

**ПЛОТНОСТЬ И ПРОЧНОСТЬ УГЛЕРОД-УГЛЕРОДНЫХ
КОНСТРУКЦИОННЫХ МАТЕРИАЛОВ ПРИ ИЗОСТАТИЧЕСКОЙ
ТЕХНОЛОГИИ ПОЛУЧЕНИЯ УГЛЕРОДНЫХ МАТРИЦ**

¹Антанович А.А., ²Колесников 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

Приведенные в статье результаты по свойствам углерод-углеродных материалов при изостатической технологии получения углеродных матриц [1] основаны на совокупности результатов контроля качества сотен заготовок высокоплотных углерод-углеродных композиционных материалов (УУКМ). При этом многомерно армированные заготовки представляли собой толстостенные кольца, из которого механической обработкой изготавливались целевые изделия, а также образцы для исследования и контроля свойств материала. Общий вид изготовленных деталей показан на рисунке 1.



Рисунок 1 - Общий вид деталей из объёмно-армированного УУКМ

Армирующими элементами заготовок УУКМ являлись углеродные стержни, полученные продольным сложением трёх жгутов углеродной конструкционной нити из полиакрилонитрила УКН-5000.

Плотность

На рисунке 2 приведены зависимости истинной плотности углеродного волокна и коксов из каменноугольного пека от температуры обработки [2]. Применяя правило аддитивности, можно подобрать базовые сочетания углеродных компонент УУКМ и температурные режимы технологических процессов для получения материалов различной плотности. При изостатической карбонизации температура процесса ограничивается ~ 750 °С из-за использования металлической оснастки. Для прекурсора углеродной матрицы - каменноугольных пеков (кривая 2) и углеродных волокон (кривая 3) на основе полиакрилонитрила при объёмном содержании волокна $\sim 0,3 - 0,45$ при уплотнении композита при атмосферном давлении потенциально достижим уровень плотности $\sim 1,65$ г/см³. Применение изостатической карбонизации (кривая 1) открывает возможности ускорения набора плотности до $\sim 1,75$ г/см³. Для достижения больших уровней плотности в технологическую схему, очевидно, должна быть включена операция высокотемпературной обработки (ВТО) – не ниже 2000°С.

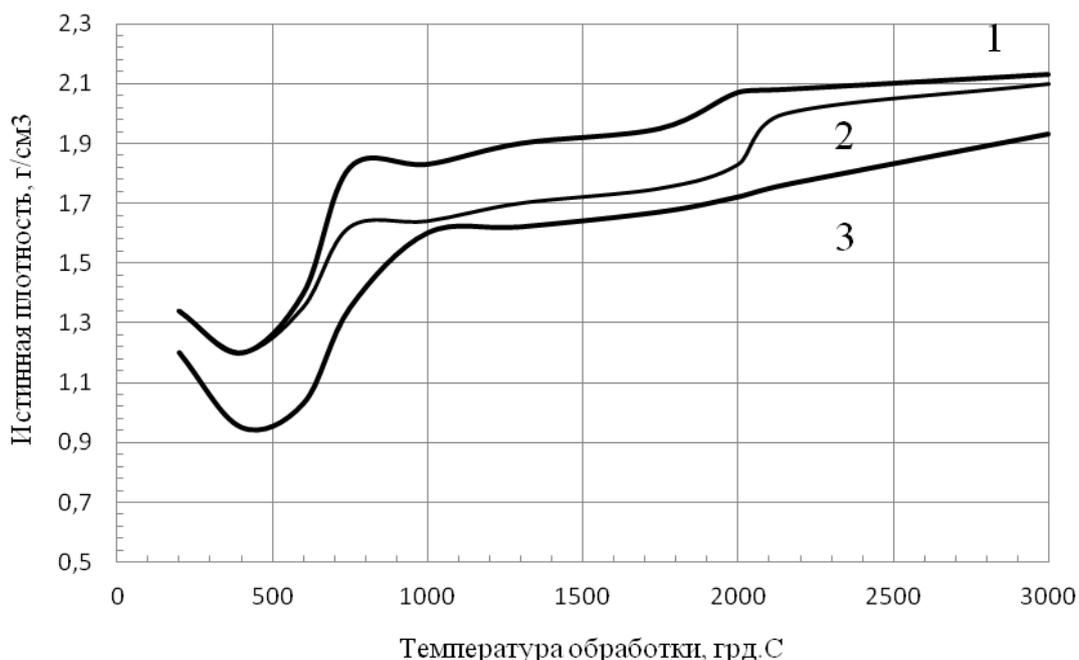


Рисунок 2 - Зависимость истинной плотности углеродных материалов от температуры обработки. 1 – кокс каменноугольного пека (изостатическая технология); 2 – кокс каменноугольного пека (технология при атмосферном давлении); 3 – углеродное волокно из полиакрилонитрила

Высокотемпературная обработка по термоактивационному механизму инициирует совершенствование кристаллической структуры с сопутствующим изменением качественных характеристик углеродных материалов [3]. Результаты исследования влияния температуры обработки на свойства УУКМ сведены в таблице 1. Как видно из таблицы повышение температуры обработки сопровождается ожидаемым уплотнением структуры материала и ростом теплопроводности.

Таблица 1- Изменение свойств УУКМ на основе углеродной нити из полиакрилонитрила

Характеристики УУКМ	Температура обработки, °С				
	1300	2200	2300	2600	2800
Кажущаяся плотность, г/см ³	1,62	1,91	1,92	1,91	1,92
Истинная плотность, г/см ³	1,82	2,03	2,04	2,05	2,07
Коэффициент теплопроводности, Вт/(м.К)	10	55	75	110	130

В комплексном процессе изостатической карбонизации и последующей операции (ВТО) симбатно идут процессы уплотнения, формирования и совершенствования надмолекулярной и кристаллической структуры углеродного вещества матрицы на основе заданной базовой схемы армирования каркасом из углеродного волокна.

Результаты исследования формирования уровня кажущейся плотности УУКМ в процессе пяти последовательных этапов изостатической карбонизации представлены на рисунке 3. Зависимости построены по результатам обработки семи заготовок УУКМ.

Как видно из рисунка 3, в общем достигнутом уровне кажущейся плотности композита ~ 1,9 г/см³ доля исходного каркаса армирования ~ 0,6 г/см³, доля углеродной матрицы за счёт ряда процессов пропитки пеком и последующей карбонизации при атмосферном давлении ~ 0,40 г/см³ (ПП-КРБ). Первые два цикла пропитки и карбонизации под высоким давлением с последующей высокотемпературной обработкой (ПКД-ВТО) приводят на каждом цикле к повышению плотности на ~ 0,15 г/см³.

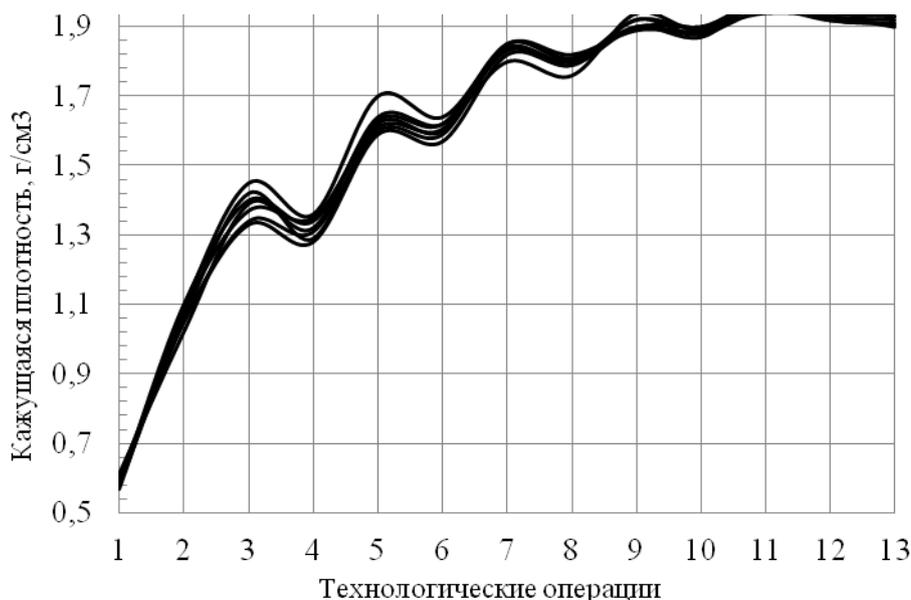


Рисунок 3 - Зависимость увеличения кажущейся плотности заготовок по завершении отдельных технологических операций:

- 1 – исходный стержневой каркас; 2 – три цикла «ПП-КРБ»; 3 – ПКД-1; 4 – ВТО-1; 5 – ПКД-2; 6 – ВТО-2; 7 – ПКД-3; 8 – ВТО-3; 9 – ПКД-4; 10 – ВТО-4; 11 – ПКД-5; 12 – ВТО-5; 13 - деталь после механической обработки.

Последующие технологические этапы проводятся с меньшим уровнем исходной перед каждым циклом уровнем открытой пористости и поэтому здесь повышение плотности заметно меньше.

Прочность

В процессе уплотнения УУКМ формируются уровни прочностных и других физико-механических характеристик материала. При исследовании закономерности формирования плотности в процессе чередования технологических операций экспериментально (по водопоглощению) определяли изменение открытой пористости, оценивали её величину расчётным способом из текущих уровней кажущейся и истинной плотности. На образцах, вырезанных из заготовок УУКМ и предназначенных для исследований, определяли предел прочности при сжатии, растяжении и изгибе с расчётом по кривым деформирования соответствующих модулей упругости. Результаты этой части исследования процесса формирования свойств УУКМ при уплотнении его матрицы по изостатической технологии приведены на рисунке 4.

При этом найденные зависимости обработаны как функция уровня пористости композита на этапах его уплотнения. Легко видеть, что прочностные характеристики до уровня пористости $\sim 0,16$ растут по экспоненциальному закону. Далее «связность» армирующих элементов, видимо, скачкообразно повышается в области остаточной пористости от 0,16 до 0,14.

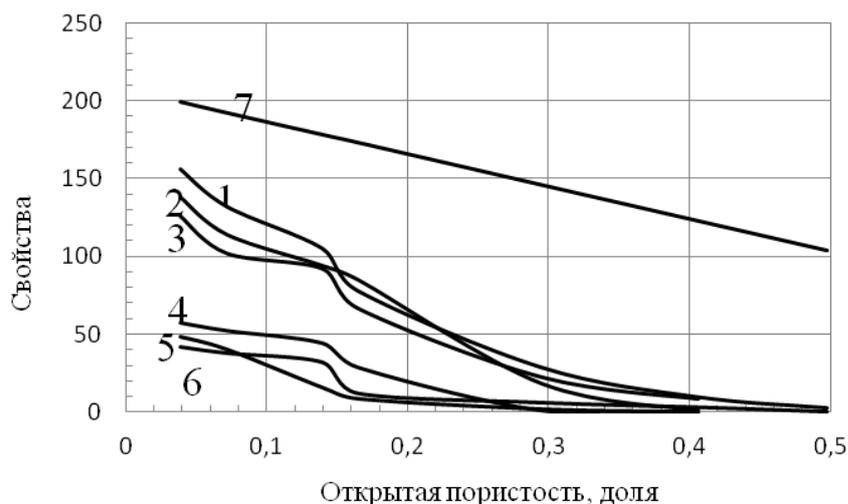


Рисунок 4 - Формирование уровня физико-механических свойств четырёхмерно армированного УУКМ в процессе формирования углеродной матрицы методом изостатической карбонизации. 1 – прочность при сжатии, МПа; 2 – прочность при растяжении, МПа; 3 – прочность при изгибе, МПа; 4 – модуль упругости при растяжении, ГПа; 5 – модуль упругости при изгибе, ГПа; 6 – модуль упругости при сжатии, ГПа; 7 – кажущаяся плотность, [100×γ]г/см³.

На этом этапе упругие характеристики практически достигают предела роста. Ограничение изменения модуля свидетельствует о практически полном включении структурных элементов в восприятие и перераспределение в объёме материала внешней нагрузки, как при растяжении, так при изгибе и сжатии. Видимо, уровень пористости ~ 0,14 и соответствующий ему уровень плотности ~ 1,8 г/см³ являются рубежными границами для формирований УУКМ с данным типом углеродной матрицы, с возможным выполнением ими функций конструкционного материала.

Показатели прочности продолжают существенно расти и далее при уменьшении пористости. Вероятно, их рост продолжится до исчерпания микропористости. Последний этап может иметь место при уровне равенства кажущейся и истинной пористости. При уровне температуры ВТО ~ 2200°С истинная плотность УУКМ, как установили экспериментально, находится в пределах 2,04-2,06 г/см³. Однако, как видно из рисунка 3, для абсолютного роста плотности каждый последующий технологический блок операций всё менее эффективен технически и, ожидаемо, экономически. Поэтому завершение технологического цикла в этой области плотности и пористости может быть обосновано условиями нагружения детали в конструкции и требуемым при этом запасом прочности.

Список литературы

1. А.А. Антанович, С.А. Колесников. Изостатические технологии при изготовлении углеродных конструкционных материалов. Монографии «Перспективные материалы и технологии», Витебск, 2017, Том 1, Глава 13, с. 203-216.
2. М.С. Ряшенцев, С.А. Колесников. Измерение кажущейся и истинной плотностей углерод-углеродных композиционных материалов и конструкционных графитов. Заводская лаборатория. 2016, № 7, с. 12 – 18.
3. М.Ю. Бамборин, С.А. Колесников. Исследование влияния высокотемпературной обработки на окислительную стойкость углерод-углеродных композиционных материалов. Новые огнеупоры, 2014, № 6, с. 46 – 49.