

ПОЛУЧЕНИЕ ЛАМИНАТНЫХ УГЛЕРОД-УГЛЕРОДНЫХ МАТЕРИАЛОВ И ИССЛЕДОВАНИЕ ИХ ФИЗИКО-МЕХАНИЧЕСКИХ СВОЙСТВ

И.В. Гурин, В.А. Гурин, Ю.А. Грибанов, А.Н. Буколов, В.В. Гуйда, А.А. Завалишин
*Национальный научный центр «Харьковский физико-технический институт»,
Харьков, Украина*

E-mail: igor@kipt.kharkov.ua; тел./факс +38(057)335-39-83

Разработан метод получения ламинатных композиционных материалов и исследованы их физико-механические свойства. Суть метода заключается в том, что поверхность углеродного войлока специальным устройством поднимается, образуя «щётку». При формировании преформ волокна «щётки» проникают между волокнами углеродной ткани (другого слоя), заметно усиливая межслоевую прочность композита. Таким образом, полученный ламинатный композит фактически имеет 3D-структуру армирования. Проведенные исследования физико-механических свойств материалов подтверждают их изотропию.

ВВЕДЕНИЕ

Технический процесс порождает необходимость разработки новых конструкционных материалов, обладающих специфическими свойствами: повышенной прочностью; химической устойчивостью к агрессивным средам; высокой теплостойкостью; низким коэффициентом линейного расширения и теплопроводности; стабильностью коэффициента трения от температуры; повышенной радиационной стойкостью и т. д.

Всем этим требованиям удовлетворяют углеродные композиционные материалы.

В зависимости от вида армирующего компонента композиты могут быть разделены на две основные группы: дисперсно-упрочненные и волокнистые, которые отличаются структурой и механизмами образования высокой прочности. Дисперсно-упрочненные композиты представляют собой материал, в матрице которого равномерно распределены мелкодисперсные частицы второго вещества. В таких материалах при нагружении всю нагрузку воспринимает матрица.

Волокнистые композиционные материалы представляют собой матрицу (чаще пластичную), армированную высокопрочными волокнами. В волокнистых композициях используются как непрерывные волокна, так и короткие (волокна, которые сохраняют принцип волокнистого армирования, состоящий в том, что при нагружении композита на границе раздела матрица–волокно возникают касательные напряжения, передающие нагрузку на волокна).

Особенность волокнистой композиции заключается в равномерном распределении высокопрочных, высокомодульных волокон в пластической матрице. Матрица, заполняющая межволокнистое пространство, обеспечивает совместную работу отдельных волокон за счет собственной жесткости и взаимодействия, существующего на границе раздела матрица–волокно.

При создании волокнистых композиций необходимо соблюдать одно из важнейших требований – совместимость упрочняющих волокон с материалом матрицы, т. е. возможность достижения прочной связи волокно–матрица при условии сохранения

исходных значений механических свойств компонентов композиции.

При использовании в качестве армирующих элементов ткани на основе высокопрочных волокон получают слоистые композиции [1].

Целью данной работы являются получение слоистых углерод-углеродных композиционных материалов (УУКМ) и исследование их свойств.

1. ПОЛУЧЕНИЕ ЛАМИНАТНЫХ УГЛЕРОД-УГЛЕРОДНЫХ МАТЕРИАЛОВ

Для изготовления ламинатных (слоистых) УУКМ использовали углеродную ткань Урал-Т22 марки «А» и специально модифицированный углеродный войлок Карбопон-В22 [2]. Толщина углеродной ткани Урал-Т22 составляла ~0,45 мм, а толщина слоя войлока – 2...2,5 мм.

Для исследования основных свойств слоистых композиций были изготовлены две полноразмерные преформы. Первую преформу изготавливали путём выкладки чередующихся слоёв ткани и войлока размером 350х350 мм. В центре каждого слоя вырезали отверстие и соответственно укладывали на специальную цилиндрическую оправку из УУКМ. Полученный слоистый пакет был сжат с усилием 50...70 кг между графитовыми шайбами. Таким образом, была получена преформа высотой 800 мм и плотностью 0,36 г/см³.

Другую преформу изготавливали путём намотки бинарной комбинации из углеродной ткани и войлока на цилиндрическую оправку из УУКМ. Намотку производили до диаметра 320 мм. Плотность преформы составляла 0,32 г/см³.

Объёмное насыщение полученных преформ проводили методом радиально движущейся зоны пиролиза при её температуре 950 °С и скорости её движения 0,25 мм/ч [3].

После уплотнения пироуглеродом преформы были проточены до правильной цилиндрической формы. Внешний вид полученных слоистых композиций приведен на рис. 1.

В табл. 1 приведены параметры полученных слоистых УУКМ.

Как видно из этой таблицы, полученная плотность у намоточной структуры несколько выше, чем рассчитанная ($1,69...1,7 \text{ г/см}^3$) [4]. В случае же выложенной структуры плотность была несколько меньше расчетной. Однако в обоих случаях вариации плотности находились достаточно близко к общепринятому типичному распределению плотности в УУКМ ($\pm 0,05 \text{ г/см}^3$). Результаты по измерениям плотности полноразмерных преформ экспериментально подтверждают данные, полученные ранее на малоразмерных образцах для исследования.

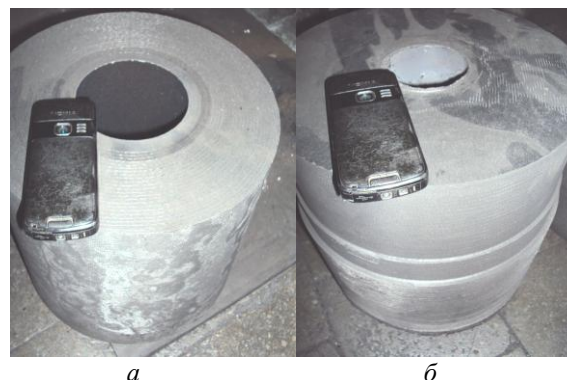


Рис. 1. Внешний вид образцов слоистых композиций, полученных путём намотки (а) и выкладки (б)

Таблица 1

Параметры образцов материалов комбинируемой структуры армирования

Параметры	Схема армирования	
	Намотка	Послойная выкладка
Внешний диаметр, мм	236,7	237
Внутренний диаметр, мм	110,5	86,5
Высота, мм	272,5	280
Вес, кг	16,567	17,618
Плотность материала, г/см^3	1,77	1,65

Одним из основных свойств композитов является их механическая прочность и анизотропия свойств в слоистых материалах. Для решения этого вопроса используют разные подходы, в частности, введение волокон в перпендикулярном слоям направлении. Такое введение волокон может быть реализовано, например, путем прошивки матов углеродной нитью. Прошивка достаточно легко может быть реализована в случае плоских заготовок, однако существенно усложняется с увеличением геометрических размеров преформы, ее толщины и отхода от плоской геометрии.

Для решения этой проблемы была разработана методика поверхностной модификации слоев углеродного войлока. Суть методики заключается в том, что поверхностные волокна нетканого материала (войлока) по специальной методике поднимаются, образуя «щетку» на поверхности слоя войлока. При формировании преформы (намотки или выкладки) волокна, образующие «щетку», проникают между волокнами углеродной ткани, заметно усиливая межслоевую прочность композита.

Внешний вид поверхностей промышленного углеродного войлока и войлока после модификации приведен на рис. 2.



Рис. 2. Поверхность промышленного углеродного войлока (а) и модифицированная поверхность (б)

Таким образом, при создании композита фактически был получен трехмерный материал (3D) выложенной и намоточной структур армирования.

2. ИССЛЕДОВАНИЕ МЕХАНИЧЕСКИХ СВОЙСТВ ПОЛУЧЕННЫХ СЛОИСТЫХ КОМПОЗИЦИЙ

Для определения прочностных свойств разработанных слоистых УУКМ были вырезаны образцы диаметром 10 мм и высотой 20 мм. Измерение предела прочности на сжатие проводили на разрывных машинах Instron-5581 и P-05 при скорости нагружения 2 мм/ч.

На рис. 3 показан внешний вид образцов из УУКМ намоточной структуры, вырезанных вдоль и поперек слоёв, после разрушения.

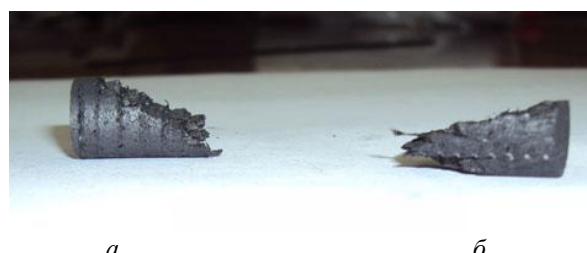


Рис. 3. Внешний вид образцов УУКМ комбинированной структуры армирования после разрушения при испытании на сжатие:

а – вырезанный в радиальном направлении;
б – вырезанный вдоль оси намотки

Как видно из приведенного рисунка, линия разрушения образцов в обоих случаях пересекает отдельные слои материала и не имеет подавляющей ориентации по границе межслоевых разделов. Такое поведение образцов свидетельствует о том, что межслоевая прочность материала близка к прочности отдельных слоев.

В табл. 2 приведены усредненные данные предела прочности при сжатии для обоих типов материалов.

Таблица 2

Усредненные данные предела прочности при сжатии для УУКМ комбинируемой структуры армирования

Тип армирования	Предел прочности при сжатии, МПа	
	вдоль оси	в радиальном направлении
Намотка	200...250	100...150
Послойная выкладка	250...300	120...160

Анализируя представленные данные в табл. 1 и 2, можно видеть, что образцы, армированные методом послойной выкладки, имеют несколько повышенный предел прочности на сжатие при меньшей удельной плотности. Это может быть объяснено двумя причинами. Во-первых, увеличение прочности образцов может происходить благодаря увеличению удельного содержания армирующего волокна. С другой стороны, уменьшение прочности может происходить из-за деформации волокон при их перегибах.

Для проверки этих предположений были изготовлены аналогичные опытные образцы УУКМ на основе углеродной ткани Урал-Т22 намоточной

структуры армирования с содержанием волокна в матрице на уровне 55...65%. Предел прочности при сжатии таких образцов находился на уровне 100...120 МПа, что заметно меньше, чем результаты, приведенные в табл. 2. Таким образом, очевидно, подавляющую роль при создании композита играет, прежде всего, структура армирующего каркаса. Даже незначительные перегибы волокон в каркасе заметно уменьшают прочность композита в целом.

На рис. 4 показана типовая кривая нагрузки образцов. Как видно из рисунка, кривая нагрузки образцов УУКМ комбинированной структуры имеет область упругой деформации вплоть до разрушения, при этом максимальная упругая деформация достигает ~2...3%. Полученные результаты находятся на уровне или превышают параметры традиционных УУКМ, изготовленных с использованием вискозных углеродных волокон [5, 6].

Исследование предела прочности при испытании на изгиб проводили на образцах УУКМ намоточной структуры, вырезанных вдоль и поперек оси намотки. Образцы имели сечение 25x25 мм. Расстояние между опорами составляло 60 мм.

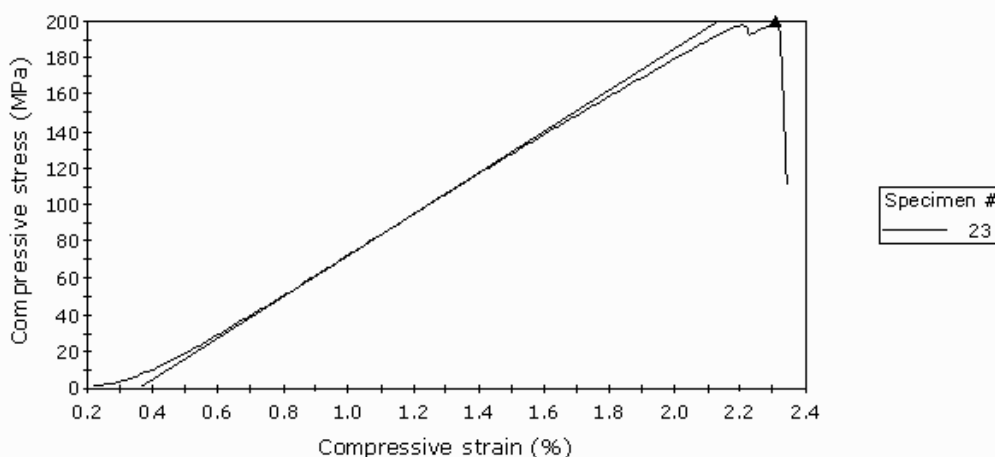


Рис. 4. Типовая кривая нагрузки образцов УУКМ комбинированной структуры армирования при сжатии

На рис. 5 показан характер разрушения образцов при испытании на изгиб с трехточечной нагрузкой. Как можно видеть из рисунка, при такой нагрузке линия разрушения направлена перпендикулярно слоям материала, расслоение композита при этом не наблюдается. Такое поведение разрушения образцов свидетельствует о том, что межслоевая прочность материала близка к прочности отдельных армированных слоев материала.

В табл. 3 приведены усредненные данные испытания образцов слоистой композиции на изгиб. Как видно из таблицы, результаты предела прочности на изгиб образцов слоистых композитов, полученных путём намотки, являются достаточно близкими в обоих направлениях нагрузки, что еще раз свидетельствует о высокой межслоевой прочности разрабатываемого УУКМ.



Рис. 5. Характер разрушения образцов при испытании на изгиб с трехточечной нагрузкой (в радиальном направлении)

Таким образом, ламинатные УУКМ, полученные на основе модифицированного углеродного войлока, фактически есть композиция 3D-структуры армирования с высокой межслоевой прочностью и высоким пределом прочности на сжатие и изгиб.

Таблица 3

Усредненные данные испытания
слоистой композиции на изгиб

Направление нагрузки	Предел прочности на изгиб, МПа
Вдоль оси намотки	55...60
В радиальном направлении	65

3. ИССЛЕДОВАНИЕ ОСОБЕННОСТЕЙ ПРОЦЕССА ОКИСЛЕНИЯ УУКМ КОМБИНИРОВАННОЙ СТРУКТУРЫ АРМИРОВАНИЯ

Исследования процесса окисления разработанных УУКМ проводили в муфельной печи при 900 °С в воздушной среде. В процессе окисления отмечалась неравномерность скорости выгорания отдельных слоев композиции.

На рис. 6 показан вид образца после окисления в муфельной печи в течение 4 ч. Как показали исследования, в первую очередь выгорают слои с большим содержанием углеродных волокон и с боковой поверхности [8]. На рисунке они обозначены стрелками и маркированы буквой «А». Слои, которые содержат 80% пироуглерода, окисляются значительно медленнее, они обозначены стрелками с буквой «Б».

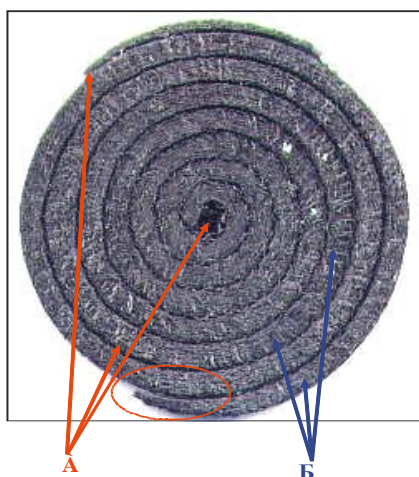


Рис. 6. Типичный вид образца УУКМ комбинируемой структуры после окисления при 900 °С в течение 4 ч [8]

Таким образом, разработанная ламинатная структура армирования позволяет значительно повысить стойкость к окислению УУКМ, полученных на ее основе.

4. ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ АРМИРУЮЩИХ НАПОЛНИТЕЛЕЙ НА ТЕПЛОЕМКОСТЬ ЛАМИНАТНЫХ УУКМ

Определение теплоемкости материала проводили с использованием измерителя теплоемкости ИТ-С-400. Для определения теплоемкости были изготовлены опытные образцы диаметром 15 мм и высотой 10 мм. Образцы изготавливали из ламинатного УУКМ намоточной и выложенной структуры армирования. Для сравнения влияния армирующих

волокон на теплоемкость изготавливали контрольные образцы с УУКМ на основе ПАН-волокон (УКН-5000) с таким же удельным содержанием волокна. В основу методики измерения положен метод динамического С-калориметра с тепломером и адiabатной оболочкой. Теоретическое обоснование этого метода изложено в работе [7]. Данная методика и оборудование позволяют измерить теплоемкость материалов в диапазоне температур до 400 °С. Результаты измерений теплопроводности ламинатных композитов в графическом виде приведены на рис. 7. Как показали результаты измерений, теплоемкость всех исследованных УУКМ близка и имеет тенденцию к увеличению с ростом температуры.

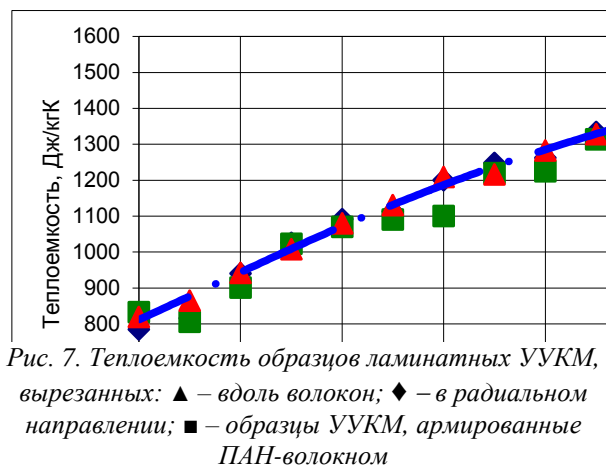


Рис. 7. Теплоемкость образцов ламинатных УУКМ, вырезанных: ▲ – вдоль волокон; ◆ – в радиальном направлении; ■ – образцы УУКМ, армированные ПАН-волокном

5. ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ АРМИРУЮЩИХ НАПОЛНИТЕЛЕЙ НА ТЕПЛОПРОВОДНОСТЬ ЛАМИНАТНЫХ УУКМ

Измерение теплопроводности проводили с использованием метода сравнения теплопроводности образцов УУКМ с эталоном.

Для измерения теплопроводности были изготовлены образцы диаметром 10 мм и высотой 20 мм. Для контроля методики проводили измерения теплопроводности промышленного графита МПГ-7. Измерение теплопроводности ламинатной композиции проводили на образцах намоточной структуры армирования, которые были вырезаны вдоль оси намотки и в радиальном направлении. Для исследования влияния типа армирующих волокон композита на теплопроводность ламинатных композиций были изготовлены образцы УУКМ на базе ПАН углеродных волокон. Измерение теплопроводности исследуемых композиций проводили в диапазоне температур от комнатной до 250 °С. Результаты измерений теплопроводности приведены на рис. 8.

Анализируя эти результаты, можно сделать вывод, что разработанные композиции ламинатной структуры армирования на базе войлока с модифицированной поверхностью имеют незначительную анизотропию теплопроводности вдоль слоев и в радиальном направлении. Использование ПАН углеродных волокон с высокой теплопроводностью позволяет несколько повысить общую теплопроводность композита.

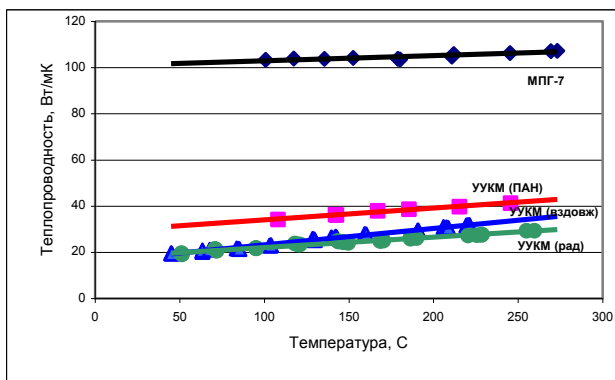


Рис. 8. Теплопроводность образцов исследуемых материалов

ВЫВОДЫ

Проведенные исследования показали, что предложенный подход создания ламинатных композиционных материалов позволяет получать композиты с высокой плотностью (до $1,7 \text{ г/см}^3$) на основе вискозных углеродных волокон.

Показано, что основную роль в формировании общей прочности композиции играет расположение волокон в пироуглеродной матрице. Так, незначительный перегиб углеродных волокон приводит к уменьшению общей прочности композиции даже при существенном содержании армирующих волокон.

Разработана и показана эффективность методики поверхностной модификации слоев углеродного войлока для создания слоистых УУКМ. Показано, что ламинатные УУКМ, полученные на основе модифицированного углеродного войлока, фактически являются композитами 3D-структуры армирования и имеют высокую межслоевую прочность, соизмеримую с общей прочностью композита.

Экспериментально показано, что в ламинатных УУКМ слои, которые содержат 80% пироуглерода, окисляются значительно медленнее, что позволяет заметно (в несколько раз) повысить стойкость разработанных УУКМ к выгоранию на воздухе.

Подтверждено, что теплоемкость УУКМ незначительно зависит от типа армирующих углеродных

волокон. При этом композиции ламинатной структуры армирования на основе войлока с модифицированной поверхностью имеют незначительную анизотропию теплопроводности вдоль слоев и в радиальном направлении.

Использование ПАН углеродных волокон с высокой теплопроводностью позволяет повысить общую теплопроводность композита.

Таким образом, показана принципиальная возможность получения ламинатных УУКМ с высокими эксплуатационными характеристиками.

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. В.В. Васильев, В.Д. Протасов, В.В. Болотин и др. *Композиционные материалы*: М.: «Машиностроение», 1990, 512 с.
2. *Текстильные материалы на основе углеродных волокон и методы определения их свойств, обзорная информация*. Сер. «Промышленная химия волокон». М.: «Металлургия», 1978, 208 с.
3. В.А. Гурин, И.В. Гурин, С.Г. Фурсов. Исследования газофазного уплотнения пироуглеродом пористых сред методом движущейся зоны пиролиза // *Вопросы атомной науки и техники*. 1999, №4(76), с. 32-45.
4. В.А. Гурин, И.В. Гурин, И.М. Неклюдов, С.Г. Фурсов. Углерод-углеродные композиционные материалы трения назначения // *Порошковая металлургия*. 2001, №3/4, с. 1-8.
5. А.А. Конкин. *Углеродные и другие жаростойкие волокнистые материалы*. М.: «Химия», 1974, 375 с.
6. Э. Фитцер. *Углеродные волокна и углекомпозиции*. М.: «Мир», 1988, 336 с.
7. Е.С. Платунов. *Теплофизические измерения в монотонном режиме*. М.: «Энергия», 1973, 144 с.
8. А.М. Потапов. Перспективы использования углерод-углеродных композиционных материалов на основе вискозных углеродных волокон для потребностей ракетно-космической техники // *Вопросы атомной науки и техники. Серия ФРП и РМ*. 2015, №5(99), с. 152-156.

Статья поступила в редакцию 01.10.2015 г.

ОТРИМАННЯ ЛАМІНАТНИХ ВУГЛЕЦЬ-ВУГЛЕЦЕВИХ МАТЕРІАЛІВ ТА ДОСЛІДЖЕННЯ ЇХ ФІЗИКО-МЕХАНІЧНИХ ВЛАСТИВОСТЕЙ

І.В. Гурін, В.А. Гурін, Ю.А. Грїбанов, А.Н. Буколов, В.В. Гуйда, А.А. Завалїшин

Розроблено метод отримання ламінатних композиційних матеріалів та досліджено їх фізико-механічні властивості. Суть методу полягає в тому, що поверхню вуглецевої повісті спеціальним пристроєм підіймається, утворюючи «щітку». При формуванні преформ волокна «щітки» проникають між волокнами вуглецевої тканини (іншого шару), помітно посилюючи міжшарову міцність композиту. Таким чином, отриманий ламінатний композит фактично має 3D-структуру армування. Отримані дослідження фізико-механічних властивостей матеріалу підтверджують його ізотропію.

FABRICATION OF LAMINATED CARBON-CARBON MATERIALS AND INVESTIGATING THEIR PROPERTIES

I.V. Gurin, V.A. Gurin, Yu.A. Gribanov, A.N. Bukolov, V.V. Gujda, A.A. Zavalishin

The method of obtaining laminated composite materials is developed and their physical-mechanical properties are investigated. The essence of the method consists in the fact that using a special tool the carbon felt surface is bristled up forming "a brass". In the process of preform making the "brass" fibers penetrate between the carbon cloth fibers (of another layer) and reinforce heavily the interlaminar composite strength. As a result, the laminated composite obtained has, in fact, a 3D reinforcement structure. The experimental data on the physical-mechanical properties of the material confirm its isotropy.