

РАСЧЕТ ПОРИСТОСТИ И ПЛОТНОСТИ УГЛЕРОД-УГЛЕРОДНЫХ КОМПОЗИЦИОННЫХ МАТЕРИАЛОВ В ПРОЦЕССЕ ИЗОСТАТИЧЕСКОЙ ТЕХНОЛОГИИ ИХ ПРОИЗВОДСТВА

¹Антанович А.А., ²Колесников С.А.

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

²АО «НИИ конструкционных материалов на основе графита», г. Москва, Россия, skolesnikov02@mail.ru

При изостатической технологии производства углерод-углеродных композиционных материалов (УУКМ) [1, 2] выполняются следующие три основные последовательные операции:

1. Пропитка объемно армированных каркасов, изготовленных на основе высокомодульных углеродных волокон, среднетемпературным каменноугольным пеком с последующей карбонизацией пека при атмосферном давлении (Операция ПК). Плотность исходного каркаса $\sim 0,6 \text{ г/см}^3$. Этот процесс повторяется (обычно до трех раз) до достижения плотности заготовок $\sim 1,0 \text{ г/см}^3$. При таком уровне плотности углерод-углеродный материал приобретает прочность при сжатии $\sim 10 \text{ МПа}$, что позволяет без деформации и разрушения выдерживать последующие циклы пропитки высокотемпературным каменноугольным пеком и карбонизации при высоких давлениях.

2. Пропитка заготовок УУКМ высокотемпературным каменноугольным пеком с последующей карбонизацией пека при давлении до 100 МПа и температуре до 750°C в аппарате высокого давления и высокой температуры, в котором в качестве среды, передающей давление, используется сухой кварцевый песок (Операция ПКД). Указанная операция проводится многократно (обычно до пяти раз) до достижения заданной плотности материала. Плотность материала на этом этапе возрастает в процессе пропитки и карбонизации..

3. Высокотемпературная обработка (Операция ВТО) в вакууме при температуре до 2170°C заготовок УУКМ после каждых ПКД. Плотность материала после проведения этой операции снижается в результате химических превращений.

Представляет определенный интерес провести расчетную оценку изменения пористости и плотности УУКМ в процессе выполнения указанных выше технологических операций. Для упрощения вычислений будем рассматривать изменения свойств материала в единице объема, например, в одном кубическом сантиметре.

1. Пористость материала. Введем следующие обозначения: P_0 – начальная пористость (пористость каркаса перед ПК или пористость заготовки после ПК перед первым процессом ПКД); $\rho_{пек}$ - плотность используемого пека (среднетемпературный, высокотемпературный); K - коксовое число пека или выход кокса (отношение массы твердого продукта после карбонизации пека к массе пека перед карбонизацией), α – доля массы кокса, оставшегося после ВТО (для первой технологической операции $\alpha = 1$), $\rho_{вто}$ - плотность кокса после ВТО.

После первой пропитки масса материала возрастает на величину $P_0 \rho_{пек}$, после последующей карбонизации прибавка массы уменьшается до $P_0 \rho_{пек} K$, а после ВТО - до $P_0 \rho_{пек} K \alpha$. Тогда объем сплошного кокса после ВТО составит $P_0 \rho_{пек} K \alpha / \rho_{вто}$. На эту же величину уменьшится (расчеты ведутся, как указано выше, в объеме материала 1 см^3) пористость материала P_1 , которая станет равной

$$P_1 = P_0 - P_0 \rho_{пек} K \alpha / \rho_{вто} = P_0 (1 - \rho_{пек} K \alpha / \rho_{вто})$$

Обозначив для упрощения величину $\rho_{пек} K \alpha / \rho_{вто} = A$, получим

$$P_1 = P_0 (1 - A) \quad (1)$$

Повторяя описанный выше алгоритм легко показать, что пористость после второго цикла

$$P_2 = P_0(1 - A)^2, \text{ а после } n \text{ циклов} \quad (2)$$

$$P_n = P_0(1 - A)^n \quad (3)$$

2. Плотность. Прибавка массы кокса в объеме 1 см^3 после первого цикла уплотнения, как указано выше, равна $P_0 \rho_{\text{пек}} K \alpha$ или $\rho_{\text{вто}} A P_0$. В рассматриваемом объеме эта величина соответствует также прибавке плотности. Поэтому плотность материала ρ_1 после первого цикла будет равна

$$\rho_1 = \rho_0 + \rho_{\text{вто}} A P_0 .$$

Обозначив величину $\rho_{\text{вто}} A = B$, получим

$$\rho_1 = \rho_0 + B P_0 \quad (4)$$

Аналогично $\rho_2 = \rho_1 + B P_1$.

Используя выражения (1) и (4) получим

$$\rho_2 = \rho_0 + B P_0 + B P_0(1 - A) = \rho_0 + B P_0[1 + (1 - A)]$$

И дальше по той же схеме

$$\rho_3 = \rho_0 + B P_0[1 + (1 - A) + (1 - A)^2]$$

$$\rho_n = \rho_0 + B P_0[1 + (1 - A) + (1 - A)^2 + \dots + (1 - A)^{n-1}] \text{ или}$$

$$\rho_n = \rho_0 + B P_0 \sum_1^n (1 - A)^{n-1} \quad (5)$$

Известно, что сумма первых n -членов ряда геометрической прогрессии $\sum_1^n (1 - A)^n$ равна

$$1 - (1 - A)^n / [1 - (1 - A)] = [1 - (1 - A)^n] / A \quad \text{откуда}$$

$$\rho_n = \rho_0 + \frac{B}{A} P_0 [1 - (1 - A)^n] \quad (6)$$

Входящий в выражение (5) числовой ряд сходится при $n \rightarrow \infty$

$$\sum_1^n (1 - A)^n \rightarrow \frac{1}{1 - (1 - A)} = \frac{1}{A}$$

Тогда предельно возможная плотность УУКМ ($\rho_{\text{макс}}$) при выбранной технологии уплотнения материала и принятых допущениях

$$\rho_{\text{макс}} = \rho_0 + \frac{B}{A} P_0 = \rho_0 + \rho_{\text{вто}} P_0 . \quad (7)$$

Из выражения (7) следует, что при принятых начальных условиях мы не сможем получить материал с плотностью выше $(1,05 + 2,03 \times 0,476) = 2,016 \text{ г/см}^3$.

Если разрешить уравнение (6) относительно числа циклов ПКД-ВТО n , то можно получить уравнение для оценки количества таких циклов для достижения заданной плотности ρ , не превышающей $\rho_{\text{макс}}$

$$n = \ln(1 - (\rho - \rho_0) / \rho_{\text{вто}} P_0) / \ln(1 - \rho_{\text{пек}} K \alpha / \rho_{\text{вто}}) . \quad (8)$$

Приведенные выражения могут быть использованы для оценки пористости и плотности УУКМ на различных этапах его производства по изостатическим технологиям.

В качестве примера приведем данные расчета плотности УУКМ при следующих экспериментально определенных данных, полученных при производстве цилиндрических заготовок УУКМ с наружным диаметром 550 мм, внутренним диаметром 310 мм, высотой 350 мм:

Начальная пористость $P_0 = 0,69$ для каркаса и $P_0 = 0,476$ после предварительного уплотнения материала.

Начальная плотность каркаса $\rho_0 = 0,6 \text{ г/см}^3$ и $\rho_0 = 1,05 \text{ г/см}^3$ перед первым циклом ПКД-ВТО.

Коксовое число среднетемпературного пека $K = 0,44$, коксовое число высокотемпературного пека $K = 0,63$ при карбонизации при атмосферном давлении и $K = 0,83$ при изостатической карбонизации.

Плотность кокса после ВТО $\rho_{\text{ВТО}} = 2,03 \text{ г/см}^3$.

Потеря массы кокса после ВТО составляет 0,2 доли, то есть доля оставшейся массы кокса $\alpha = 1 - 0,2 = 0,8$.

Результаты проведенных расчетов приведены на рисунке 1 в сравнении с экспериментальными данными.

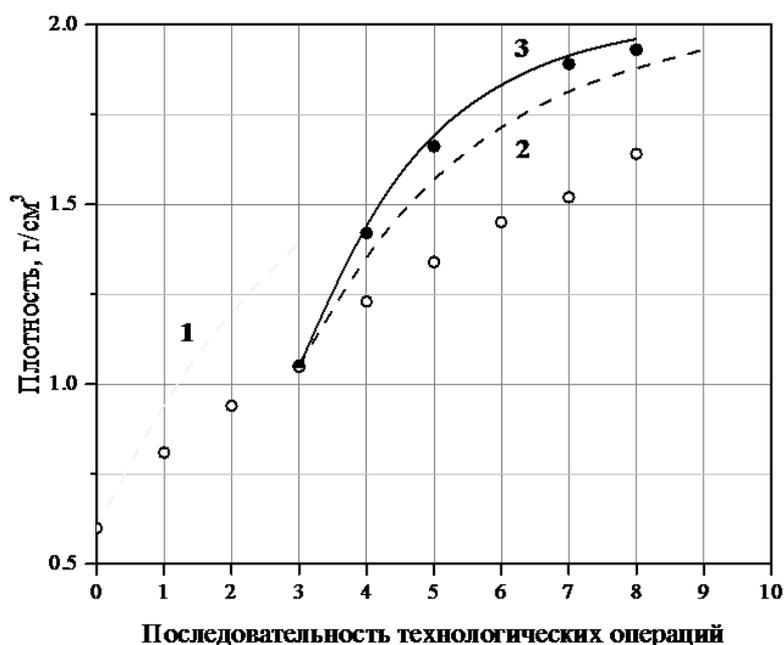


Рисунок 1 - Изменение плотности УУКМ в процессе их производства

Здесь операции 0-4 соответствуют предварительному уплотнению материала, а операции 4-8 дальнейшему уплотнению при атмосферном (ПК) или высоком давлении (ПКД) с включением ВТО после каждого шага уплотнения. Кривая 1 соответствует расчетным данным для предварительного уплотнения ПК, кривая 2 — расчет для циклов ПК-ВТО, кривая 3 — расчет для циклов ПКД-ВТО. Сплошными темными кружками обозначены экспериментальные данные для циклов ПКД-ВТО, светлыми кружками — экспериментальные данные для циклов ПК и ПК-ВТО.

Из приведенных данных можно сделать вывод, что приведенные в статье расчетные формулы не дают правильных результатов для среднетемпературного пека, как на этапе предварительного уплотнения (ПК), так и для высокотемпературного пека на этапах ПК-ВТО.

На этапе предварительного уплотнения это может быть связано как с неполной пропиткой каркаса пеком, так и с вытеканием расплава пека из пор каркаса на начальных этапах нагрева при карбонизации.

Неудовлетворительное соответствие расчетных и экспериментальных данных для высокотемпературного пека на этапах ПК-ВТО можно также объяснить неполной пропиткой заготовок УУКМ из-за того, что этот пек не смачивает углеродные поверхности, имеет достаточно высокие вязкость и поверхностное натяжение по сравнению со среднетемпературным пеком.

В тоже время хорошее согласие расчетных и экспериментальных данных на этапах ПКД-ВТО свидетельствуют о существенном влиянии высокого давления на процессы уплотнения материала как за счет улучшения условий пропитки, так и за счет увеличения коксового числа при карбонизации высокотемпературного пека под давлением.

В качестве примера использования полученных выше уравнений, приведем еще, например, оценку количества процессов ПКД-ВТО, необходимых для уплотнения УУКМ до заданной плотности. Если нужно получить конечную плотность материала $2,00 \text{ г/см}^3$ при принятых значениях других величин, то из уравнения (8) получим $n = 7,2$ и необходимо проводить 8 циклов ПКД-ВТО.

В заключение можно сказать, что приведенные в статье уравнения для определения динамики уплотнения УУКМ при изостатической технологии их производства могут служить удобным инструментом для анализа процессов уплотнения материала, а так же для поиска путей совершенствования используемой технологии.

Список литературы

1. А.А. Антанович, С.А. Колесников. Изостатические технологии при изготовлении углеродных конструкционных материалов. В сб. Перспективные материалы и технологии: монография. В 2-х т. Т.1/В.А.Андреев и др.; под ред. В.В.Клубовича. – Витебск: УО «ВГТУ», 2017. – 467 с.

2. А.А. Антанович, С.А. Колесников. Развитие структуры и формирование уровня свойств углерод-углеродных композиционных материалов при изостатической технологии получения углеродных матриц.// В сб. Актуальные проблемы прочности: монография. В 2-х т. Т.1/Алифанов А.В. и др.; под ред. В.В.Рубаника. – Витебск: УО «ВГТУ». 2018. – 409 с ил. с. 181 – 191.