

А. В. Насибулин¹ (✉), к. т. н. Е. А. Антипов², д. т. н. Н. Ю. Бейлина³,
к. т. н. Г. С. Догадин⁴, д. т. н. Н. А. Макаров¹

¹ ФГБОУ ВО «Российский химико-технологический университет имени Д. И. Менделеева», Москва, Россия

² ЦНИИСМ, г. Хотьково Московской обл., Россия

³ АО «Научно-исследовательский институт конструкционных материалов на основе графита «НИИГрафит», Москва, Россия

⁴ ФГБОУ ВО НИУ «Московский энергетический институт (МЭИ)», Москва, Россия

УДК 661.66:620.22-419.18].017:539.218

ВЛИЯНИЕ МОДИФИКАЦИИ ПЕКА НА ПЛОТНОСТЬ УГЛЕРОД-УГЛЕРОДНЫХ КОМПОЗИЦИОННЫХ МАТЕРИАЛОВ

Приведены результаты исследований влияния наномодификации пека на плотность каркасов углерод-углеродных конструкционных материалов. Установлено, что введение углеродных наноматериалов в пек способствует образованию в них более конденсированных структур с повышенной термостойкостью. Показано, что плотность заготовок на основе модифицированного пека выше, чем у заготовок на основе исходного пека.

Ключевые слова: пек, углерод-углеродные конструкционные материалы (УУКМ), углеродные нанотрубки (УНТ), пропитка углеродных каркасов.

ВВЕДЕНИЕ

В предшествующих работах [1, 2] выявлено положительное влияние модифицирования пека-связующего многостенными углеродными нанотрубками (УНТ) на увеличение прочности искусственного графита. В настоящей работе стояла задача исследования влияния модификации пеков на уплотнение каркасов структуры 4Д-Л из стержней диаметром 1,17 мм на основе углеродных волокон при производстве углерод-углеродных композиционных материалов (УУКМ). Для этой цели были изготовлены заготовки, которые пропитывали модифицированными пеками — среднетемпературным, а затем при достижении ими определенной пористости — высокотемпературным.

Технология производства УУКМ предусматривает сборку каркаса из углеродных стержней, последующее уплотнение каркаса углеродной матрицей из каменноугольных пеков (среднетемпературного, а затем высокотемпературного) при высоком давлении и температуре, превышающей температуру образования кокса из пека. Плотность исходных каркасов находится на уровне 0,5–0,6 г/см³, а максимальный уровень плотности композита по окончании технологического процесса превышает 1,9 г/см³. То есть большую часть массы композита составляет углеродная

матрица (кокс) из каменноугольных пеков, которая вносит существенный вклад в работоспособность УУКМ, обеспечивая связанность армирующих углеродных структур, стойкость к высокотемпературному окислительному газовому потоку и мощному термическому удару. В настоящее время в технологии производства УУКМ применяются традиционно каменноугольные пеки: среднетемпературный марки А по ГОСТ 10200 и высокотемпературный по ГОСТ 1038.

Одним из способов решения задачи по созданию жаростойких и жаропрочных УУКМ нового поколения с высокими показателями является использование каменноугольных пеков с улучшенными свойствами, в том числе пеков, модифицированных УНТ [4]. По результатам ранее проведенных работ с ЦНИИСМ в институте «НИИГрафит» были созданы опытные образцы модифицированных средне- и высокотемпературных пеков.

Цель настоящей работы — разработка и исследование опытно-промышленной технологии производства модифицированных пеков, наработка опытных образцов и их испытание в технологии уплотнения углеродных каркасов при создании многомерноармированного УУКМ. Для достижения этой цели были решены следующие задачи:

- разработка и исследование опытно-промышленной технологии производства модифицированных пеков;
- наработка и поставка опытной партии пеков для испытаний в процессе получения композиционного материала;



А. В. Насибулин
E-mail: nasibulinaalexander@gmail.com

– экспериментальная оценка эффективности использования модифицированных пеков в процессе получения композиционного материала плотностью более 1,94 г/см³.

ИССЛЕДОВАНИЕ ОПЫТНО-ПРОМЫШЛЕННОЙ ТЕХНОЛОГИИ ПРОИЗВОДСТВА МОДИФИЦИРОВАННЫХ ПЕКОВ

Установлено, что не только морфология, свойства и концентрация углеродных наноструктур, но и способ их введения в пек влияют на качество модифицирования [3]. Найдены условия модификации в электростатическом поле, позволяющие при небольших добавках в пек УНТ (0,3 мас. %) снизить выход летучих продуктов и повысить выход кокса из пека на 6,7 % (отн.) без существенного повышения вязкости пека, что важно для его применения при пропитке углеродных каркасов [2].

Для пропитки каркасов были использованы 4 пека: исходные среднетемпературный (с/т), каменноугольный пек марки А с показателями качества по ГОСТ 10200, высокотемпературный (в/т) по ГОСТ 1038 и эти же пеки, модифицированные углеродной наноструктурной добавкой (Таунит — 0,3 мас. %) в электростатическом поле. Для сравнения изменения свойств и эксплуатационных характеристик у пеков определяли температуру размягчения T_p по ГОСТ 9950, выход летучих веществ V по ГОСТ 9951, зольность A_c по ГОСТ 7846, содержание веществ, нерастворимых в толуоле ($\alpha_{фр}$, %), содержание веществ, нерастворимых в петролейном эфире ($\beta_{фр}$, %) и растворимых в петролейном эфире ($\gamma_{фр}$, %). Карбонизацию пеков в процессе термообработки изучали с помощью комплексного термического анализа при нагреве со скоростью 10 °С/мин до конечной температуры 800 °С в атмосфере гелия. Результаты исследования свойств пеков приведены в табл. 1.

Установлено снижение выхода летучих веществ из модифицированных пеков по сравнению с исходными. Температура размягчения пеков при их модификации практически не меняется, а зольность модифицированных пеков возрастает (0,37 против 0,3 %, 0,24 против 0,12 %). Установлено также, что модификация пеков влияет на их состав: у модифицированных пеков уве-

личивается содержание высокомолекулярных конденсированных структур, возрастает $\alpha_{фр}$, у среднетемпературного пека уменьшаются $\beta_{фр}$ и $\gamma_{фр}$. У модифицированного высокотемпературного пека $\gamma_{фр}$ меньше, чем у исходного, а $\beta_{фр}$ выше. По данным термического анализа у модифицированных пеков возрастает выход кокса при 800 °С по сравнению с исходными (на 3,7 % у пека с/т и на 1,7 % у пека в/т). Потери массы в интервале 360–480 °С у модифицированных пеков значительно ниже, чем у исходных (29,6 и 34,2 % у пека с/т, 17,6 и 23,3 % у пека в/т). Таким образом, установлено, что введение наноструктурных добавок в пеки способствует образованию в них более конденсированных структур с повышенной термостойкостью по сравнению с исходными пеками.

Для опробования модифицированных каменноугольных пеков в технологии изготовления объемно-армированных УУКМ была разработана опытно-промышленная технология модификации исходных пеков. Технология состоит из следующих основных стадий:

1. Дробление каменноугольного пека.
2. Размол каменноугольного пека до пылевой фракции и ее рассев.
3. Размол ассоциатов УНТ до пылевой фракции и их рассев.
4. Модификация каменноугольного пека пылевой фракцией УНТ в электростатическом поле в среде инертного газа.
5. Вакуумная заливка каркаса высокотемпературным пеком.
6. Заплавление модифицированного пека при температуре, равной удвоенной температуре размягчения пека.
7. Охлаждение расплава пека.
8. Анализ модифицированного пека.

Подготовку исходных пеков для модификации проводили дроблением-измельчением. Пеки предварительно измельчали на молотковой дробилке, затем просеивали через сито с размером ячейки 300 мкм. Мелкодисперсный материал с размером частиц менее 300 мкм модифицировали наноматериалом Таунит в электростатическом поле, затем пеки заплавляли. Свойства пеков опытных партий исследовали на представительных средних пробах, отобранных

Таблица 1. Свойства опытно-промышленных партий пека

Пек	T_p , °С	V , %	A_c , %	Компонентный анализ, %			Термический анализ			
				$\alpha_{фр}$	$\beta_{фр}$	$\gamma_{фр}$	потери массы, %			КО при 800 °С, %
							до 360 °С	при 360–480 °С	при 480–620 °С	
Пек с/т	69	62,5	0,30	27,0	21,5	51,5	18,0	34,2	5,5	40,2
Пек с/т + 0,3 % Таунита	69,5	60,3	0,37	27,8	21,1	51,1	18,9	29,6	5,4	43,9
Пек в/т	142	44,5	0,12	49,7	12,7	37,6	5,6	23,3	8,4	60,5
Пек в/т + 0,3 % Таунита	142	43,1	0,24	50,3	13,8	35,9	5,5	17,6	11,1	62,2

в соответствии с ГОСТ 5445. Для испытания в процессе пропитки каркасов УУКМ были изготовлены опытные партии модифицированных пеков в количестве до 50 кг.

ИСПОЛЬЗОВАНИЕ МОДИФИЦИРОВАННЫХ ПЕКОВ В ПРОЦЕССЕ ПОЛУЧЕНИЯ УУКМ

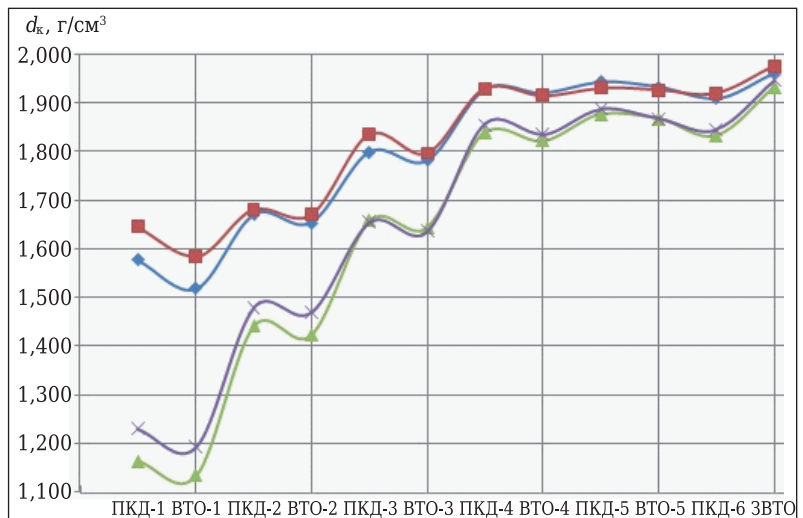
Для технологического опробования модифицированных пеков в процессе получения УУКМ плотностью не менее 1,94 г/см³ были изготовлены каркасы из углеродных стержней различной плотности, подвергшиеся пироуплотнению и предварительному уплотнению до плотности 1,2 г/см³ среднетемпературным пеком. Технология изготовления УУКМ состоит из следующих основных стадий:

1. Изготовление углеродных стержней.
2. Изготовление каркаса из углеродных стержней.
3. Пропитка каркасов среднетемпературным каменноугольным пеком.
4. Карбонизация заготовок. Стадии 3 и 4 повторяются 3–4 раза до достижения заданной плотности ($\rho \approx 1,0$ г/см³).
5. Вакуумная заливка (ВЗ) каркаса высокотемпературным пеком.
6. Пропитка и карбонизация под давлением (ПКД).
7. Высокотемпературная обработка заготовок (ВТО). Стадии 6 и 7 повторяются 3–4 раза до достижения заданной плотности ($\rho \approx 1,94$ г/см³).
8. Заключительная высокотемпературная обработка заготовок.
9. Механическая обработка заготовок.

Процесс ПКД проводили при следующих параметрах: $P_{\text{макс}}$ 10 МПа, $T_{\text{макс}}$ 750 °С. Процесс ВТО проводили до температуры 2170 °С. Кажущаяся плотность УУКМ является важнейшей характеристикой, обеспечивающей уровень физико-механических и теплофизических

свойств, а также работоспособность деталей из них. Минимальный допустимый уровень кажущейся плотности согласно техническим требованиям — не менее 1920 кг/м³. В технологическом процессе контроль уровня кажущейся плотности проводится по завершении каждой операции и служит основным показателем качества материала. Физико-механические и теплофизические характеристики материала определяются по достижении указанных предельных значений плотности. В табл. 2 и на рисунке представлена зависимость изменения плотности заготовки в процессе прохождения всех циклов. Приведены усредненные данные на основании исследования 12 образцов каркасов, изготовленных из исходного пека, модифицированного пека, исходного пека с дополнительным пироуплотнением исходных заготовок, модифицированного пека с дополнительным пироуплотнением исходных заготовок.

Изготовленные каркасы были пропитаны исходным и модифицированным пеком по двум технологическим режимам: стандартному и с дополнительным процессом пироуплотнения. Пироуплотнение проводили в соответствии с заданным технологическим режимом. В настоящее время на производстве используется как



Изменение плотности заготовок по переделам (обозначения см. в табл. 2)

Таблица 2. Изменение плотности заготовок d_k , г/см³, по переделам (см. рисунок)

Процесс	Исходный пек, пироуплотнение (◆)	Модифицированный пек, пироуплотнение (■)	Исходный пек, без пироуплотнения (▲)	Модифицированный пек, без пироуплотнения (×)
ПКД-1	1,576	1,645	1,163	1,230
ВТО-1	1,518	1,584	1,134	1,192
ПКД-2	1,670	1,681	1,441	1,478
ВТО-2	1,653	1,670	1,422	1,468
ПКД-3	1,798	1,835	1,658	1,654
ВТО-3	1,781	1,796	1,643	1,635
ПКД-4	1,927	1,928	1,838	1,854
ВТО-4	1,919	1,914	1,822	1,834
ПКД-5	1,942	1,929	1,876	1,887
ВТО-5	1,931	1,925	1,866	1,866
ПКД-6	1,909	1,919	1,833	1,844
ЗВТО	1,961	1,975	1,931	1,945

стандартная технология, так и с дополнительной стадией пироуплотнения. Поэтому необходимо было исследовать наномодифицированный пек в обеих технологиях.

Анализ полученных данных показывает, что предварительное уплотнение заготовок до $1,2 \text{ г/см}^3$ позволяет выйти на требуемые конечные значения плотности выше $1,92 \text{ г/см}^3$ уже после 4-го цикла ВЗ – ПКД – ВТО; образцы, изготовленные по технологии без пироуплотнения, выходят на такую же плотность только после 6-го цикла. Сравнение плотности заготовок на основе исходного и модифицированного пека показывает более высокий уровень плотности: $1,975$ и $1,945 \text{ г/см}^3$ — среднее для шести заготовок на основе модифицированного пека по сравнению с $1,961$ и $1,931 \text{ г/см}^3$ — средним для шести заготовок на основе исходного пека. Это связано с тем, что модифицированные пеки имеют пониженный выход летучих в интервале температур карбонизации и повышенный выход коксового остатка по сравнению с исходными пеками.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Изготовлены заготовки УУКМ с использованием исходного и модифицированного пека. Исследо-

вано изменение плотности заготовок в зависимости от стадий термообработки. Разработана опытно-промышленная технология получения модифицированного пека, включающая предварительное измельчение пека на молотковой дробилке с последующим рассевом через сито с размером ячейки 300 мкм ; модификацию смеси частиц пека с УНМ в электростатическом поле; заплавление и охлаждение полученной смеси.

Показано, что при изготовлении УУКМ плотность заготовок на основе модифицированного пека выше, чем у заготовок на основе исходного, что обусловлено повышенным выходом коксового остатка у модифицированных пеков по сравнению с исходными.

Проведена экспериментальная оценка возможности использования модифицированных пеков в процессе получения УУКМ плотностью не менее $1,94 \text{ г/см}^3$. Отмечено, что предварительное пироуплотнение заготовок до плотности $1,2 \text{ г/см}^3$ в сочетании с многократной пропиткой каменноугольными пеками позволяет выйти на плотность в соответствии с нормативными техническими требованиями уже после 4-го цикла ВЗ – ПКД – ВТО, тогда как образцы без пироуплотнения выходят на нормативную плотность только после 6-го цикла.

Библиографический список

1. Пат. 2394870 Российская Федерация, кл. С 10 С 3/10 Наноструктурированный каменноугольный пек и способ его получения / Бейлина Н. Ю., Липкина Н. В., Петров А. В., Рошина А. А., Стариченко Н. С. ; опубл. 20.07.10.
2. Насибулин, А. В. Исследование влияния способа введения наноструктурирующей добавки на свойства пековой матрицы / А. В. Насибулин, А. В. Петров, Н. Ю. Бейлина, Г. С. Догадин // Сборник тезисов докладов «Участие молодых ученых в фундаментальных, поисковых и прикладных исследованиях по созданию новых углеродных и наноуглеродных материалов». — 2013. — С. 32–34.


3. Насибулин, А. В. Исследование влияния способа введения наноструктурирующей добавки на свойства пековой матрицы / А. В. Насибулин, А. В. Петров, Н. Ю. Бейлина, Г. С. Догадин // Химия и химическая технология. — 2014. — Т. 57, № 5. — С. 25–28.

4. Ajayan, P. M. Nanocomposites Science and Technology / P. M. Ajayan, L. S. Schadler, P. Braun. — Weinheim : Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, 2003. ■

Получено 16.03.16

© А. В. Насибулин, Е. А. Антипов, Н. Ю. Бейлина, Г. С. Догадин, Н. А. Макаров, 2017 г.

НАУЧНО-ТЕХНИЧЕСКАЯ ИНФОРМАЦИЯ

	<h1 style="text-align: center;">9-я Европейская конференция металлургов</h1> <p style="text-align: center;">25–28 июня 2017 г. г. Лейпциг, Германия</p> <p style="text-align: right;">www.emc.gdmb.de</p>
---	---