

Глава 13. ИЗОСТАТИЧЕСКИЕ ТЕХНОЛОГИИ ПРИ ИЗГОТОВЛЕНИИ УГЛЕРОДНЫХ КОНСТРУКЦИОННЫХ МАТЕРИАЛОВ

¹Антанович А.А., ²Колесников С.А.

¹ФГБУН Институт физики высоких давлений Российской Академии наук,
г. Москва, Россия, E-mail: antanov@hppi.troitsk.ru

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

Введение

Углеродные конструкционные материалы в том числе графиты и углерод-углеродные композиционные материалы получают высокотемпературной обработкой углеводородных прекурсоров матрицы, соединяющей поршкообразные или волокнистые углеродные наполнители. В последнее время всё большее применение при производстве таких материалов находит операция изостатическая карбонизация [1], когда пропитка углеродных наполнителей углеводородными прекурсорами с последующей карбонизацией проводятся при высоких давлениях. В мировой практике с этой целью используют автоклавы высокого давления и температуры (газостаты) со сложными системами сжатия, подачи и нагрева газа [2, 3]. Наши организации совместно разработали альтернативный способ и аппарат высокого давления (АВД) типа цилиндр-поршень для проведения изостатической карбонизации, где передающей давления средой служит обычный кварцевый песок, а усилие на поршни передается с помощью гидравлического пресса [4, 5]. Схемы технологического оборудования, реализующего указанный способ на рисунках 1 и 2.

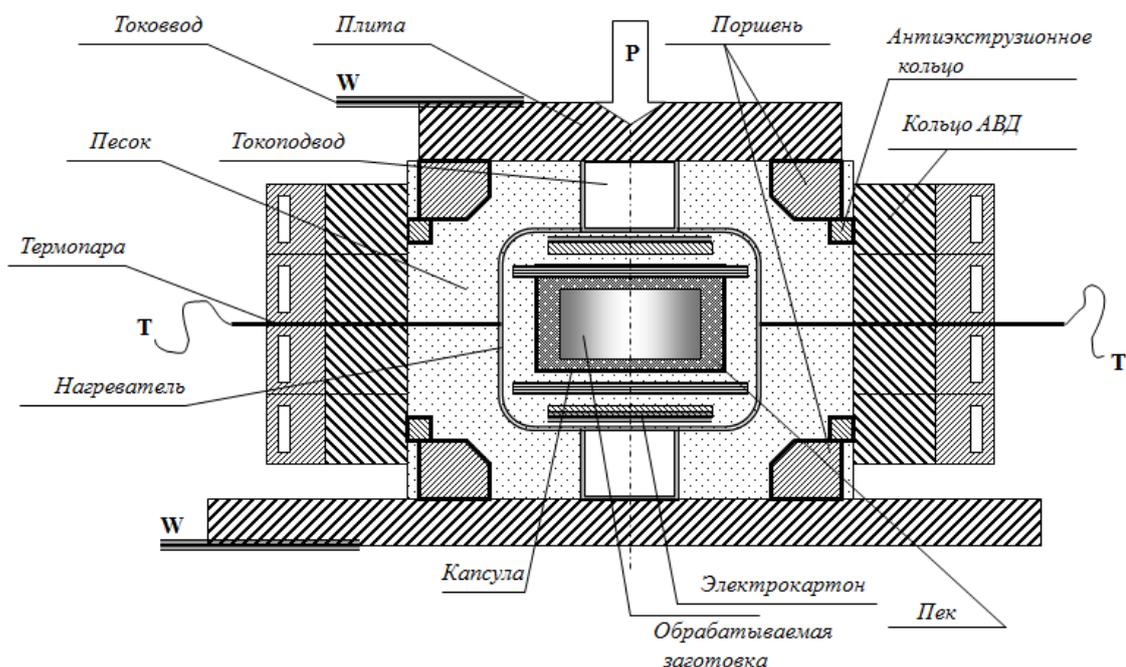


Рисунок 1 –Схема АВД

Обрабатываемая заготовка углеродного материала размещается в герметичном металлическом контейнере (капсуле), все свободное пространство которого под вакуумом заполнено пропитывающим углеводородным веществом (каменноугольным пеком). Вакуумная заливка заготовки в контейнере расплавленным пеком производится в специальной установке.

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 и 800 мм (АВД-1000 и АВД800, соответственно) при давлениях до 100 МПа и температурах до 750°C и выше. 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 междуфиламентных пор;
- прохождение этапа карбонизации, когда выделяются газообразные продукты, в температурно-изобарических условиях превышающих их критические точки;
- завершение процесса при температурах формирования твёрдого углеродного вещества.

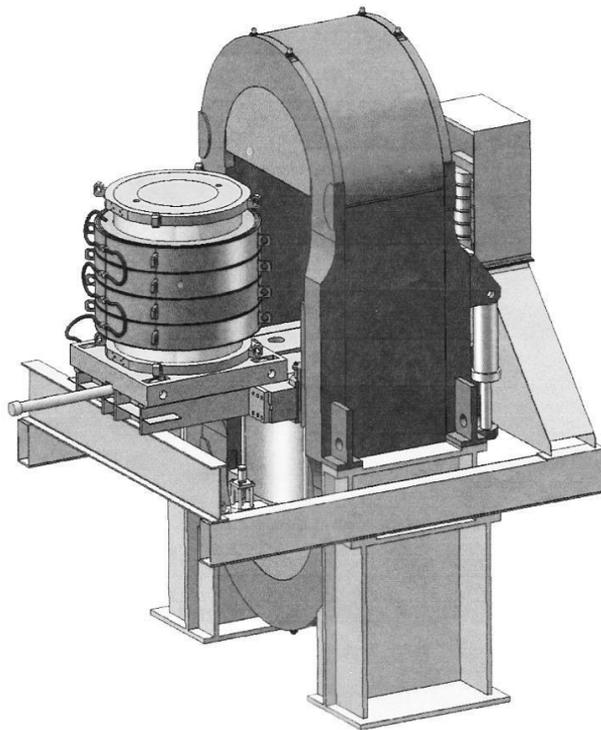


Рисунок 2 –Схема общего вида прессовой установки и АВД

Анализ основных этапов технологического процесса рассмотрен на примере одной из возможных схем загрузки обрабатываемых заготовок, представленной на рисунке 3.

Заготовка кольцеобразной формы погружена в каменноугольный пек. Масса пека обычно рассчитывается из условия заполнения пористости исходной заготовки и всех свободных объёмов в контейнере. В центральной зоне заготовки размещается графитовая вставка, которая служит для уменьшения объёма пека при его вакуумной заливке и для управления температурным полем в рабочем пространстве металлического контейнера во время изостатической карбонизации. Металлические полосы нагревателя и металлический контейнер разделены электроизолирующим слоем. В данном случае это кремнезёмный песок. Толщины всех слоёв и габаритные размеры приведены на рисунке. В качестве материала для металлического нагревателя сопротивления используется нержавеющая стальная лента толщиной 0,1 мм. Электрическое сопротивление нагревателя при указанных размерах при комнатной температуре составляет $(4-5) \cdot 10^{-3}$ Ом.

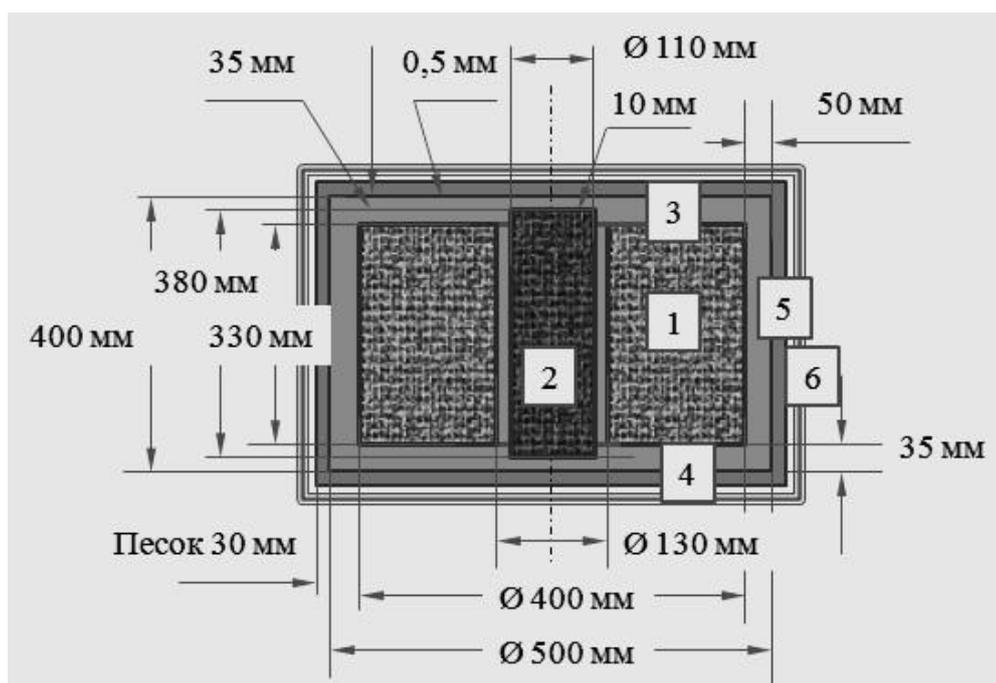


Рисунок 3 – Схема варианта сборки контейнера с обрабатываемой заготовкой:
 1 – обрабатываемая заготовка; 2 – графитовая вставка; 3 – каменноугольный пек; 4 – слой песка; 5 – металлический корпус контейнера; 6 – металлический резисторный нагреватель

Устойчивость контейнера.

Существенно важным условием проведения эффективного процесса является сохранение целостности контейнера при высоких давлениях и температуре процесса. Давление в рабочем пространстве аппарата АВД-1000 создается за счет линейного перемещения плунжера пресса и уплотнения при этом податливой среды (песка). Контейнер испытывает всестороннее сжатие. Стенки контейнера при этих условиях могут потерять устойчивость от продольного и поперечного сжатия. Стенки контейнера полностью заполненного каменноугольным пеком застывшим после операции заливки фактически подкреплены «мягким» основанием [6].

Контейнер для эффективной (мембранной) передачи давления в его рабочее пространство изготавливается из тонкостенной стали $\delta \approx 0,5$ мм. радиус контейнера в рассматриваемом случае $R=0,5$ м. Соотношение $\delta/R \approx 10^{-3}$ и поэтому для анализа вопросов возможной потери устойчивости стенки может рассматриваться модель поверхностной устойчивости трансверсально изотропного полупространства на упругом основании с низким модулем упругости («мягкое» основание). Условный модуль упругости термопластичных высокомолекулярных соединений, например, каменноугольного пека при температуре близкой к температуре его плавления снижается до $\approx 2-20$ МПа. После расплавления жидкий пек можно считать не сжимаемым.

Используя асимптотические методы расчета устойчивости тонких оболочек [6] можно показать, что при выбранных размерах и материале контейнера расчетное давление потери устойчивости стенки составит 270-700 МПа, что существенно выше максимально используемого технологического давления 80-100 МПа. Для предотвращения гибели боковых стенок от действия внешнего давления их местная жесткость усилена гофрированием. Устойчивость такую формы контейнера оценивали как шпангоутный отсек [7]. В итоге определили, что при принятых после расчетно-конструкторской отработки отношениях H/D и h/δ , где H – высота контейнера, D – диаметр, h – высота шпангоута (гофры) и δ – толщина стенки контейнера, разрушение контейнера от потери устойчивости исключается.

Общий вид контейнера после разгрузки рабочей зоны аппарата АВД-1000 приведен на рисунке 4.



Рисунок 4 – Рабочий контейнер непосредственно после разгрузки аппарата АДВ-1000.
Из под днища контейнера расходятся металлические полосы нагревателя

Пропитка

В качестве углеводородного прекурсора углеродной матрицы выбраны каменноугольные пеки. Углеродные остатки после карбонизации из таких продуктов при высоких температурах последующей технологической обработки (графитации) кристаллизуются в совершенные графитовые структуры с повышенной стойкостью к окислению и повышенной плотностью.

Каменноугольный пек – продукт переработки смолы представляет собой смесь конденсированных ароматических углеводородов и гетероароматических соединений с числом колец в молекуле четыре и более [8]. Пек рассматривают как своеобразную переохлажденную систему истинных и коллоидных растворов. Этим объясняется отсутствие определенной температуры застывания, а также очень резкое изменение вязкости пека при колебаниях температуры.

Как известно пропитка пористых углеродных материалов определяется объёмной скоростью пропитки отдельных капилляров (W , м³/с), которая согласно известного выражения по Пуазелю имеет вид:

$$W = \frac{\pi r^4}{8\eta L_{x,y}} \left(\Delta P + \frac{2\sigma \cos \theta}{r} - \rho g L_z \sin \alpha \right) \quad (1)$$

где r – радиус поры (капилляра) м;

η – динамическая вязкость, Па·с ;

ρ – плотность, г/см³;

α – угол подъёма капилляра (для Z направления = 90°);

θ – угол смачивания, град;

σ – поверхностное натяжение, дин/см;

$L_{x,y}$ – длина стержня (капилляра в плоскости «X – Y», мм;

L_z – длина стержня (капилляра по высоте заготовки – направление Z), мм;

В рассматриваемом случае $L_{x,y} = 0,1$ м $L_z = 0,3$ м.

Перечисленные характеристики для каменноугольных пеков достаточно полно исследованы. Коксовый остаток среднетемпературных пеков (температура размягчения в интервале от 65 до 76 °С) составляет от 37 до 41 %. Пеки с более высокой температурой размягчения от 140 до 146 °С содержат в своём составе более

высокую долю ароматических соединений и их коксовый остаток более высок от 60 до 66%. В практике разработки углерод-углеродных композиционных материалов с использованием изостатической карбонизации [9-11], как правило, применяются высокотемпературные пеки.

Плотность высокотемпературных каменноугольных пеков при комнатной температуре $\approx 1,35 \text{ г/см}^3$ уменьшается с повышением температуры по практически линейному закону от $\approx 1,20$ при $200 \text{ }^\circ\text{C}$ и до $\approx 1,18 \text{ г/см}^3$ при $360 \text{ }^\circ\text{C}$ [8]. С ростом температуры интенсивно начинаются процессы пиролиза и рекомбинации цепных структур (карбонизация), и в результате плотность коксового остатка повышается до $\approx 1,56 \text{ г/см}^3$ к температуре обработки $530 \text{ }^\circ\text{C}$. При более высоких температурах продукты карбонизации имеют свойства твёрдого тела. Изменение вязкости каменноугольных пеков с температурой показано на рисунке 5 по материалам работы [12,13].

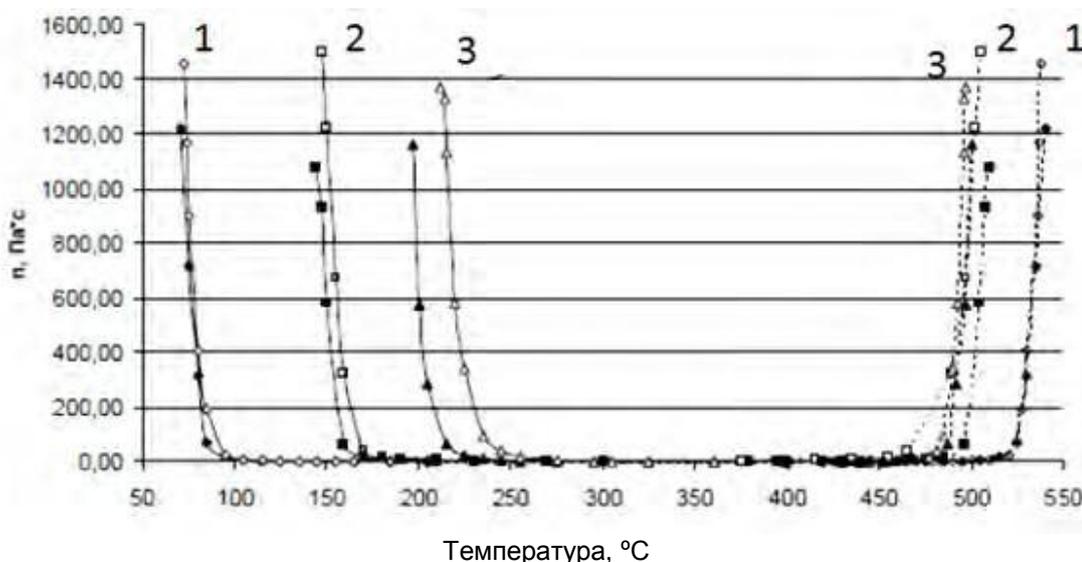


Рисунок 5 – Зависимость динамической вязкости каменноугольных пеков от температуры:
1 – пеки, условно относимые к низкотемпературным; 2 – среднетемпературные пеки;
3 – высокотемпературные пеки

Как известно эффективное проведение операций пропитки капиллярных структур реализуется при вязкости не более $200 \text{ Па}\cdot\text{с}$. С учётом данных приведенного выше рисунка это требование определяет минимальные уровни температуры процесса и момента повышения давления для начала инфильтрации расплава пека в объём, в данном случае, углеродных заготовок. Как видно из данных этого рисунка, интенсивное повышение вязкости в области $500 \text{ }^\circ\text{C}$ свидетельствует о превращении здесь расплава пека в твёрдое вещество.

Кинетика карбонизации каменноугольных и нефтяных пеков подробно исследована и при температурах в области от 400 до $500 \text{ }^\circ\text{C}$ установлено [14], что завершение химических превращений занимает до 150 минут. Поэтому временные интервалы этапов процесса целесообразно ранжировать часами.

Поверхностное натяжение высокотемпературных пеков понижается от 60 до 25 мН/м в температурном интервале от 260 до $340 \text{ }^\circ\text{C}$ [12,13]. Исследование угла смачивания каменноугольными пеками проведено нами на поверхностях пиролитического графита, моделирующего внешние поверхности высоко текстурированного углеродного высокомолекулярного волокна, и на поверхности высокоплотного графита марки МПГ, моделирующего плотные коксовые отложения после изостатической карбонизации. Результаты в виде зависимостей изменения угла смачивания от времени установления равновесной геометрии капли расплава представлены на рисунке 6. Здесь ВТП и СТП аббревиатура названий высокотемпературного и среднетемпературного пеков, соответственно.

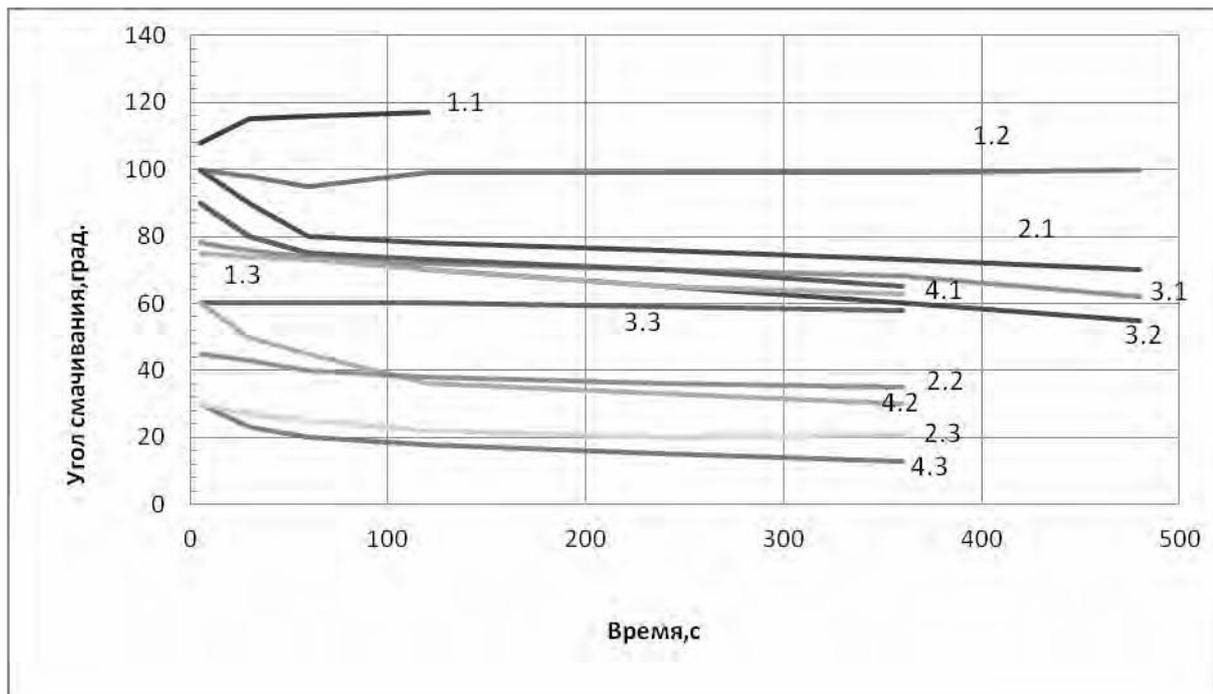


Рисунок 6 – Зависимость угла смачивания каменноугольными пеками от времени релаксации капли при различных температурах

1. Капля на поверхности пирографита: 1.1 – ВТП, 200°C; 1.2 – ВТП, 250°C; 1.3 – ВТП, 300°C; 3.1 – СТП, 100°C; 3.2 – СТП, 150°C; 3.3 – СТП, 300°C
2. Капля на поверхности графита МПГ: 2.1 – ВТП, 150°C; 2.2 – ВТП, 250°C; 2.3 – ВТП, 300°C; 4.1 – СТП, 100°C; 4.2 – СТП, 150°C; 4.3 – СТП, 200°C

Как видно из этого рисунка, высокотемпературный пек не смачивает поверхность углеродного волокна. Это обстоятельство, принимая во внимание второй член в выражении (1), в таком случае уже становится препятствием процессу пропитки. Поэтому на первых этапах обработки каркасов из высокомолекулярных волокон исходным прекурсором углеродной матрицы может рассматриваться и среднетемпературный пек. Углы смачивания поверхности графита высокотемпературным пекем снижаются к температуре 250 ...300 °С. При этих температурах пиролиз пеков (первая стадия карбонизации) имеет начальный характер и существенно не может препятствовать физическим процессам пропитки [14,15]. В тоже время углы смачивания достаточно велики и только высокое давление может обеспечить эффективность процесса.

Поровая структура исходного каркаса из углеродных конструктивных нитей представляет собой ансамбль капилляров с диаметрами 0,1-0,2 мкм (углеродные филаменты) до 0,9-1,2 мм (структурные элементы объемно армированных композиционных материалов).

Известно, что при исследовании распределения пор по размерам методом ртутной порометрии (ртуть не смачивает никакие углеродные поверхности) для наименьших из указанных капилляров применяют максимальные давления до 100...120 МПа. Аппарат АД-1000 также рассчитан на создание максимальных рабочих давлений до 200 МПа, что должно обеспечить эффективную пропитку пеками заготовок углеродных композиционных материалов.

Тепловой расчет

Расчёт теплового состояния заготовок в контейнере провели с применением решения уравнения нестационарной теплопроводности полуограниченного тела при стационарных граничных условиях 1-го рода.

$$\frac{T_{x,\tau} - T_0}{T_w - T_0} = \text{erf} \left(\frac{X}{2\sqrt{\alpha\tau}} \right) \quad (2)$$

где a – коэффициент температуропроводности, $\text{м}^2/\text{с}$

$$a = a_v = a_p = \frac{\lambda}{c\rho}$$

X – расстояние от горячей поверхности, м ;

T_x, T_w и T_0 – температура, соответственно, в объёме нагреваемого тела, горячей поверхности и холодной зоны;

λ – коэффициент теплопроводности, $\text{Вт}/(\text{м}\cdot\text{К})$;

c – удельная теплоёмкость, $\text{Дж}/\text{кг}\cdot\text{К}$;

ρ – плотность, $\text{кг}/\text{м}^3$.

Расчёт прогрева заготовок в контейнере провели с учётом непосредственного прогрева от металлического нагревателя электроизолирующего слоя песка (см. рис. 3). По толщине стального контейнера толщиной $\sim 0,5$ мм температурный градиент составлял не более одного градуса. и поэтому им пренебрегали. Обрабатываемая заготовка и графитовая вставки нагревались непосредственно через слой пека. Толщины слоя пека по торцам заготовки, с боковой поверхности и по торцу графитовой вставки различны. Тепловой поток поступает в заготовку, как с внешних поверхностей, так и от боковой поверхности графитовой вставки через местный слой каменноугольного пека. Теплопроводность и коэффициент теплоёмкости пека повышается с температурой на 10-30 % от номинала при 25 °С до 300 °С. Теплопроводность и температуропроводность продуктов коксования повышается на порядок величины после начала процессов карбонизации. Из изложенного следует, что тепловое состояние заготовки определяется не только скоростными режимами нагрева, но и особенностями размеров заготовок, числом заготовок в одновременной садке и теплофизическими свойствами обрабатываемых заготовок. Теплопроводность полимерных высокомолекулярных веществ с повышением давления до 100-150 МПа, соответственно, повышается, а коэффициент удельной теплоёмкости, напротив, снижается на 30 - 40 % [16].

Выбор режимов изостатической карбонизации также определяется свойствами обрабатываемых заготовок. На практике процессы последовательно повторяются до достижения необходимых физико-механических свойств материала. При этом теплопроводность материала возрастает от исходного уровня $\sim 5-7$ $\text{Вт}/(\text{м}\cdot\text{К})$ при кажущейся плотности заготовки $\sim 1,20$ $\text{г}/\text{см}^3$ на $\sim 8-17$ $\text{Вт}/(\text{м}\cdot\text{К})$ на каждом очередном процессе до уровня плотности $\sim 1,90$ $\text{г}/\text{см}^3$ [1]. Коэффициент удельной теплоёмкости принимается равным для материала заготовок на разных этапах обработки. Это обусловлено тем, что перед каждым последующим изостатическим процессом заготовки проходят одинаковую высокотемпературную обработку до ~ 2200 °С.

Справочные данные по свойствам рассмотренных материалов приведены в работах [13,16]. Для оценочного расчёта для рассматриваемой схемы сборки контейнера принимали следующие коэффициенты температуропроводности в $\text{м}^2/\text{с}$: конструкционная сталь $\sim 5,8 \cdot 10^{-6}$; сухой песок $\sim 5,6 \cdot 10^{-7}$; каменноугольный пек $\sim 1,2 \cdot 10^{-7}$ в начале процесса пропитки и $\sim 2,2 \cdot 10^{-6}$ при его карбонизации; графитовая заготовка $\sim 1,6 \cdot 10^{-5}$; обрабатываемая углерод-углеродная заготовка $\sim 1,0 \cdot 10^{-5}$.

Результаты расчёта приведены на рисунке 7.

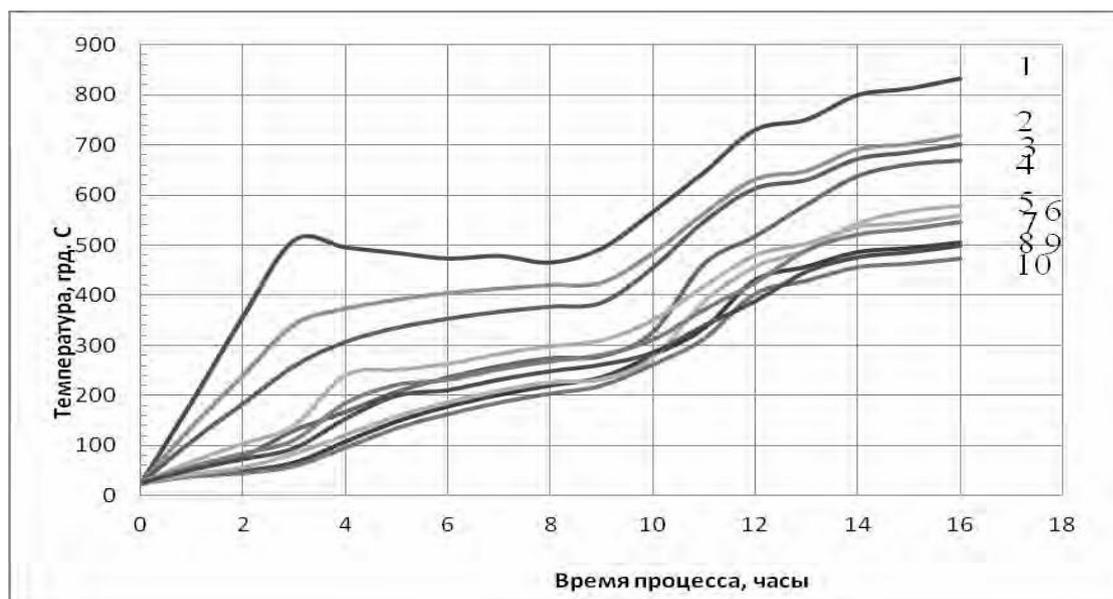


Рисунок 7 – Расчётная температура контейнера в технологическом процессе
 1 – в зоне нагревателя; 2 – за электроизоляционным слоем из песка; 3 – на внешней поверхности графитовой вставки во внутреннем объёме заготовки; 4 – в центре объёма графитовой вставки; 5 – внешняя поверхность торца заготовки; 6 – середина высоты графитовой вставки; 7 – центр внутренней стенки заготовки; 8 – внешняя боковая поверхность заготовки; 9 – середина заготовки (прогрев с внутренней поверхности); 10 – середина заготовки (прогрев с внешней поверхности)

Как видно температурный градиент в зоне прослойки из песка (1 → 2) максимален. Прослойки пека толщиной 30-35 мм между стенками металлического контейнера и заготовкой (2 → 4), ожидаемо, замедляют прогрев контейнера заметно больше, чем десятимиллиметровая прослойка пека между торцевыми поверхностями графитовой вставки и металлического контейнера (2 → 3). В центре объёма заготовки температура материала в пределах погрешности расчёта выравнивается (кривые 5–10). Однако, это является следствием значимой роли участия в организации теплового потока по объёму контейнера графитового вкладыша с наиболее высокими коэффициентами теплопроводности и температуропроводности.

Полученные расчётные результаты подтверждались экспериментально измерением температуры с помощью термопар, размещённых в четырёх точках в нескольких экспериментальных процессах. Экспериментальные замеры проводили в процессах с меньшими габаритами обрабатываемых заготовок, что могло привести к несколько большей эффективности прогрева садки и контейнера. Экспериментально по 6-ти одновременно размещённым термопарам найдено, что при температурах резкого снижения вязкости высокотемпературного пека (~ 220 °С), что соответствует шестому часу от начала процесса, диапазон температур по зонам контейнера находится в интервале от 180 до 300 °С. На этапе поднятия давления (с седьмого по восьмой часы процесса) экспериментальные показания термопар лежали в интервале от 250 до 310 °С. На заключительном этапе процесса расчётные уровни температуры по объёму коксовой массы контейнера и заготовки находятся в пределах от 500 до 680 °С а экспериментально полученные результаты – от 520 до 730 °С.

Температуру, достигнутую при карбонизации, определяли по измерению электросопротивления образцов кокса. Известно, что по уровню электрофизических характеристик проводят оценку степени завершения формирования кристаллической и надмолекулярной структуры углеродных материалов и конструкционных графитов. Для углерод-углеродных композиционных материалов нами также проведено исследование формирования физико-химических свойств, полиморфных превращений с сопутствующим измерением электрофизических характеристик [16]. При этом установили градуировочную зависимость между уровнем электросопротивления, измеренного двузондовым методом, на модельных образцах кокса после проведения

на них карбонизации в лабораторных условиях от температуры карбонизации. Последующими измерениями уровня электросопротивления на образцах кокса из контейнера после изостатической карбонизации промышленной заготовки установили максимальные достигнутые уровни температуры в процессе. После проведения процесса изостатической карбонизации по высоте внешней поверхности заготовки достигнуты следующие предельные температуры в °С: верх заготовки – 650...680; середина высоты – 640...650; низ заготовки – 650...660. В центре цилиндрической заготовки в коксе найдено, соответственно в °С: верх заготовки – до 650; середина высоты – 500...540; низ заготовки ~ 500 °С. Полученные результаты находятся в достаточно хорошем соответствии с результатами, представленными на рисунке 7.

Из изложенного следует, что расчётная модель температурного поля в объёме контейнера в процессе изостатической карбонизации с учётом геометрических размеров заготовок, схемы загрузки и реализации приёмов достижения более равномерного термического состояния обрабатываемого материала может быть априорным методом оптимизации последующего исполнения процесса.

Результаты расчёта распространения температуры по объёму контейнера дают возможность разработки технологического режима процесса изостатической карбонизации. Схема проведения технологического процесса в описанной выше схеме загрузки контейнера (рис. 3. с учётом изложенных выше физико-химических процессов приведена на рис.8).

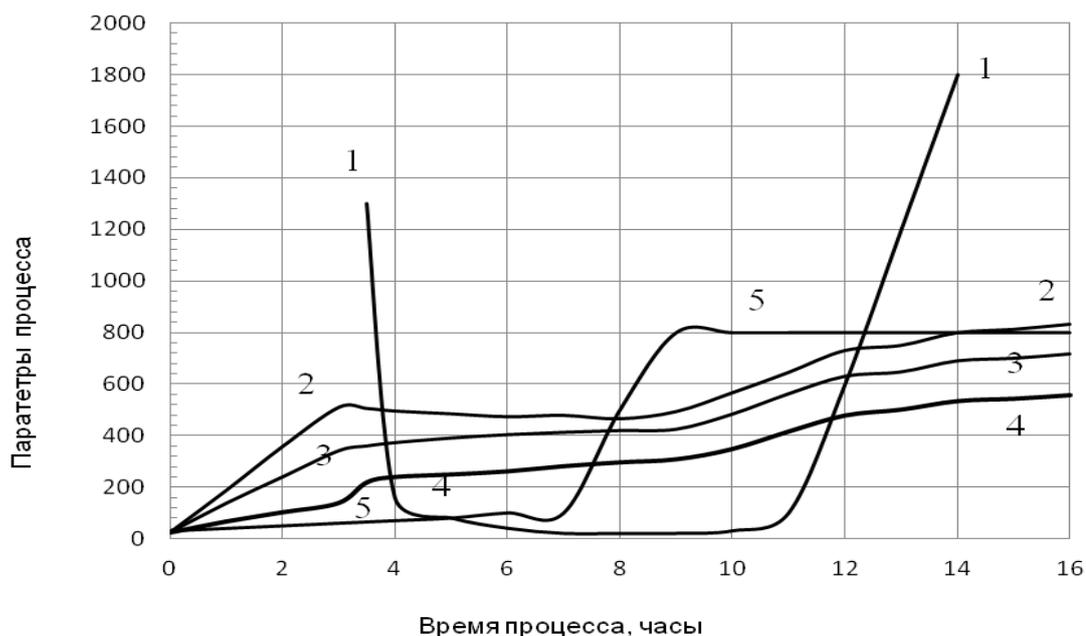


Рисунок 8 – Схема проведения технологического процесса

- 1 – динамическая вязкость высокотемпературного пека; 2 – температура в зоне нагревателя; 3 – температура за электроизоляционным слоем из песка; 4 – температура в объёме заготовки; 5 – давление процесса

Повышение давления в рабочем объёме до величины, достаточной для обеспечения процесса инфильтрации в объём углеродного материала не смачивающей жидкости, проводится после достаточного времени для снижения вязкости пека до минимально возможного уровня. Все физико-химические превращения на этапе карбонизации проходят при максимальном давлении, которое интенсифицирует рекомбинационные процессы уплотнения коксового остатка.

Карбонизация

Прекурсорами каменноугольных пеков является каменноугольная смола, образующаяся как конденсат газовой фазы, образующейся, в свою очередь, в коксохимическом производстве. Температура перегонки газовой фазы примерно 360 -

430 °С. Промышленные пековые связующие и пропитывающие материалы с высоким выходом коксового остатка получают последующей поликонденсацией каменноугольной смолы. В зависимости от температуры и времени процесса получают продукты, отличающиеся определённым соотношением компонентов: α -, α_1 -, α_2 -, γ - и β - фракций, вязкостью, температурой размягчения и другими технологическими параметрами.

α -фракция – вещества с настолько высокой молекулярной массой и высоким содержанием углерода, что эти вещества нерастворимы в толуоле. α_1 -фракция – вещества с высокой долей ароматических углеводородов и нерастворимые в хинолине. α_2 -фракция – промежуточная группа веществ, растворимых в хинолине и нерастворимых в толуоле. β – фракция – группа ароматических и алифатических веществ циклолинейной структуры, растворимых в толуоле и нерастворимых в изооктане и петролейном эфире. γ -фракция – циклолинейные алифатические вещества с наименьшей молекулярной массой растворимые в изооктане и петролейном эфире. Все перечисленные фракции можно считать разными промежуточными этапами превращения каменноугольных смол при их карбонизации.

В рабочем пространстве металлической оболочки с заготовкой и каменноугольным пеком при изостатической карбонизации основными присутствующими веществами являются расплав, собственно, высокомолекулярного пека с плотностью ~ 1,250 г/см³, 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.

При проведении карбонизации при атмосферном давлении (или при очень небольшом разрежении для управляемого отбора газообразных продуктов для экологической безопасности технологии) в технологии конструкционных графитов основная масса летучих углеводородных продуктов выделяются в температурном интервале от 300 до 460 °С. Состав летучих продуктов, которые покидают рабочую зону будущего углеродного материала, становится зависимым от исходного соотношения всех составляющих фракций, соотношения ароматических и алифатических углерод – углеродных связей, скорости нагрева, достигнутой температуры.

Соответственно, структура и свойства образовавшегося коксового остатка становятся зависимыми от протекания процесса пиролиза на первом этапе карбонизации. При проведении изостатической карбонизации в замкнутом объёме контейнера все газообразные углеводородные продукты пиролиза (коме водорода и окиси углерода) участвуют в образовании коксовой матрицы до их полного разложения.

Фактические режимы процесса таковы, что для всех газообразных продуктов карбонизации превышаются критические температура и давление. Для углеводородных газов критические температуры – от -80 °С для метана и до 562 °С для бензола. Критические давления – от 4,7 МПа для метана до 4,9 Па для бензола и, максимально, до 6,4 МПа для ацетилена. Поэтому все эти продукты в период их существования до завершения пиролиза представляют собой сверхкритические жидкости с плотностью, например, для углеводородов от 2,00 до 2,32 г/см³.

Сверхкритические жидкости, как известно, характеризуются высокой активной способностью растворять близкие по структуре и составу органические вещества. 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 9б, представляет собой монолитное вещество с истинной плотностью до 1,82 г/см³.



Рисунок 9 – Внешний вид коксовых матриц, полученных при различных режимах карбонизации
 а – традиционная технологии при атмосферном давлении
 б – изостатическая технология

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 [1].

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

- истинная плотность ρ , (г/см³);
- степень графитации γ , (%);
- константа скорости окисления k при 500°C, (сек⁻¹·10⁻⁵);
- 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 $P_{ик}$ и использованного оборудования для изостатической карбонизации.

Как видно из данных таблицы 1 при традиционном проведении карбонизации – при атмосферном давлении в печи 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.

Таблица 1

$P_{ик}$, МПа Оборудование	ρ , г/см ³ температура обработки, °C		γ , % температура обработки °C		k , сек ⁻¹ ·10 ⁻⁵ температура обработки, °C		X_{Σ} , % температура обработки, °C
	780	2170	780	2170	780	2170	780
	0,1 Печь карбонизации	1,53- 1,67	2,03-2,10	0	38	5,45	4,36
50,0 МПа АВД-800*	1,44- 1,47	2,07-2,10	0	14-23	11,3- 13,5	3,5-6,3	1,4-1,8
80,0 АВД-1000	1,79- 1,83	2,03-2,15	0	36	1,7-3,5	4,3-5,8	1,0-1,9
100,0 АВД-1000	1,85- 1,87	2,06-2,11	0	37	1,6-3,0	1,2-1,4	1,0-1,8
100,0 Газоста т Г6501	1,85- 1,87	2,13-2,15	0	37	1,0-1,5	1,4-2,4	1,3-1,6

*) аварийное падение давления

Поэтому они не могли повлиять на величину скорости окисления углеродного вещества. При проведении изостатической карбонизации в прессовом оборудовании, а также в газостатическом оборудовании достигаются практически одинаковые физико-химические свойства. Обращает на себя внимание, что при техническом разрушении капсулы качественные характеристики углеродного вещества ухудшаются (вторая строка таблицы). После проведения высокотемпературной технологической операции различие истинной плотности углеродного вещества исследованных образцов уменьшилось. Однако сохранилась некоторая разность в окислительной стойкости.

Кинетика процесса карбонизации каменноугольных пеков при получении углерод-углеродных композиционных материалов исследована в ранней работе [17]. При этом найдено, что скорость и предельный уровень истинной плотности коксового остатка зависит от скорости нагрева, времени процесса. Так при температуре 300°C экспозиция до 20 часов замедляет скорость роста плотности и ограничивает его предельную величину уровнем $\approx 1,38 \text{ г/см}^3$. Пропорционально растёт доля α_1 -фракция – веществ с высокой долей ароматических углеводородов нерастворимых в хиолине. Проведение процесса при 430...460 °C уже после экспозиции до 4-х часов повышает уровень истинной плотности до 1,40 – 1,43 г/см³. Поэтому скорость нагрева контейнера оптимизировали с учётом, как теплофизической инерции аппарата АД-1000, с одной стороны, так и с учётом кинетики коксообразования.

Из проведенных исследований установили достаточный уровень предельного технологического давления при изостатической карбонизации. Для начальных операций формирования углеродной матрицы допустимо проведение процессов при 50 - 80 МПа с учётом выявленного выравнивания свойств после высокотемпературной обработки. Заключительные операции проводили при предельном давлении в аппарате АД-1000 $\approx 100 \text{ МПа}$.

Изготовление углерод-углеродных композиционных материалов с применением изостатической карбонизации позволило получить высокоплотные материалы с высокой прочностью и работоспособностью в окислительных средах [1]. В таблице 2 приведены физико-механические свойства ряда образцов углерод-углеродных композиционных материалов, полученных с использованием различных марок каменноугольного пека (ГОСТ 10200-83).

Таблица 2 – Физико-механические свойства ряда образцов углерод-углеродных композиционных материалов

Свойства материала	Виды применённых каменноугольных пеков			
	Б	А	В	Ст*
Кажущаяся плотность, кг/м ³ -заготовки в целом - образцов из центра заготовки	1957	1958	1950	1940
	1945	1945	1940	1925
Предел прочности при сжатии, МПа**	193...201	201...210	198...203	190...194
Предел прочности при растяжении, МПа**	135	139	130	147
Модуль упругости при сжатии, ГПа**	33	34	34	35
Модуль упругости динамический, ГПа**	50	50	49	51
Коэффициент теплопроводности, Вт/(м.К)***	50	51	51	49
Коэффициент термического линейного расширения в интервале температур от 300 до 2800 К, $10^{-6}, \text{K}^{-1}$	3,3	3,2	3,2	3,3

*) Ст. – стандартная технология.

***) Среднее по испытаниям 4-рёх образцов.

****) Среднее по испытаниям 16-ти образцов.

Как видно, из приведенной таблицы предложенная изоэстатическая технология карбонизации под высоким давлением устойчива к применению различных марок промышленных пеков.

Заключение

Технологии 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.

Расчётная модель температурного поля в объёме контейнера в процессе изоэстатической карбонизации с учётом геометрических размеров заготовок, схемы загрузки и реализации приёмов достижения более равномерного термического состояния обрабатываемого материала может быть априорным методом оптимизации исполнения процесса.

Список литературы:

1. Проценко, А.К. Разработка углерод-углеродных технологий и перспективы их развития / А.К. Проценко, С.А. Колесников // Научно-исследовательскому институту конструкционных материалов на основе графита – 55 лет: сборник статей.- М.: Научные технологии.- 2015.- С.31-59.
2. Chard, W. Advanced high pressure graphite processing technology/ W. Chard, D. Niesz // In Petroleum Derived Carbons, ACS Symposium Series, (American Chemical Society, Washington, D.C.).- 1974.- V. 21.- P. 155-167.
3. Макаллистер, Л. Лакман У. Многонаправленные углерод-углеродные композиты / Л. Макаллистер, У Лакман // Прикладная механика композитов: сборник статей.- М.: Мир- 1989.- С. 226-294.
4. Способ получения углеродного материала: Патент РФ № 1826468: МПК С 04 В 35/52 / Воронов О.А., Костиков В.И., Лисовский С.А., Яковлев Е.Н, Тверской В.С; заявители и патентообладатели Институт физики высоких давлений Российской Академии наук и Государственный научно-исследовательский институт конструкционных материалов на основе графита; заявл. 03.11.1986; - 2 с.
5. Способ получения углеродного материала: Патент РФ № 2119469: МПК 6 С 04 В 35/52 / Антанович А.А., Воронов О.А., Давыдов В.А., Кашеварова Л.С., Лисовский С.А, Тверской В.С., Холодилова Е.И; заявитель и патентообладатель Институт физики высоких давлений им. Л.Ф. Верещагина РАН; заявл 26.11.1996; - 5 с.
6. Товстик, П.Е. Устойчивость тонких оболочек. Асимптотические методы / П.Е. Товстик. - М.: Наука, 1995.- 320 с.
7. Погорелов, В.И. Прочность и устойчивость тонкостенных конструкций / Учебное пособие. Издание второе, исправленное и дополненное / В.И. Погорелов.- СПб.: Санкт-Петербург.: Балт. гос. техн. университет, 2005. – 154 с.
8. Привалов, В.Е. Каменноугольный пек / В.Е. Привалов, А.К. Степаненко А.К; М.: Металлургия, 1981. – 450 с.
9. Weber, G.W. Densification of carbon-carbon composites at 30 ksi. Ultra high-pressure-impregnation-carbonisation cycle (UPIC) / G.W. Weber, K.R.Young, A.J.Taylor and T.J.Curci // 13th BIENNIAL CONFERENCE ON CARBON.- July 18-22, 1977 Irvine, California. - P. 68 – 69.
10. Связующее для производства фрикционных композиционных углерод-углеродных материалов, способ получения материала и материал: Патент РФ № 2484035: МПК С 04 В 35/52 / Малахо А.П., Нащокин А.В., Авдеев В.В., Кенигфест А. М., Кулаков В.В., Крамаренко Е.И.; заявитель и патентообладатель ОАО Авиационная корпорация «Рубин»; заявл. 18.01.2012; - 5 с.
11. Пеньков, И.А. Многомерно армированные углерод-углеродные композиционные материалы. Совершенствование технологии и производства на основе газостатического оборудования / И.А. Пеньков, А.К. Проценко, Г.В. Малютин, Клевицкий Б.Г.: сборник трудов Восьмой Международной конференции «Углерод:

фундаментальные проблемы науки, материаловедение, технология».- Троицк, 2012. – С. 352...353.

12. Назаренко, И.А.К вопросу о технологических и теплофизических свойствах пеков / И.А. Назаренко // Вестник национального технического университета «ХПИ». – 2011. – № 43. – С. 25–31.

13. Хакимов, Р.Р. Модификация каменноугольных пеков углеродными нанотрубками / Р.Р. Хакимов, В.П. Бервено, Т.В. Толмачева // Ползуновский вестник. – 2011. - № 4. – С. 27 – 34.

14. Мухамедзянова, А.А. Кинетика образования мезофазы при термороликонденсации высокоараматизированных нефтяных остатков / А.А. Мухамедзянова, М.И.Абдуллин, А.Т. Мухамедзянов, Р.Н. Гимаев // Вестник Башкирского университета. 2012.- Т. 17.- №4 . С. 1721 – 1725.

15. Бухмиров, В.В. Справочные материалы для решения задач по курсу «Тепломассообмен» / .В.В. Бухмиров, Д.В Ракутина., Ю.С. Солнышкова //ГОУ ВПО «Ивановский государственный энергетический университет имени В.И. Ленина». – Иваново, 2009. – 102 с.

16. Колесников, С.А. Высокотемпературная обработка углерод-углеродных композиционных материалов. Сообщение 1. Термическая стабилизация свойств деталей из углерод-углеродных композиционных материалов двумерного армирования / С.А.Колесников, Г.Е.Мостовой.// Новые огнеупоры. – 2012. - № 4. – С.31 – 38.

17. Honda, H. Carbon-carbon composite matrix / H. Honda, H. Kimura, I. Sanda // Reactions and densification response Carbon. 1980.- P. 73.