

ПЕРСПЕКТИВЫ ИСПОЛЬЗОВАНИЯ УГЛЕРОД-УГЛЕРОДНЫХ КОМПОЗИЦИОННЫХ МАТЕРИАЛОВ НА ОСНОВЕ ВИСКОЗНЫХ УГЛЕРОДНЫХ ВОЛОКОН ДЛЯ ПОТРЕБНОСТЕЙ РАКЕТНО-КОСМИЧЕСКОЙ ТЕХНИКИ

А.М. Потанов

*Государственное предприятие «Конструкторское бюро «Южное» им. М.К. Янгеля»,
Днепропетровск, Украина
E-mail: dnsk07@mail.ru*

Благодаря уникальному сочетанию низкой плотности, высокой механической прочности при повышенных температурах, высокой стойкости к термическим ударным нагрузкам и абляционной стойкости углерод-углеродные композиционные материалы (УУКМ) нашли широкое применение для изготовления элементов конструкций, испытывающих высокие термонагрузки. Повышение и стабилизация характеристик УУКМ, снижение стоимости являются важной научно-технической проблемой, которая приводит к поиску новых сырьевых материалов и технологических решений. Рассмотрены перспективы замены углеродных волокнистых наполнителей на основе полиакрилонитриловых (ПАН) прекурсоров, которые традиционно используются при производстве УУКМ, на углеродные наполнители на основе вискозного сырья; показаны преимущества использования вискозных углеродных волокон при формовании изделий сложной формы, а также возможность получения изделий с высокими функциональными характеристиками. Создание УУКМ слоистой структуры армирования, в которых слои углеродной ткани чередуются со слоями из дискретных углеродных волокон, позволило повысить общую плотность углеродных композитов, обеспечить достаточно высокий уровень механических характеристик и стойкость к абляции.

ВВЕДЕНИЕ

Углерод-углеродные композиционные материалы (УУКМ) – общее название широкого класса материалов, состоящих из углеродной или графитовой матрицы, армированной углеродными или графитовыми волокнами. УУКМ имеют низкий удельный вес, высокую механическую прочность при повышенных температурах, высокую стойкость к термическим ударным нагрузкам, абляционную стойкость. Преимущества этих композитов в сравнении с альтернативными высоко-температурными конструкционными материалами, такими как пироуглерод и пирографит, поликристаллические графиты, вольфрам, тантал, молибден и др., особенно важны при работе в условиях предельно высоких температур и скоростных газовых потоков. Такие условия, прежде всего, возникают в ракетно-космической технике. Например, в твердопливном ракетном двигателе (ТТРД) температура газового потока достигает 2500 °С и более, причем в продуктах горения твердого топлива содержатся абразивные частицы. Абляция и эрозионный унос материала в критическом сечении ТТРД сопровождается уменьшением тяги двигателя, повышением расхода топлива и может приводить к авариям. Еще более напряженные условия возникают при входе в атмосферу Земли в наконечниках возвращаемых из космоса снарядов. В зависимости от крутизны траектории и запыленности атмосферы температура на их поверхности достигает 5000 °С и выше. Именно поэтому уже в течение почти 50 лет разработка, совершенствование и производство УУКМ определяют прогресс по стратегическим

направлениям научно-технического развития ведущих стран мира.

Создание углерод-углеродных материалов стало возможным благодаря разработке углеродных волокон. Многолетняя эволюция углерод-углеродных композитов неразрывно связана с достижениями в области углеродных и других жаростойких волокнистых материалов. Доминирующее влияние на свойства композитов оказывают, прежде всего, армирующие волокна.

История углеграфитовых материалов возникла с началом промышленного производства искусственных поликристаллических графитов в 1880 г. А.И. Бюксмейстером в России и в 1897 г. Е. Ачесоном в США. Промышленный графит получали обжигом шихты беззольного кокса со связующим (пеком). В том же 1880 г. Т. Эдисоном было запатентовано получение и применение углеродных волокон (нитей) в качестве нитей накаливания в электрических лампах. Эти волокна получались в результате пиролиза хлопкового или вискозного волокна и отличались невысокой прочностью, хрупкостью и высокой пористостью. В течение последующих 20 лет он же предложил получать углеродные и графитированные волокна на основе различных природных волокон.

В 1961 г. были разработаны технологии производства жгутов из непрерывных графитовых волокон на основе вискозы. Первые углеродные волокна на основе вискозы имели низкие прочностные характеристики. В 1965 г. было освоено производство горячевытянутых графитовых жгутов из вискозы. Волокна в этих жгутах имели высокую прочность на разрыв (~ 1,14 ГПа), повышенный модуль упругости (~ 159 ГПа) и

сравнительно высокую плотность ($\sim 1,42 \text{ г/см}^3$). На сегодняшний день углеродные материалы на основе вискозы выпускаются по этой же технологии в виде нитей, тканей и нетканых материалов (войлока) и имеют прочность на разрыв на уровне $1,2 \dots 1,5 \text{ ГПа}$, модуль упругости – 60 ГПа . Плотность материалов по-прежнему остается на уровне $\sim 1,4 \dots 1,45 \text{ г/см}^3$ [1].

В 1975 г. было освоено коммерческое производство графитовых волокон из мезофазных пеков. Их некоторые уникальные свойства включали высокий модуль разрыва ($\sim 379 \text{ ГПа}$), высокую теплопроводность вдоль оси ($\sim 120 \text{ Вт/мК}$) и высокую плотность ($\sim 2,2 \text{ г/см}^3$). Однако на сегодняшний день широкого распространения пековые углеродные волокна не получили.

Также в 1960-х годах было освоено производство высококачественных горяче-вытянутых жгутов на основе ПАН. Эти волокна имели прочность на разрыв $\sim 2 \text{ ГПа}$, модуль упругости $\sim 234 \text{ ГПа}$ и среднюю плотность $\sim 1,76 \text{ г/см}^3$, к тому же были дешевле, чем волокна из вискозы. Немного позже их прочность была повышена до $\sim 7,06 \text{ ГПа}$; модуль упругости при разрыве – до $296 \dots 588 \text{ ГПа}$; плотность – до $1,82 \dots 2,2 \text{ г/см}^3$.

На сегодняшний день, углеродные материалы на основе ПАН в мире выпускают достаточно много производителей, среди которых Toray Industries (Япония), TohoTenax Co Ltd, Cytec Industries Inc., Hexcel Corp, Mitsubifih nRayon Co. Ltd, Formosa Plastics Group и др. Заводы по производству углеродных волокон расположены по всему миру.

Средние показатели качества углеродных волокон на основе ПАН находятся на таком уровне: предел прочности при растяжении – $4 \dots 7 \text{ ГПа}$, модуль упругости – $250 \dots 550 \text{ ГПа}$, плотность углеродных волокон – $1,75 \dots 1,9 \text{ г/см}^3$. При этом прочность ПАН углеродных волокон напрямую связана с их модулем упругости.

Неудивительно, что с учетом высоких показателей прочности и плотности основной интерес при создании УУКМ проявлялся к волокнам на основе ПАН. Однако, учитывая высокий модуль упругости, изготовление армирующих каркасов на основе ПАН углеродных волокон потребовало особых технологических решений.

К концу 1960-х годов были разработаны способы плетения многонаправленных объемных структур в виде блоков, полых цилиндров и усеченных конусов для армирования композитов с полимерной и углеродной матрицами. Главное достижение в этой области появилось в 1966 г., когда из графитовых волокон были изготовлены первые прямоугольные преформы, армированные в трех направлениях (так называемые 3D-структуры), как ортогональные, так и прокалываемые тканевые.

Многонаправленные углерод-углеродные композиты дают возможность реализовать заданные свойства материала в разных направлениях готового изделия. Термическими, механическими и физическими свойствами композита можно управлять путем соответствующего расчета таких параметров армирующего каркаса, как ориентация

волокон; их объемное содержание в требуемых направлениях; шаг волокон; плотность каркаса; тип нити и вид волокон. Выбор матрицы и способа изготовления композита также оказывают сильное влияние на свойства конечного изделия.

Идеальной структурой конструкционного композита является материал, в котором заданный тип и количество армирующих волокон в объеме изделия расположены таким образом, чтобы элемент конструкции из этого материала выдерживал расчетные нагрузки. Наиболее простая многонаправленная структура состоит из системы трех взаимно перпендикулярных нитей (3D). Как показано на рис. 1, этот тип структуры состоит из пучков нитей, расположенных в направлениях прямоугольной системы координат. Для максимального использования возможностей армирующего каркаса он составлен из прямых нитей. В таких 3D ортогональных структурах тип и количество нитей на единицу длины может варьироваться во всех трех направлениях.

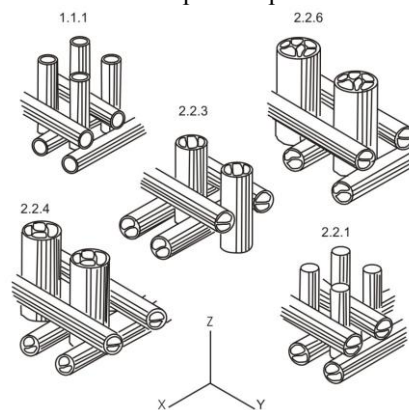


Рис. 1. Схемы расположения волокон

Для получения более равномерного распределения волокон в объеме применяют разные модификации основной ортогональной 3D-структуры. Так, в 1969 г. были разработаны плетеные конструкции преформ, армированные в 4-х и 7-ми направлениях (4D и 7D). Такие схемы упрочнения обеспечивали более изотропные свойства получаемых композитов и увеличивали содержание арматуры в них. В этот период все волокнистые преформы изготавливались вручную, и для их изготовления требовалось несколько недель. В 1972 г. одновременно в США и Франции впервые было освоено автоматизированное плетение 3D прямоугольных и цилиндрических преформ.

ИССЛЕДОВАНИЯ ВЛИЯНИЯ ИЗГИБА УГЛЕРОДНЫХ ВОЛОКОН НА МЕХАНИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА КОМПОЗИТА

Плетение каркасов связано с неизбежным травмированием углеродного волокна и нерациональной потерей его прочностных свойств. Даже при простой перематке на расходные шпули намоточного оборудования волокно начинает ломаться, «пушиться», истончаться. Еще больше волокно травмируется при скручивании, перегибах, протаскивании через нитетракты и различные

устройства намоточного оборудования, а также непосредственно во время плетения каркасов. При этом важную роль играет и пространственная ориентация волокна в армирующем каркасе.

Для экспериментальной проверки влияния пространственной ориентации ПАН-волокон на механическую прочность композита была проведена серия экспериментов. Для их проведения были изготовлены цилиндрические образцы, в которых жгуты ПАН углеродных волокон (УКН-5000) расположены вдоль оси образца. Для имитации структуры, обеспечения зазоров под матрицу и механического соединения в единое целое жгуты из ПАН-волокна перевязывались вязкой нитью Урал-Н215. Уплотнение образцов проводили в ННЦ ХФТИ с использованием оригинальных термоградиентных газофазных методов и оборудования [2–4].

Всего таким образом было изготовлено три типа образцов. Первый тип образцов получали путем прямой выкладки волокон, второй – аналогичен первому, однако жгуты ПАН-волокон в образце имели предварительное натяжение. В третьем типе образцов ПАН-жгуты вводили с изгибом, который осуществляли скручиванием жгутов в образце.

В этом эксперименте также использовали и образцы на основе вязких углеродных волокон. Для изготовления этих образцов использовали углеродную ткань Урал-Т22. Образцы получали путем намотки этой ткани с последующим уплотнением пироуглеродом с использованием методов и оборудования ННЦ ХФТИ.

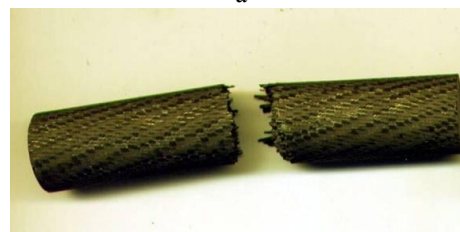
Из заготовок вытачивали цилиндрические образцы, на которых определяли предел прочности на изгиб при трехточечном нагружении. Результаты экспериментов (таблица) и внешний вид образцов (рис. 2) представлены ниже.

Прочностные характеристики образцов УУКМ с разной структурой армирования

Номер образца	Тип материала	Предел прочности при изгибе, МПа
1	УУКМ на основе ПАН углеродных волокон. Волокна уложены строго вдоль оси образца	190
2	УУКМ на основе ПАН углеродных волокон. Волокна уложены строго вдоль оси образца с предварительным натяжением	240
3	УУКМ на основе ПАН углеродных волокон. Волокна уложены с изгибом (кручением)	90
4	УУКМ на основе вязких углеродных волокон	145



а



б

Рис. 2. Внешний вид образцов после испытаний на прочность: а – УУКМ на основе ПАН углеродных волокон, волокна уложены вдоль оси образца; б – УУКМ на основе вязких углеродных волокон

Как можно видеть из представленной таблицы, проведенные исследования показали, что наилучшие результаты, с точки зрения реализации максимальных физико-механических свойств, дают структуры армирования на основе высокопрочных высокомодульных волокон, в которых углеродные волокна (жгуты) расположены без перегибов и предварительно натянуты. Реализация этих условий целесообразна даже за счет некоторого снижения количества армирующих волокон.

Наличие же перегибов и искривлений углеродных волокон в каркасе приводит к значительному, более чем в 2 раза, снижению механической прочности композита (см. таблицу, образец 3).

На этом фоне достаточно перспективным выглядит УУКМ, полученный на основе вязких углеродных тканей, особенно, учитывая тот факт, что в углеродной ткани волокна заведомо лежат с перегибами, образующимися в результате переплетения волокон. Как можно видеть из таблицы, УУКМ на основе вязких волокон (образец 4) лишь на четверть уступает УУКМ на основе ПАН-жгутов (образец 1), и его прочность может быть вполне достаточной для изготовления ответственных деталей.

При этом невысокий модуль упругости вязких углеродных волокон позволяет формировать изделия сложной формы с высокими функциональными характеристиками. В качестве примера на рис. 3 показан внешний вид шпилек из УУКМ на основе вязких углеродных волокон. Указанные шпильки имеют наружную резьбу М6 и М5, а также внутренний канал для ввода термопары диаметром 3 мм.

Ранее уже предпринимались попытки изготовления изделий ракетно-космической техники из УУКМ на основе вязких углеродных тканей, например, таких изделий, как «Днепр», «Заря», «Исток». Такие композиты также применяются для изготовления обтекателей, раструбов. Отличительной особенностью УУКМ на основе

вискозных углеродных волокон является их относительно невысокая плотность (1,35...1,55 г/см³), которая обусловлена плотностью самих углеродных волокон на основе вискозы (1,4...1,45 г/см³). Как следствие, изделия из таких композитов имеют обычно меньшую сублимационную стойкость, нежели более плотные УУКМ на основе ПАН-волокон.



Рис. 3. Штильки из УУКМ на основе вискозы с резьбой М6 и М5 и внутренним каналом для ввода термопары

ПОЛУЧЕНИЕ УУКМ С ВЫСОКОЙ ПЛОТНОСТЬЮ НА ОСНОВЕ ВИСКОЗНЫХ УГЛЕРОДНЫХ ВОЛОКОН

УУКМ представляет собой систему, состоящую из армирующего волокна, пироуглеродной матрицы и пор. Учитывая невысокую плотность вискозных углеродных волокон, очевидно, что для повышения общей плотности композита необходимо минимизировать количество пор и увеличить долю матрицы, принимая во внимание, что экспериментально определенная плотность пироуглеродной матрицы, осажденной из газовой фазы, находится на уровне 2,1...2,15 г/см³ [4]. Реализация такого подхода возможна при создании особых структур на основе плотноупакованных дисперсных углеродных волокон. Однако, с другой стороны, такой подход может приводить к снижению механических характеристик материала.

Для решения этой проблемы были разработаны материалы со слоистой структурой армирования, в которых слои углеродной ткани чередовались со слоями из дискретных углеродных волокон (рис. 4).



Рис. 4. Внешний вид слоистых композиционных материалов на основе вискозных углеродных волокон

Как можно видеть из рисунка, такой материал состоит из сравнительно тонких (~0,25 мм) слоев, армированных углеродной тканью, и толстых

(~2 мм) слоев композита на основе дискретных волокон. Тонкие слои имеют удельное содержание углеродного волокна на уровне 50...60% и обеспечивают необходимую прочность. Более толстые слои содержат до 90% пироуглеродной матрицы и имеют высокую плотность. Регулируя соотношение компонентов в композите, возможно получить материалы с заданными прочностными свойствами и плотностью. В результате такого подхода были получены полноразмерные образцы УУКМ с плотностью 1,68...1,77 г/см³.

Кроме того, при создании таких структур дискретные волокна формируются таким образом, чтобы часть их проникала в слои из углеродной ткани. Такой подход позволяет заметно повысить межслоевую прочность и, как следствие, общую прочность композиционного материала. Следует также отметить возможность формирования отдельных зон, несущих специализированную функциональную нагрузку. Так, на рис. 4 можно видеть внутренний высокоармированный слой композита, который воспринимает механическую нагрузку. Наружный же – высокоплотный слой – обеспечивает высокую стойкость такого материала к выгоранию.

На рис. 5 приведен образец подобного материала после выгорания при температуре 900 °С в атмосфере. Для проведения экспериментов образец вырезался таким образом, чтобы обеспечить максимально равномерный доступ окислителя ко всем слоям (в виде тонкой плоской шайбы).



Рис. 5. Внешний вид слоистого образца после выгорания на воздухе при 900 °С

Из рисунка видно, что в первую очередь выгорают слои, содержащие большое количество армирующих углеродных волокон. Примерно за час такие слои выгорают практически полностью. В то же время слои, содержащие 90% углерода, за это время выгорели незначительно. По предварительной оценке их стойкость к выгоранию выше, как минимум, на порядок. При этом следует отметить, что даже после полного выгорания слоев с большим содержанием армирующих волокон образец сохранил свою целостность и по-прежнему обладал достаточной механической прочностью.

Таким образом, при использовании такого подхода возможно создание материала и конструкций, в которых высокоплотные слои композита будут выступать в роли защитных слоев при окислении и абляции.

Проведенные исследования показали, что такие слоистые материалы имеют высокую механическую

прочность (предел прочности на сжатие – 200...420 МПа, на изгиб – 60...80 МПа), теплоемкость таких материалов совпадает с теплоемкостью композитов на основе ПАН углеродных волокон, а теплопроводность на 30...50% ниже.

ВЫВОДЫ

Проведенные исследования подтвердили принципиальную возможность создания высококачественных УУКМ на основе вязкозных углеродных наполнителей. Такие материалы и изделия из них по своим характеристикам не уступают, а в ряде случаев могут даже превосходить традиционно используемые композиты на основе ПАН углеродных волокон. При этом низкий модуль упругости вязкозных углеродных волокон позволяет формировать изделия сложной формы, производство которых из УУКМ на основе ПАН затруднено или невозможно.

Указанные материалы могут найти свое применение при разработке новых

теплонагруженных элементов ракетно-космической техники.

Это особенно актуально с учетом отсутствия в Украине производства углеродных волокон и ограничений, традиционно присущих экспорту высокопрочных углеродных волокон.

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. Сайт ОАО «СветлогорскХимволокно». <http://www.sohim.by/>.
2. И.В. Гурин, В.А. Гурин, С.Г. Фурсов. Исследования газофазного уплотнения пироуглеродом пористых сред методом радиально движущейся зоны пиролиза // *Вопросы атомной науки и техники*. 1999, в. 4(76), с. 32-45.
3. В.М. Ажажа, И.В. Гурин, В.А. Гурин, И.М. Неклюдов. *Углерод-углеродные композиты*: Препринт. Харьков: ННЦ ХФТИ, 2009, 22 с.
4. И.В. Гурин, В.А. Гурин, С.Г. Фурсов. Компьютерный расчет параметров уплотнения пористых сред методом движущейся зоны пиролиза // *Вопросы атомной науки и техники*. 1998, в. 1(67), 2(68), с.79-82.

Статья поступила в редакцию 18.09.2015 г.

ПЕРСПЕКТИВИ ВИКОРИСТАННЯ ВУГЛЕЦЬ-ВУГЛЕЦЕВИХ КОМПОЗИЦІЙНИХ МАТЕРІАЛІВ НА ОСНОВІ ВІСКОЗНИХ ВУГЛЕЦЕВИХ ВОЛОКОН ДЛЯ ПОТРЕБ РАКЕТНО-КОСМІЧНОЇ ТЕХНІКИ

А.М. Потанов

Завдяки унікальній комбінації низької щільності, високої механічної міцності при підвищених температурах, високої стійкості до термічних ударних навантажень та абляційної стійкості вуглець-вуглецеві композиційні матеріали (ВВКМ) знайшли широке застосування для виготовлення елементів конструкцій, що зазнають високі термічні навантаження. Підвищення та стабілізація характеристик ВВКМ, зниження їх ціни є важливою науково-технічною проблемою і призводить до пошуку нових сировинних матеріалів та технологічних рішень. Розглянуті перспективи заміни вуглецевих волокнистих наповнювачів на основі поліакрилонітрилових (ПАН) прекурсорів, які традиційно використовуються при виробництві ВВКМ, на вуглецеві наповнювачі на основі віскозної сировини; показані переваги використання віскозних вуглецевих волокон при формуванні виробів складної форми, а також можливість отримання виробів з високими функціональними характеристиками. Створення ВВКМ шаруватої структури армування, в яких шари вуглецевої тканини чергуються з шарами із дискретних вуглецевих волокон, дозволило підвищити загальну щільність вуглецевих композитів, забезпечити достатньо високий рівень механічних характеристик та стійкість до абляції.

PROSPECTS IN USING CARBON-CARBON COMPOSITE MATERIALS BASED ON VISCOSE CARBON FIBERS FOR THE SPACE TECHNOLOGY NEEDS

A.M. Potapov

Due to the unique combination of low density, high mechanical strength under elevated temperatures, high resistance to thermal shock loads and ablation resistance, carbon-carbon composite materials (CCCM) are widely used for manufacturing of highly thermally loaded structural components. The important scientific and technical difficulty is to increase and stabilize CCCM properties, reduce cost and leads to searching for new raw materials and engineering solutions. The article describes the prospects of replacing carbon fiberfills based on PAN-precursors which are traditionally used for producing CCCM by carbon fillers on the basis of viscose raw material; shows the advantages of using viscose-based carbon fibers when forming products of complex shape as well as the possibility of obtaining products with high functional characteristics. The creation of CCCM of layered reinforcement structure, in which carbon fabric layers interleave with layers of discontinuous carbon fibers, enabled to increase the overall density of carbon composites, to ensure sufficiently high level of mechanical characteristics and resistance to ablation.