

ВПЛИВ ТЕРМОМЕХАНІЧНОЇ ОБРОБКИ ВУГЛЕПЛАСТИКІВ НА ЗНИЖЕННЯ МЕХАНІЧНИХ НАПРУЖЕНЬ, ВИНИКАЮЧИХ ПІД ЧАС КАРБОНІЗАЦІЇ

В.А. Борковських, Н.М. Борковських, В.В. Савін

Запорізький національний університет,

м. Запоріжжя, Україна; E-mail: bva@zsu.zp.ua, факс 64-45-46, тел.: 64-47-23

Головним недоліком вуглець-вуглецевих матеріалів на основі термореактивних смол є досить велика тривалість їх виготовлення. Це викликано необхідністю, серед іншого, підтримувати низьку швидкість підвищення температури на стадії карбонізації 3...6 К/год, для недопущення перебільшення межі міцності матеріалу внутрішніми напруженнями, які виникають під час карбонізації. Встановлено, що проведення термомеханічної обробки вуглепластика, який виготовлено на основі новолачних фенолформальдегідних смол, до температури 730 К дає змогу збільшити швидкість підвищення температури до 100 К/год, без погіршення механічних властивостей карбонізованого матеріалу. Це дозволяє сформулювати нові вимоги до вуглепластика як до напівфабрикату для виготовлення вуглець-вуглецевих композиційних матеріалів: умови отримання вуглепластика повинні забезпечувати розвиток мінімальних по величині напружень під час наступної високотемпературної обробки.

ПОСТАНОВКА ПРОБЛЕМИ

Вуглець-вуглецевий композиційний матеріал є одним із найбільш термостійких композитів. Вагомим фактором, який стримує розповсюдження використання цього матеріалу, є велика вартість виробництва, яка, в свою чергу, між іншим пов'язана з тривалим терміном виробничого циклу. Однією з найбільш тривалих технологічних стадій є карбонізація вуглепластикової заготовки. Цей процес проводять з низькими швидкостями нагріву (3...6 К/год), як результат - тривалість цієї стадії може складати понад 30 діб. Це пов'язано з різким зниженням рівня межі міцності під час піролізу вуглепластика на основі термореактивних фенолформальдегідних смол та імовірно перебільшення виникаючими напруженнями межі міцності матеріалу [1].

АНАЛІЗ ОСТАННІХ ДОСЛІДЖЕНЬ ТА НЕВИРІШАНІ РАНІШЕ ПРОБЛЕМИ

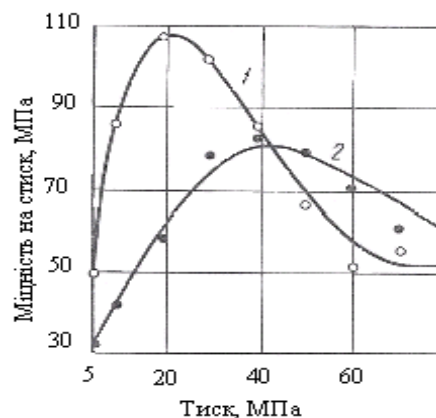
У роботі [2] підкреслюється, що залишкові напруження, що притаманні композиційним матеріалам, які проходять високотемпературну обробку, більші, ніж сума напружень матричної і волоконної фаз. Наявність двох різних фаз зумовлює різницю в теплофізичних властивостях композитів. Залишкові напруження накладаються на напруження, які створені зовнішніми навантаженнями. При цьому виникають локальні явища руйнування і деформації, що визначають механічні властивості.

Однією з причин високих напружень, що іноді перевищують межу міцності матеріалу, є різниця коефіцієнтів теплового розширення стверділої фенолформальдегідної смоли і графітованого волокнистого наповнювача. Ця різниця досягає величини порядку $5 \cdot 10^{-7}$ 1/К для графітованої основи і $5 \cdot 10^{-6}$ 1/К для смоли [3,4].

Різного роду руйнування, як правило, спостерігаються в об'ємах матеріалу з високим

ступенем анізотропії структури армуючих наповнювачів [1]. Ці зони об'єму композиційних матеріалів зберігають свою монолітність тільки за рахунок міцності матриці, яка, в свою чергу, зазнає дуже глибоких змін структури. Руйнування в зонах матриці зумовлюються не її когезійною, а адгезійною міцністю на границях механічного контакту з вуглецевим волоконним наповнювачем або на границях поділу, у середині самої матриці.

Залежності міцносних характеристик карбонізованого вуглепластика від тиску пресування і вмісту в'язучого отримані в роботі [5] та наведені на рис.1. Ці дані свідчать про наявність оптимального тиску пресування вуглепластика від вмісту в'язучого. Причому, для зразків із більш високим вмістом в'язучого цей тиск порівняно нижчий, а міцність вища, ніж для зразків із більш



низьким вмістом в'язучого.

Рис. 1. Залежність міцності на стиск карбонізованого вуглепластика від тиску пресування вихідних матеріалів, які отримані при вмісті екстрагованих речовин у прес-масі 21,7 (1) і 7,8% (2)

Дані про деформації вуглепластикових зразків при випалі залежно від тиску пресування (рис.2) [5] показують, що найбільшій деформації зразки

зазнають у напрямку вісі пресування, тобто усадка по висоті значно більша, ніж по діаметру, і залежить від тиску.

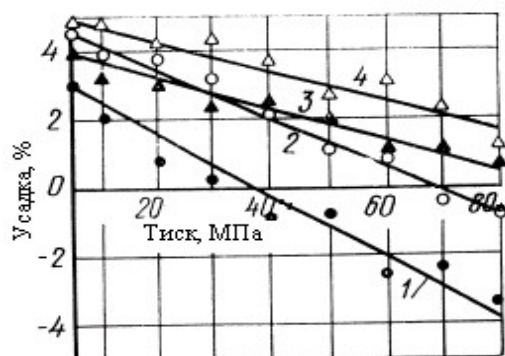
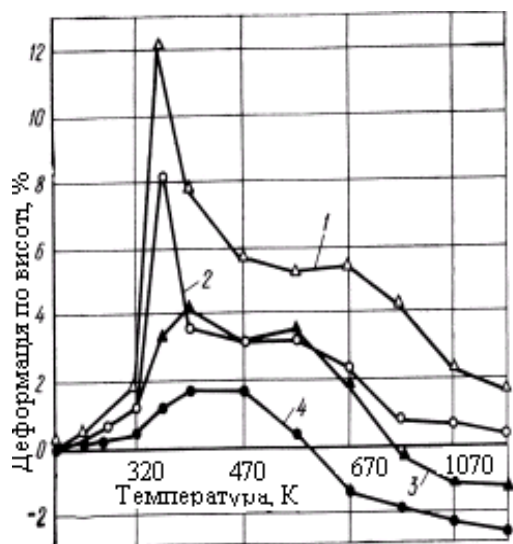


Рис. 2. Залежність усадки вуглепластика після відпалу за висотою (1, 2) та діаметром (3, 4) від тиску пресування вихідних для карбонізації матеріалів, які отримані при вмісті екстрагованих речовин у прес-масі 21,7 (1) і 7,8% (2)

Дані про зміну висоти зразків у процесі випалу від вмісту в'язучого та тиску пресування отримані в роботі [5] і наведені на рис.3. З них витікає, що найбільш небезпечні, з точки зору розтріскування, деформації при нагріві до 570 К. На думку авторів роботи [5], розтріскування є наслідком деформації, зумовленої виникненням у вуглепластику внутрішніх напружень, пов'язаних із характером протікання релаксаційних процесів у період пресування.

Рис. 3. Динаміка змін при відпалі висоти зразків вуглепластика, які отримані при оптимальному



тиску пресування (1, 2), перевищуючому оптимальне (3, 4) та вмісті екстрагованих речовин у прес-масі 21,7 (1) і 7,8% (2)

Порівняння цих даних з даними, отриманими в роботах [6, 7], виявляє деякі суперечності. За даними [6, 7] основна втрата маси фенолформальдегідного в'язучого відбувається в інтервалі температур від 570 до 970 К. Тобто, якщо автори роботи [6] припускають основною причиною порушення монолітності вуглепластикової

заготовки в процесі карбонізації процес піролізу матриці і пов'язані з цим зміни структури та видалення газоподібних продуктів піролізу, то автори роботи [5] припускають, що самі критичні зміни структури матриці відбуваються до температури 570...670 К.

Дослідженню фізико-хімічних перетворень фенолформальдегідних смол при карбонізації (піролізу) присвячено багато робіт [8-12]. У роботі [8] визначається, що вуглець-вуглецеві матеріали на основі фенолформальдегідної матриці в процесі отримання часто піддаються розшаруванню. Для пояснення цього явища автори розробили хіміко-кінетичну модель піролізу, відповідно до якої енергія активації процесу залежить від температури випалу матеріалу.

Залежність механізму руйнування вуглепластика від температури була встановлена в роботі [9]. При уточненні впливу модуля пружності і міцності матриці на міцність композиційного матеріалу та механізм руйнування було відзначено, що при температурі нижче 370 К руйнування викликалося утворенням подовжніх тріщин у матриці, з наступним руйнуванням в умовах поперечного зсуву. Вище цієї температури руйнування викликалося локалізованим вигином волокон. Міцність, як при розтягу, так і при стиску зменшувалася з ростом температури, причому чутливість до температури була вище при стиску.

У роботі [10] досліджувався вплив швидкості нагріву (в діапазоні 5...50 К/год), а також початкової мікроструктури фенольної смоли на міжшарову жорсткість і міцність 2D вуглець-вуглецевого композиту. Наповнювачем була вуглецева тканина сатинового плетіння. Препрег отримували просочуванням тканини розплавленою фенолформальдегідною смолою. Попереднє ствердіння проводили при 447 К. Подальший піроліз завершували при 1120 К. Зразки для випробувань виготовляли з карбонізованого матеріалу, а також з матеріалу, який пройшов подальшу обробку, що включала високотемпературну обробку і ущільнення піролітичним вуглецем, осадженим із газової фази (CVD). Найбільший вплив на міжшарову міцність отриманих композитів чинив спосіб викладання препрега. Квазіізотропна викладка призводила до більш товстого і менш щільного композиційного матеріалу, ніж викладка в напрямку основи тканини. Але міжшарова міцність на розтягання при квазіізотропному викладанні зростала, що, можливо, пов'язано з утворенням кращих мікроструктур матриці.

ЕКСПЕРИМЕНТАЛЬНІ ДОСЛІДЖЕННЯ ТА ОБГОВОРЕННЯ РЕЗУЛЬТАТІВ

Мета цієї роботи - показати, що попередня термомеханічна обробка вуглепластика до температури 730 К дає можливість значно збільшити швидкість підвищення температури на стадії карбонізації (до 100 К/год), без погіршення механічних властивостей матеріалу.

Для дослідження було обрано вуглепластик на основі віскозної графітованої тканини типу "Урал" Т-22 і ТГН-2МБ. Матеріал для досліджень відповідав ТУ У 2451631704-001-97. Тканину просочували фенолформальдегідною смолою СФ-010 (новолачна) з метою виготовлення препрега. Для усунення впливу анізотропії властивостей тканини укладання послідовних шарів здійснювали квазіізотропно, тобто взаємно перпендикулярно щодо напрямку утка (поперечний напрямок тканини) і основи (подовжній напрямку тканини). Також зробили заготовки, в яких препрег складала пошарово в одному напрямку. Після цього зразки піддавали пресуванню у відкритій прес-формі. Водночас вуглепластик виготовляли на основі резольної фенолформальдегідної смоли. У зв'язку з тим, що резольні смоли не розчиняються в органічних розчинниках, вуглепластик виготовляли шляхом нанесення порошку смоли на кожний шар тканини. Фізико-механічні характеристики використаних тканинних наповнювачів наведені в роботі [13].

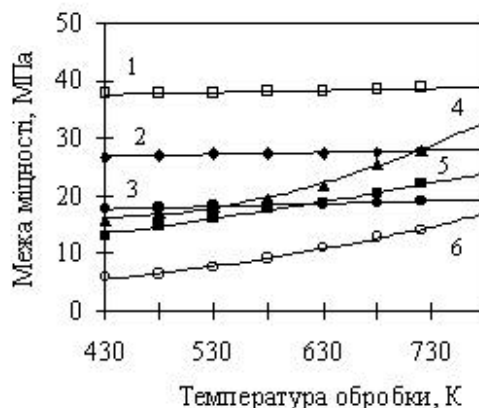
За основні параметри, які досліджувались при термомеханічній обробці виготовлених вуглепластиків, було обрано температуру, тиск та час проведення обробки. Температура змінювалась починаючи від 430 до 730 К. Верхню границю температури обрали з метою забезпечення реалізації досліджуваної технології на штатному обладнанні, при подальшому використанні в промисловості без його істотної переробки. Кожен температурний режим проводили при тиску 5 МПа. Кожну обробку, при обраній температурі і тиску, проводили при витримці 1 та 6 годин.

Роботу проводили на гідравлічному пресі. Тиск та температура задавались перед початком обробки і підтримувались постійними впродовж усього часу. Коливання тиску складала 0,01 МПа, температури 10 К.

Після термомеханічної обробки основними параметрами, які досліджувались при карбонізації зразків вуглепластика, було обрано швидкість підвищення температури та час проведення обробки. Вибрано дві швидкості підвищення температури – 100 і 4 К/год. Час проведення карбонізації (витримка при температурі 1170 К) змінювався в інтервалі: 10 хвилин для швидкості підвищення температури 100 К/год та 120 хвилин для швидкості підвищення температури 4 К/год. Була встановлена відсутність залежності величини розшарувань від тривалості витримки. Карбонізацію зі швидкістю 4 К/год проводили в промисловій печі на ДЗ "Вуглекомполит", зі швидкістю 100 К/год. у муфельній печі з системою регулювання швидкості підвищення температури. Похибка в точності підтримки заданої швидкості складала 5 К/год. З метою попередження окислювання зразків під час карбонізації використовували оснастку, що являла собою коробку з нержавіючої сталі з пересипкою подрібненим графітом фракції менше 200 мкм.

На отриманих зразках проводили визначення межі міцності на згин відповідно до [14]. Зразки, температура попередньої обробки яких не перебільшувала 580 К, після карбонізації з великими швидкостями нагріву часто мали видимі пошкодження у вигляді розшарувань.

Для механічних іспитів відбирали зразки, які не мали розшарувань. Результати наведені на рис. 4 і 5. Видно, що в разі використання новолачної та резольної фенолформальдегідної смоли при швидкості нагріву 4 К/год проведення попередньої термомеханічної обробки не призводить до істотної зміни міцносних властивостей (наявне незначне підвищення межі міцності). У випадку швидкості нагріву 100 К/год межа міцності істотно залежить від умов попередньої обробки і природи фенолформальдегідної смоли. Для новолачної смоли значення межі міцності наближаються до значень, які притаманні зразкам з невеликою швидкістю нагріву. При застосуванні резолю загальна тенденція також призводить до підвищення властивостей. Але при максимальній температурі термомеханічної обробки, при якій проводились дослідження, ці значення суттєво нижчі,



ніж значення для зразків, карбонізація яких відбувалася при низькій швидкості нагріву.

Рис. 4. Залежність межі міцності на згин карбонізованих зразків від температури термомеханічної обробки вуглепластикових заготовок (смола новолачна)

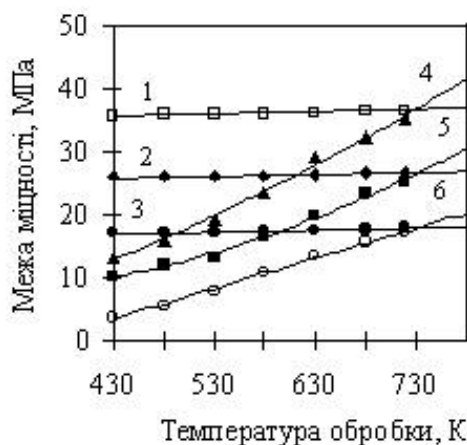


Рис. 5. Залежність межі міцності на згин карбонізованих зразків від температури термомеханічної обробки вуглепластикових заготовок (смола резольна):

1, 2, 3 – швидкість нагріву 4 К/год; 4, 5, 6 – швидкість нагріву 100 К/год; 3, 6 – вкладка в напрямку утка; 1, 4 – основи; 2, 5 – квазіізотропно

Виходячи із отриманих результатів, можна зробити висновок, що збільшити швидкість нагріву та зменшити тривалість операції карбонізації можливо

завдяки зміні умов виготовлення вуглепластика на основі терморективних в'язучих, які забезпечують початок протікання критичних змін структури матриці до температур 730 К. Це дозволяє реалізувати процес термомеханічної обробки на існуючому обладнанні та устаткуванні. Також проведені дослідження дозволяють висунути гіпотезу про існування двох задач при отриманні вуглепластика: вуглепластик як конструкційний матеріал і вуглепластик як напівфабрикат для подальшого отримання вуглецевих композиційних матеріалів. Технологічні параметри для отримання першого відрізняються від технологічних параметрів для отримання другого. Це обумовлено тим, що для вуглепластика конструкційного призначення необхідно досягнення найбільшої міцності. У випадку виготовлення напівфабрикату необхідно досягнення стану полімерної матриці, при якому буде забезпечене максимальне зниження виникаючих напружень під час подальшої карбонізації. Результати досліджень захищені патентом України [15].

ЛІТЕРАТУРА

1. С.А. Колесников, В.Г. Топчиев, В.И. Костиков. Крупногабаритные оболочки из двухмерно-армированных углерод-углеродных композиционных материалов // *Материаловедение*. 1999, №7, с.32-39.
2. J. Lamon, L. Bobet. Influence de contraintes residuelles sur le comportement mecanique des composites a matrice ceramique // *Rev. Met. (Fr)*. 1997, v.94, №2, p.207-218.
3. В.А. Черных. Механические напряжения при термической обработке полуфабриката искусственного графита // *Конструкционные материалы на основе углерода*. 1979, №14, с.45-59.
4. М.В. Гурвич, О.В. Сбитнев, А.В. Суханов, В.А. Лапотник. Экспериментальное исследование термического расширения слоистых углепластиков // *Механика композитных материалов*. 1990, №1, с.32-36.
5. А.С. Чистозвонов. Исследование причин растрескивания углепластиков во время обжига // *Конструкционные материалы на основе углерода*. 1975, №10, с.195-201.
6. Г.В. Гребенщикова, А.А. Шубин, М.И. Погайлин и др. Исследование термических превращений фенолформальдегидных связующих // *Химия твердого топлива*. 1990, №3, с.126-129.
7. Р.А. Хмельницкий, И.М. Лукашенко, Г.А. Калинин и др. Термическая деструкция фенолформальдегидных связующих углеграфитовых материалов // *Химия твердого топлива*. 1989, №2, с.120-126.
8. S.S. Sandhu. An empirical intrinsic chemical kinetic model for the carbon-carbon composite pyrolysis process // *Journal of Materials Science Letters*. 1996, v.15, №3, p.203-204.
9. Karayaka Metin, Sehitoglu Huseyin. Failure behaviour of unidirectional AS4/3501-6 carbon/epoxy laminates // *Journal Composite of Material*. 1996, v.30, №10, p.1150-1176.
10. Roy Ajit K., Anderson David P. Effect of carbonization Heating rate, microstructure, and lay-up on the inter laminar tensile properties of a two-dimensional carbon-carbon composite. Transactions of the ASME // *Journal of Engineering Materials and Technology*. 1996, v.118, №2, p.241-246.
11. Chang Wen-Chi, Ma Chen-Chim, Tai Nyan-Hwa. Effect of processing methods and parameters on the mechanical properties and microstructure of carbon-carbon composites // *Journal of Materials Science*. 1994, v.29, №22, p.5859-5867.
12. A. Gardziella, M. Belsue. Carbon from phenolic resins: carbon yield and volatile components - recent studies // *Inter-ceramics*. 1992, v.41, №7, 8, p.461-462, 464-467.
13. В.А. Борковских, Н.Н. Борковских, В.П. Гнездилова, В.В. Савин. Исследование физико-механических характеристик углерод-углеродного материала УКПМ // *Металлургия. Труды Запорожской государственной инженерной академии*. 2000, №3, с.55-58.
14. ТУ 48-4807-175-87. *Заготовки из углерод-углеродного материала "Граурис"*.
15. Пат. 50874 UA МКВ C04B35/83, *Спосіб отримання жаростійкого матеріалу*: Пат. 50874 UA МКВ H01B1/04 / Н.М. Борковських, О.В. Гнездилов, Г.В. Карпенко (UA).- № 2000105779; Заявл. 12.10.2000; Опубл. 15.11.2002.- 3 с.

ВЛИЯНИЕ ТЕРМОМЕХАНИЧЕСКОЙ ОБРАБОТКИ УГЛЕПЛАСТИКОВ НА СНИЖЕНИЕ МЕХАНИЧЕСКИХ НАПРЯЖЕНИЙ, ВОЗНИКАЮЩИХ ВО ВРЕМЯ КАРБОНИЗАЦИИ

В.А. Борковских, Н.Н. Борковских, В.В. Савин

Главным недостатком углерод-углеродных материалов на основе терморективных смол является достаточно длительное время их изготовления. Это вызвано необходимостью, среди прочего, поддерживать низкую скорость подъема температуры на стадии карбонизации 3...6 К/час, для недопущения превышения предела прочности материала внутренними напряжениями, возникающими во время карбонизации. Установлено, что проведение термомеханической обработки углепластика, который изготовлен на основе новолачных фенолформальдегидных смол, до температуры 730 К дает возможность увеличить скорость подъема температуры до 100 К/час, без ухудшения механических свойств карбонизованного материала. Это позволяет сформулировать новые требования к углепластику как к полуфабрикату для изготовления углерод-углеродного композиционного материала: условия получения углепластика должны обеспечивать развитие минимальных по величине напряжений во время последующей высокотемпературной обработки.

INFLUENCE TERMO-MECHANICAL TREATMENT CARBON-PLASTIC ON THE REDUCTION MECHANICAL STRESSES DURING CARBONIZATION

V.A. Borkovs'kykh, N.N. Borkovs'kykh, V.V. Savin

The main lack of the carbon-carbon materials based on phenolic resins is long time of its preparing. It is connected with low speed of temperature rising on the level of carbonization (3...6 K/h). It can be explained by the fact, that it is impossible to exceed ultimate stress limit of the material by the internal stresses, which appear during carbonization. It is determined that carrying out of the thermo-mechanical treatment of carbon-plastic, based on novolak phenolic resins under temperature 730 K gives possibility to enlarge the speed of temperature rising till 100 K/h, without deterioration of mechanic qualities of carbonized material. It allows to define new requirement to carbon-plastic as a body to produce carbon-carbon compositional material: conditional of carbon coming out must provide development of minimal stresses in size during the following high-temperature treatment.