

ИЗОСТАТИЧЕСКИЕ ТЕХНОЛОГИИ ПРИ ИЗГОТОВЛЕНИИ УГЛЕРОДНЫХ КОНСТРУКЦИОННЫХ МАТЕРИАЛОВ

¹Антанович А.А., ²Колесников С.А.

¹ФГБУН Институт физики высоких давлений Российской Академии наук,
г. Троицк, Россия

²АО «НИИ конструкционных материалов на основе графита»,
г. Москва, Россия, E-mail: ntanov@hppi.troitsk.ru

Углеродные конструкционные материалы в том числе графиты и углерод-углеродные композиционные материалы получают высокотемпературной обработкой углеводородных прекурсоров матрицы, соединяющей, соответственно, порошкообразные или волокнистые углеродные наполнители. В последнее время всё большее применение при производстве таких материалов находит операция изостатическая карбонизация при высоких давлениях, проводимая или в сосудах высокого давления (газостатах) с системами сжатия, подачи и нагрева газа [1], или в аппаратах высокого давления (АВД) типа цилиндр-поршень, где передающей давления средой служит обычный кварцевый песок, а усилие на поршни передается с помощью гидравлического пресса [2]. Схемы технологического оборудования для обоих вариантов показаны на рисунке 1.

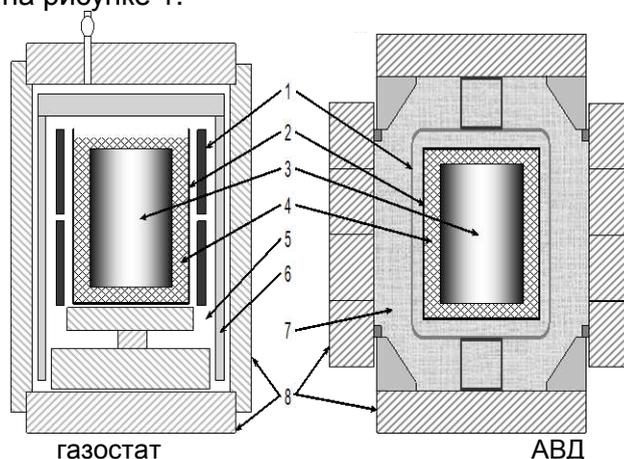


Рисунок 1 – Схемы технологического оборудования для изостатической карбонизации
1 – нагреватель; 2 – металлическая капсула; 3 – обрабатываемая заготовка 4 – углеводородный прекурсор; 5 – газ; 6 – теплоизоляция; 7 – кварцевый песок; 8 – силовые элементы

В настоящей работе рассмотрены некоторые особенности процессов изостатической карбонизации в реальных условиях изготовления углерод-углеродных композиционных материалов с использованием АВД с внутренним диаметром 1000 мм (АВД-1000) при давлениях до 100 МПа и температурах до 750°C и выше. В качестве углеводородного прекурсора использовался каменноугольный пек [3]. При этом в АВД последовательно реализуются следующие основные физико-химические процессы:

- прогрев каменноугольного пека до расплавления;
- временная экспозиция, достаточная для проникновения прекурсора углеродной матрицы в поровую структуру между филаментных пор;
- прохождение этапа карбонизации, когда выделяются газообразные продукты, в температурно-изобарических условиях превышающих их критические точки;
- завершение процесса при температурах формирования твёрдого углеродного вещества.

В рабочем пространстве металлической оболочки с заготовкой и каменноугольным пеком при изостатической карбонизации основными присутствующими веществами являются расплав, собственно, высокомолекулярного пека с плотностью $\sim 1,25 \text{ г/см}^3$, азот и газообразные продукты карбонизации: водород, метан, бензол, этан, пропан, этилен, ацетилен и др. В области указанных температур и давлений для всех газообразных продуктов превышаются критические температура и давление. Для углеводородных газов критические температуры – от -80 °C для метана и до 562 °C для бензола. Критические давления – от 4,7 МПа для метана до 4,9 МПа

для бензола и, максимально, до 6,4 МПа для ацетилена. Поэтому все эти продукты в период их существования до завершения пиролиза представляют собой сверхкритические флюиды с плотностью, например, для углеводородов от 0,200 до 0,232 г/см³. Сверхкритические жидкости, как известно, характеризуются высокой активной способностью растворять близкие по структуре и составу органические вещества.



Рисунок 2 – Внешний вид коксовых матриц, полученных при различных режимах карбонизации: а – традиционная технологии при атмосферном давлении; б – изостатическая технология

Можно полагать, что газообразные продукты не покидают жидкообразную массу из расплава пека и низковязких сверхкритических жидкостей. Кроме того, из-за отсутствия межфазного натяжения и низкой вязкости сверхкритические флюиды легко проникают в поры малого диаметра, что существенно улучшает степень пропитки заготовок углеводородными прекурсорами перед началом процесса карбонизации.

В результате коксовая масса углеродного связующего, как показано на рисунке 2б, представляет собой монолитное вещество с истинной плотностью до 1,82 г/см³. При этом показанная на рисунке коксовая матрица была отобрана из коксового «пирога», образовавшегося над уровнем реально обрабатываемой заготовки углерод-углеродного композиционного материала. Такой уровень плотности углеродного вещества недостижим при проведении процесса по традиционной схеме [3] (рис.2а).

Для исследования влияния условий проведения карбонизации на физико-химические свойства углеродной коксовой матрицы определялись:

- истинная плотность ρ ;
- степень графитации γ ;
- скорость окисления $v_{ок}$ при 500°C;
- суммарное содержание примесных элементов X_{Σ} .

При этом указанные свойства коксовых матриц (кроме X_{Σ}) определялись как после изостатической карбонизации под давлением при максимальной температуре кар 780°C, так и после последующей высокотемпературной обработки в вакууме при температуре 2170°C. В таблице 1 приведены значения этих свойств и параметров для различных значений предельного давления изостатической карбонизации $P_{ук}$ и использованного оборудования для изостатической карбонизации.

Таблица 1 –Свойства углеродной коксовой матрицы после карбонизации и последующей высокотемпературной обработки

$P_{ук}$, МПа Оборудование	ρ , г/см ³ температура обработки, °С		γ , % температура обработки °С		$v_{ок}$, (г/г·сек)·10 ⁻⁷ температура обработки, °С		X_{Σ} , % температура обработки, °С
	780	2170	780	2170	780	2170	
0,1Печь карбонизации	1,53-1,67	2,03-2,10	0	38	545	4,36	1,5-1,8
80,0АВД-1000	1,79-1,83	2,03-2,15	0	36	170-350	4,3-5,8	1,0-1,9

Продолжение таблицы 1

100,0 АД-1000	1,85-1,87	2,06-2,11	0	37	160-300	1,2-1,4	1,0-1,8
100,0Газост ат Г6501	1,85-1,87	2,13-2,15	0	37	100-150	1,4-2,4	1,3-1,6

Приведенные в таблице интервалы значений величин включают в себя результаты обработки десятков проведенных процессов изостатической карбонизации при изготовлении углерод-углеродных композиционных материалов. В последней строке таблицы для сравнения приведены также аналогичные данные, полученные при использовании для изостатической карбонизации газостата Г6501, принадлежащего ООО «АВДТ».

Как видно из данных таблицы 1 при традиционном проведении карбонизации – при атмосферном давлении в печи карбонизации углеродная матрица характеризуется меньшим уровнем истинной плотности, что, как известно, свидетельствует о меньшем уровне совершенствования надмолекулярной и кристаллической структуры углеродного вещества. Эффективным показателем этого является и меньшая окислительная стойкость. Сумма 16-ти примесных элементов, среди которых нашли Al, B, Fe, Si, Mg, Ca, Mo, Ti и другие оказалась относительно малой и равной для всех образцов. Поэтому они не могли повлиять на величину скорости окисления углеродного вещества. При проведении изостатической карбонизации в АД, а также в газостатическом оборудовании достигаются практически одинаковые физико-химические свойства. После проведения высокотемпературной технологической операции различие истинной плотности углеродного вещества исследованных образцов уменьшилось. Однако сохранилась некоторая разность в окислительной стойкости.

Проведенные исследования позволили установить достаточный уровень предельного технологического давления при изостатической карбонизации. Для начальных операций формирования углеродной матрицы допустимо проведение процессов при 80 МПа с учётом выявленного выравнивания свойств после высокотемпературной обработки. В реальных условиях изготовления углерод-углеродных композиционных материалов начальная операция формирования углеродной матрицы во всем объеме заготовки при давлении 80 МПа в АД-1000 последовательно проводят два раза. Две заключительные операции в АД-100 проводят при предельном давлении 100 МПа.

В заключение следует отметить, что разработанная изостатическая технология углеродного производства в температурно-изобарических условиях, превышающих критические состояния для промежуточных продуктов карбонизации углеводородных прекурсоров углеродных матриц, обеспечили получение новых перспективных конструкционных материалов с высокими уровнями плотности, прочности и работоспособности в окислительных средах.

Список литературы:

1. Chard W., Niesz D. Advanced high pressure graphite processing technology // In Petroleum Derived Carbons, ACS Symposium Series, (American Chemical Society, Washington, D.C.) – 1974.- V. 21.- P. 155-67.
2. Alexander A. Antanovich, "Carbon-carbon composite materials (CCCM). Infiltration and carbonization under high pressure in the production of CCCM.Method and equipment. // Journal of Internationals Scientific Publications (ISSN 1313-2539): Materials, Methods & Technologies.- 2011.-V.- 5.- Part 1.- P. 19-24.
- 3.Привалов В.Е.Б Степаненко М.А. Каменноугольный пек //М.:Металлургия.-1981.- 208 С.
4. Проценко А.К., Колесников С.А. Разработка углерод-углеродных технологий и перспективы их развития // Научно-исследовательскому институту конструкционных материалов на основе графита – 55 лет. Сборник статей.- М.: Научные технологии. - 2015.- С.31-59.