электронной структуры и в ряде случаев кристаллизации углеродного вещества – графитирования. Такие блоки технологических операций сопровождаются разнонаправленными результатами: одни способствуют повышению плотности, прочности, теплопроводности, модуля упругости, реализации свойств армирующего наполнителя в матрице, другие, наоборот, приводят к снижению перечисленных свойств.

При производстве УУКМ по изостатической технологии для тех или иных целей требуемые эксплуатационные характеристики материала достигаются повторением циклов «пропитка и карбонизация под давлением» (ПКД) и «высокотемпературная обработка» (ВТО) до достижения требуемого уровня плотности материала. Циклы ПКД проводятся при давлениях до 100 МПа, циклы ВТО при температуре до ~ 2200°C в вакууме.

Ниже приведены результаты исследований некоторых особенностей процесса изостатической карбонизации каменноугольного пека. При этом процессы изостатической карбонизации проводились в аппаратах высокого давления (АВД), в которых в качестве передающей давление средой применяется сыпучее вещество, например, сухой песок [1]. Исследования проводились как при использовании промышленных АВД с внутренним диаметром 800 и 1000 мм (АВД-800 и АВД-1000), так и в модельном АВД-150 с внутренним диаметром 150 мм. Все другие геометрические размеры АВД-150, а также размеры контейнеров, в которых производится термобарическая обработка материала, подобны размерам промышленных АВД и контейнеров как отношения внутренних диаметров аппаратов для обеспечения подобия условий передачи давления на образец.

В частности, на модельном АВД-150 экспериментально исследована зависимость выхода кокса для высокотемпературного каменноугольного пека от максимального давления изостатической карбонизации. Выход кокса или коксовое число (в %) определяется как отношение массы твёрдого продукта карбонизации к массе загруженного в контейнер каменноугольного пека. Например, коксовое число среднетемпературного пека при проведении карбонизации при атмосферном давлении составляет ~ 44%, высокотемпературного пека ~ 60%. Результаты этого исследования для высокотемпературного каменноугольного пека приведены на рисунке 1. Там же показаны уровни коксового числа при атмосферном давлении как для среднетемпературного пека (1), так и для высокотемпературного пека (2). Как видно из рисунка эффективное влияние давления при изостатической карбонизации заметно уже на уровне 10 МПа. Коксовое число достигает величины ~86% при давлении 100 МПа, которое является максимальным давлением в промышленной технологии производства ряда УУКМ. Приведенные в этой части результаты получены при непосредственном участии Н.А. Бурякова.

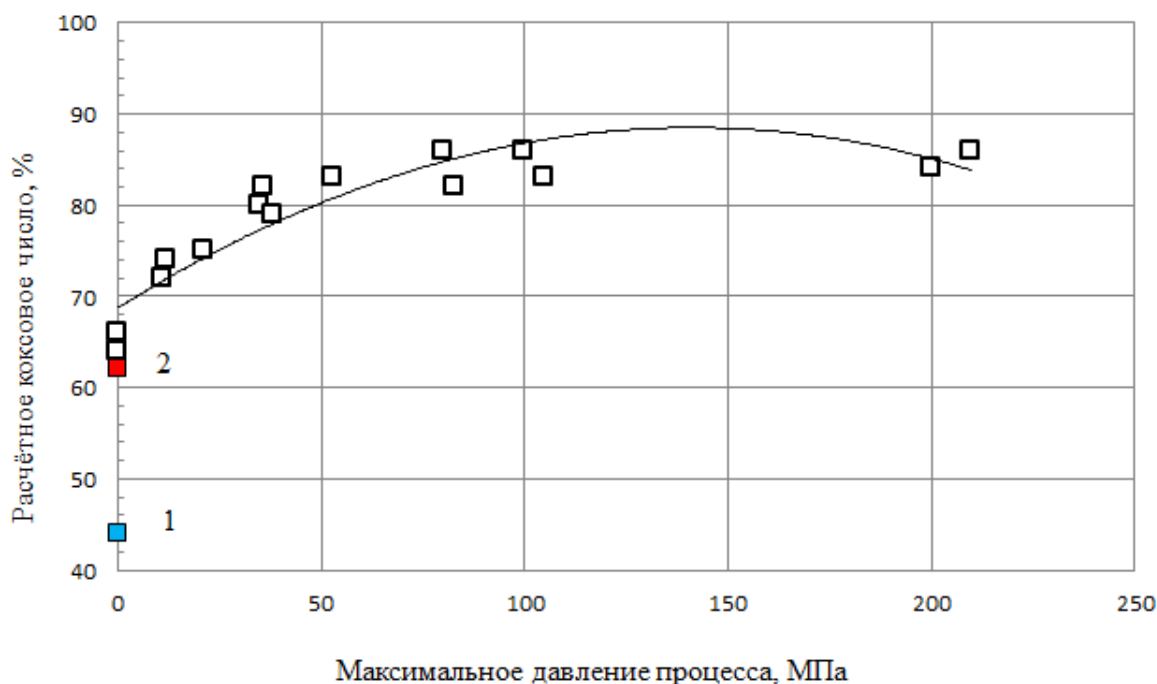


Рисунок 1- Зависимость коксового числа высокотемпературного каменноугольного пека от давления

Исследованы также процессы совершенствования кристаллической структуры УУКМ в процессе уплотнения материала в четырех последовательных циклах ПКД-ВТО. Так как в УУКМ основными элементами являются углеродное волокно и углеродная матрица, то следует ожидать, что структурные изменения происходят в обоих этих компонентах. Рентгеноструктурный анализ структурных характеристик образцов материала проводили по стандартной методике [2]. По результатам этого анализа на каждом этапе уплотнения были определены значения степени графитации материала g по формуле

$$g = \frac{d_{002} - 0,335}{0,344 - 0,335} \quad (1)$$

Здесь d_{002} - межплоскостного расстояния в структуре исследуемого компонента УУКМ в нанометрах, 0,335 - межплоскостного расстояния в структуре природного графита, 0,344 - межплоскостного расстояния в турбостратной структуре графита.

Было обнаружено, что структура углеродных волокон при этом существенно не изменяется: толщина кристаллитов L_c возрастает незначительно от 4 до 6,3 нм, ширина кристаллитов L_a остается практически постоянной на уровне 4 нм, а межплоскостное расстояние d_{002} уменьшается от 0,349 до 0,345 нм. Структура углеродной матрицы при уплотнении материала изменяется более существенно: значение L_c возросло от 29 нм до 36 нм, значение L_a – от 17 нм до 28 нм, d_{002} сократилось с 0,341 нм до 0,337 нм. В итоге степень графитации матрицы УУКМ выросла от 35 до 70%. Зависимость изменения степени графитации матрицы от количества циклов уплотнения ПКД-ВТО представлена на рисунке 2.

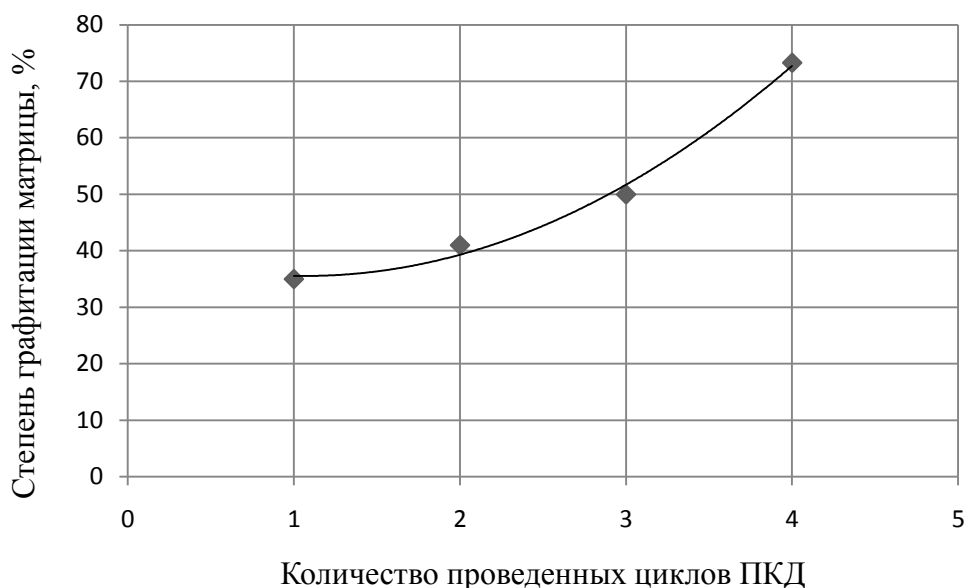


Рисунок 2 - Зависимость степени графитации матрицы УУКМ от количества проведенных циклов ПКД-ВТО

В заключении этой работы приведем результаты анализа кинетики процессов формирования коксовой матрицы УУКМ при изостатической карбонизации. Как показано ранее [1,2], основными технологическими этапами процесса являются прогрев контейнера с заготовкой УУКМ до температуры, при которой вязкость каменноугольного пека минимальна, пропитка каркаса расплавом этого пека, карбонизация под давлением и охлаждение контейнера. На изостатическую карбонизацию заготовка УУКМ поступает после предварительной обработки, состоящей из трех циклов пропитки каркаса из углеродных волокон среднетемпературным каменноугольным пеком и последующей карбонизации при атмосферном давлении. Плотность каркаса перед предварительной обработкой составляет 0,58-0,60 г/см³, а плотность заготовки УУКМ после предварительной обработки составляет 0,95-1,08 г/см³. Этот уровень плотности обеспечивает прочность материала заготовки на уровне 10 МПа, достаточную для проведения первого цикла ПКД-ВТО и обеспечивающую отсутствие усадочных явлений при воздействии высоких давлений. Поэтому можно считать, что плотность УУКМ в процессе изостатической карбонизации возрастает только за счёт увеличения массы углеродной матрицы в результате внутримолекулярных химических превращений. Для исследования влияния температуры процесса на уплотнение композита при операции изостатической карбонизации были проведены измерения кажущейся плотности материала после каждого цикла ПКД-ВТО. Полученные результаты представлены на рисунке 3. Цифрами 1 и 2 в поле рисунка обозначены уровни плотности, соответственно, каркаса и заготовки УУКМ после предварительного уплотнения.

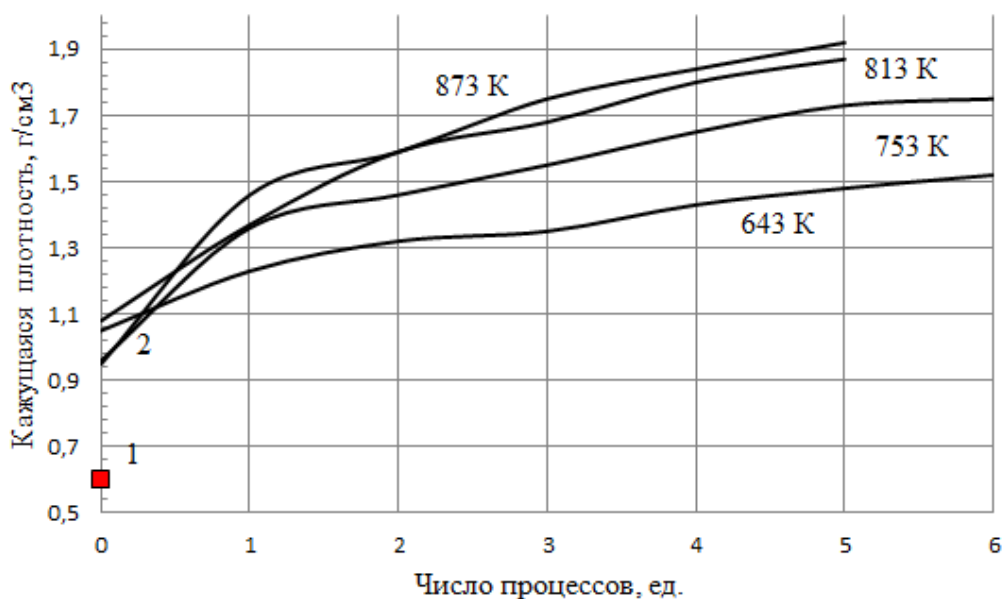


Рисунок 3 - Зависимость изменения кажущейся плотности образцов УУКМ от температуры при операции изостатической карбонизации

Энергию активации E процесса увеличения плотности $\Delta\rho$ от числа процессов ΔN и абсолютной температуры карбонизации T можно определить из экспоненциального уравнения

$$\frac{\Delta\rho}{\Delta N} = k \exp\left(-\frac{E}{T}\right) \quad (2)$$

обработкой в логарифмическом масштабе зависимостей из рисунка 3. Полученные результаты приведены в Таблице 1.

Таблица 1 – Энергия активации процесса уплотнения УУКМ после каждого цикла ПКД-ВТО

Порядковый номер цикла	1	2	3	4	5
Е, кДж/моль	13,7	13,2	15,7	14,0	12,1

Полученные значения энергии активации определены на каждом этапе уплотнения с коэффициентами парной корреляции не ниже 0,96. Среднее значение энергии активации составляет 13,65 кДж/моль. Столь низкий уровень энергии активации процесса уплотнения материала за счёт химических процессов пиролиза и физических процессов конденсации массы указывает на значительную роль в целом диффузионных процессов.

Список литературы

1. А.А. Антанович, С.А. Колесников. Изостатические технологии при изготовлении углеродных конструкционных материалов. Монография «Перспективные материалы и технологии», Витебск, 2017. - Том 1, Глава 13. - С. 203-216.
2. А.А. Антанович, С.А. Колесников. Развитие структуры и формирования свойств углерод-углеродных композиционных материалов при изостатической технологии получения углеродных матриц. Монография «Перспективные материалы и технологии», Витебск, 201. - Том 1, Глава 10. - С.182-191.