

УДК 621.78

К.Е. Иванова

Пермский национальный исследовательский политехнический университет,
Пермь, Россия

Д.А. Соколов

ОАО «Уральский научно-исследовательский институт
композиционных материалов», Пермь, Россия

ИССЛЕДОВАНИЕ МЕТОДОВ СОХРАНЕНИЯ ФОРМЫ ДЕТАЛЕЙ ИЗ УГЛЕРОД-УГЛЕРОДНОГО КОМПОЗИЦИОННОГО МАТЕРИАЛА НА РЕЖИМАХ ТЕРМОХИМИЧЕСКОЙ ОБРАБОТКИ

Для предотвращения изменений геометрической формы детали при термохимической обработке (ТХО) применяют фиксирующую оснастку. Однако фиксирующая оснастка не решает на 100% данную проблему, так как она тоже подвержена геометрическим изменениям. В работе проведены исследования методов сохранения формы заготовки на режимах термохимической обработки: в свободном состоянии (без использования оснастки); в графитовой оснастке; в оснастке с вкладышем из материала «КАМА-УУКМ». Описаны результаты исследования изменения формы детали с использованием оснастки, а также без ее использования. При проведении режимов ТХО в рамках классического технологического процесса изготовления деталей из углерод-углеродного композиционного материала наблюдаются изменения геометрических размеров. Даже при применении фиксирующей оснастки изменениям подвержены линейные размеры, толщины, углы. При проведении экспериментальных исследований установлено, что минимальные геометрические отклонения заготовки были достигнуты в оснастке из материала «КАМА-УУКМ».

Ключевые слова: углерод-углерод, термохимическая обработка, карбонизация, графитация, пироуплотнение, полимеризация, графит, «КАМА-УУКМ», высокотемпературная обработка, оснастка, температурный коэффициент линейного расширения.

K.E. Ivanova

Perm National Research Polytechnic University, Perm, Russian Federation

D.A. Sokolov

JSC "Ural Scientific Research Institute of Composite Materials",
Perm, Russian Federation

RESEARCH OF PRESERVATION METHODS OF A PART FORM OF CARBON-CARBON COMPOSITE MATERIAL AT CONDITIONS OF THERMOCHEMICAL TREATMENT

To prevent the geometrical form changes of a part under thermochemical treatment (TCT) the fixing equipment is applied. However the fixing equipment does not solve this problem completely as it also is subjected to geometrical changes. The work considers methods of workpiece form preservation at next conditions of TCT: free state (without equipment use); graphite equipment; equipment with an insert from the "KAMA-UUKM" material. Results of research on change of part form with equipment use and also without its use are described. When carrying out the TCT within classical technological process of production of carbon-carbon composite parts the changes of the geometrical sizes are observed. Although fixing equipment is applied the linear sizes, thickness, corners are subject to changes. When carrying out experimental studies it was established that the minimum geometrical deviations of workpiece are reached in equipment of "KAMA-UUKM" material.

Keywords: carbon-carbon, thermochemical treatment, carbonization, graphitization, pyrocompaction, polymerization, graphite, "KAMA-UUKM", high-heat-treatment, equipment, temperature coefficient of linear expansion.

Введение

При рассмотрении различных технологий создания конструкций возникает проблема изменения формы заготовки на термохимических обработках в результате воздействия высоких температур одновременно с изменением химического состава материала.

По этой причине на сборку часто попадают детали, не соответствующие ожидаемой геометрии. Многие детали уходят в брак, что влечет неконтролируемые экономические потери и затягивание сроков поставки конструкций на предприятия-потребители. В результате окончательной обработки деталей с определенными геометрическими отклонениями происходит срезание несущих слоев каркаса, что приводит к потере их прочности, и такие детали бракуются.

Для предотвращения изменений геометрической формы деталей используют фиксирующую оснастку, но она не решает данную проблему на 100 %, так как также подвержена геометрическим изменениям при термохимической обработке.

Технология создания конструкций из углерод-углеродных композиционных материалов (УУКМ) возможна как с использованием фиксирующей оснастки, так и без ее использования. Неопровержимым преимуществом технологии создания конструкций из УУКМ без оснастки в том, что можно ожидать весьма заметного снижения износа режущего инструмента и времени, отводимого на механическую обработку и сборку конструкций.

ТХО представляет собой нагрев и выдержку металлических и неметаллических материалов при высоких температурах в химически активных средах (твердых, жидких, газообразных). В подавляющем большинстве случаев термохимическую обработку проводят с целью обогащения поверхностных слоев изделий определенными элементами. Их называют насыщающими элементами или компонентами насыщения. В результате термохимической обработки формируется диффузионный слой, т.е. изменяется химический состав, фазовый состав, структура и свойства поверхностных слоев. Изменение химического состава обуславливает изменения структуры и свойств диффузионного слоя [1].

Среди современных конструкционных материалов особое место занимают композиционные материалы с углеродной матрицей, армированной углеродными волокнами. В качестве связующих веществ в зависимости от целевого назначения материала применяют пеки, смолы, пироуглерод, а в качестве волокон-наполнителей – высокопрочные углеродные волокна-нити (непрерывные и рубленые), жгуты, ткани, маты. Выбор их зависит от назначения, способа переработки, конструктивных особенностей изделий и условий их эксплуатации [2].

Углерод-углеродные композиционные материалы (рис. 1) обладают высокой химической, эрозионной и радиационной стойкостью, а также наиболее высокой удельной прочностью и высокой термостойкостью среди высокотемпературных материалов. УУКМ наилучшим образом подходят для использования при высоких температурах или в случаях, когда требуется материал, обладающий термальной ударопрочностью и низким коэффициентом температурного расширения. Все это способствовало постоянно расширяющемуся применению их в различных областях промышленности, и в первую очередь в изделиях, работающих в экстремальных условиях [3].



Рис. 1. Углерод-углеродный композиционный материал

Вместе с тем внедрение этих новых композиционных материалов сдерживается не только их высокой стоимостью, но и отсутствием теоретических основ проектирования и технологии их изготовления. Кроме того, особенностью данных композитов является то, что материал и конструкция создаются одновременно в рамках единого технологического процесса [2].

Методика получения изделий из УУКМ

Производство изделий из УУКМ представляет собой сложный и, как правило, длительный процесс. Основной стадией этого процесса является насыщение (уплотнение) волокнистого каркаса углеродной матрицей. Именно на этой стадии формируются физико-механические и теплофизические свойства композиционного материала [4].

Для получения УУКМ используют нити, пряжу, маты, различные объемные структуры из углеродных волокон. Свойства УУКМ зависят от расположения (ориентации) волокнистых армирующих элементов. В связи с этим целесообразно классифицировать типы армирующих элементов в первую очередь по геометрическому принципу.

Технологический процесс изготовления заготовки из УУКМ включает в себя следующие переделы:

- 1) изготовление каркаса;
- 2) изготовление углепластиковой заготовки;
- 3) высокотемпературную обработку каркаса (ВТО).

Первой операцией технологического процесса изготовления деталей из УУКМ является изготовление каркаса. Изготовление каркаса производится в соответствии с конструкторской и технологической

документацией на изготовление каркаса. Эти документы регламентируют исходные данные, такие как тип ткани; параметры прошивки (длина стежка, тип шва, расстояние между строчками); параметры обметки; количество слоев ткани и схему их выкладки; нить, которой осуществляется прошивка; способ прошивки (на швейной машине либо вручную); направление нити основы ткани и т.п.

Шитье каркаса осуществляется на специальной оправке с послойным набиранием пакета из слоев и обметкой каждого слоя низко-модульной углеродной нитью. Набранный пакет обметывается по периметру и прошивается углеродной нитью вручную машинным швом.

После этого осуществляется операция изготовления углепластиковой заготовки, которая включает в себя несколько этапов:

- каркас пропитывается фенолформальдегидным связующим на основе жидкого бакелита путем погружения в пропиточную кювету и выдерживается около 30 мин;

- после пропитки каркас выкладывается на прутки для обтекания и просушивания в течение 100–120 ч при температуре $T = 18...35\text{ }^{\circ}\text{C}$.

Далее производится высокотемпературная обработка каркаса. Это необходимо для упорядочивания структуры углеродного волокна с целью устранения изменений геометрии заготовки в ходе дальнейших термохимических режимов. ВТО включает в себя такие процессы, как карбонизация и графитация.

В процессе карбонизации происходят более глубокие термические превращения полимера, содержание углерода доходит до 90–95 % [2].

Карбонизация – стадия технологического процесса получения углеродных материалов, при которой исходный углеродсодержащий материал подвергается обработке в инертной среде при температурах нагрева до $850\text{ }^{\circ}\text{C}$, в результате чего из материала удаляются продукты пиролиза и в нем остается углерод [5].

Графитация карбонизированного волокна осуществляется при очень высоких температурах (до $1800\text{ }^{\circ}\text{C}$) в инертной среде. На этой стадии в большей мере, чем при карбонизации, необходима тщательная очистка от следов кислорода, а также исключение возможности попадания кислорода воздуха в реакционное пространство [2].

Графитация – высокотемпературная обработка, начальная температура ее определяется конечной температурой карбонизации и составляет около $850\text{ }^{\circ}\text{C}$, конечная – около $1800\text{ }^{\circ}\text{C}$. В процессе графита-

ции происходит обогащение волокна углеродом до содержания его не менее 99 %. Графитированное волокно содержит кристаллическую и аморфную части углерода, благодаря чему волокно характеризуется высокими механическими свойствами и достаточной эластичностью [2].

Роль углеродной матрицы в армированном композите заключается в придании изделию необходимой формы и создании монолитного материала. Углеродная матрица объединяет в одно целое армирующие элементы в композите, что позволяет наилучшим образом воспринимать различные внешние нагрузки. В качестве исходных материалов для получения углеродной матрицы с применением процесса карбонизации используют органические смолы с высоким коксовым числом и пеки. При этом важно, чтобы исходные материалы имели высокое содержание ароматических углеводородов, высокую молекулярную массу и обладали развитыми поперечными химическими связями [2].

В настоящее время углеродную матрицу в УУКМ получают в основном двумя способами: жидкофазным и газофазным. Жидкофазный способ заключается в пропитке волокнистого каркаса жидким органическим связующим с последующей ее карбонизацией при термообработке. Газофазный – когда матричный углерод осаждается в порах нагретого каркаса в процессе фильтрации и пиролиза газообразных углеводородов. Перспективным считается комбинирование этих двух способов [6].

Во всех случаях избегают деформирования исходного каркаса, который до формирования углеродной матрицы не обладает конструкционной жесткостью. С учетом конкретных условий эксплуатации изделия на практике проводят сочетание различных технологических приемов с высокотемпературной обработкой в инертной среде или вакууме, что позволяет изменять структуру материала и регулировать объем пор. Предельная температура обработки всегда выше температуры эксплуатации получаемых изделий.

Авторами было изготовлено три одинаковых заготовки по данной технологии.

Методика проведения эксперимента

В настоящей работе проводилось исследование методов изменения формы заготовки как в свободном состоянии (без оснастки), так и в двух видах оснастки:

- 1) в графитовой оснастке;
- 2) в оснастке с вкладышем из материала «КАМА-УУКМ».

Достоинство графитовой оснастки в том, что она имеет низкую себестоимость, а оснастки из «КАМА-УУКМ» в том, что она имеет схожие характеристики с материалом.

Первая заготовка была исследована без использования фиксирующей оснастки на режимах ТХО. Термохимическая обработка включает в себя режимы полимеризации, карбонизации, ВТО и пироуплотнения.

Для проведения режима полимеризации каркас помещают в печь (рис. 2) в свободном состоянии. Нагрев происходит до температуры $T = 125\text{ }^{\circ}\text{C}$ в течение 2–2,5 ч. После режима полимеризации производится исследование плотности материала, открытой пористости, степени полимеризации, массовой доли связующего.



Рис. 2. Электропечь

Далее заготовка подвергается карбонизации. Карбонизация необходима для повышения содержания углерода в материале, происходящего под действием тепла, света, ионизирующих излучений, ферментов. При режиме карбонизации осуществляется ступенчатый нагрев до температуры $T = (850 \pm 10)\text{ }^{\circ}\text{C}$. После карбонизации проводятся исследования плотности и открытой пористости материала, определяется массовое содержание кокса.

Затем проводится ВТО карбонизированной заготовки. ВТО выполняется с целью стабилизации структуры кокса, увеличения открытой пористости за счет уплотнения кокса и открытия дополнительных

пор, а также с целью получения термостабильного материала каркаса при $T = 1800\text{ }^{\circ}\text{C}$.

Для окончательного формирования углеродной матрицы УУКМ производится пироуплотнение: осаждение пироуглерода из газовой фазы на каркас в результате разложения газообразных углеводородов. Нагрев осуществляется до температуры $T = 960\text{ }^{\circ}\text{C}$. После пироуплотнения производится определение плотности, пористости, массовой доли пироуглерода; контроль геометрических параметров заготовки, контроль внешнего вида на отсутствие сколов, расслоений, трещин и масляных пятен.

Вторая заготовка была исследована с использованием оснастки из графита. Графитовая оснастка (экраны, тигли и пр.) изготавливается в виде графитовых тиглей, садочных емкостей и столов, опор, лопаток, втулок графитовых, кожухов и прочих фасонных изделий [7].

Применение графита в технологической оснастке, используемой для различных высокотемпературных и термохимических процессов, сдерживается из-за создаваемого им примесного фона, загрязняющего производимую продукцию. Графитовую оснастку используют во избежание остаточных внутренних напряжений при конструировании и изготовлении деталей [7].

Физико-химические характеристики графита:

Кажущаяся плотность, г/см ³	1,60
Температурный коэффициент линейного расширения при 2000 °C, 10 ⁻⁶ /K	2,5
Открытая пористость, %, не менее	25

Процесс ТХО в данном исследовании проводился следующим образом: для осуществления режима полимеризации в каркас вкладывают графитовую оснастку (вкладыш) и данную заготовку укладывают в оправку, которая обеспечивает наружную геометрию детали (рис. 3). Вместе с оснасткой заготовку помещают в печь. Далее карбонизацию также осуществляют на специальной оправке из графита. Затем карбонизированная заготовка подвергается ВТО, и после производится пироуплотнение. Контролируем геометрические параметры заготовки.

Исследование заготовки в оснастке с вкладышем из «КАМА-УУКМ» проводилось следующим образом: для режима полимеризации в каркас вкладывают вкладыш из материала «КАМА-УУКМ», затем заготовку укладывают в оправку и закрепляют специальными крепежами

(рис. 4). Вместе с оснасткой данную заготовку помещают в печь. Режим карбонизации также осуществляют на оправке из «КАМА-УУКМ». Остальные режимы ВТО и пироуплотнение производятся тем же способом, что и для графитовой оснастки. Далее осуществляем контроль геометрических параметров заготовки.

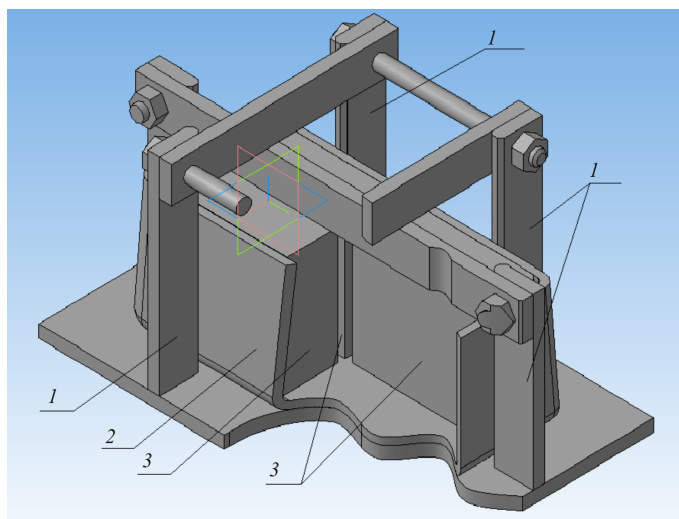


Рис. 3. Графитовая оснастка: 1 – оправка; 2 – каркас; 3 – графитовый вкладыш

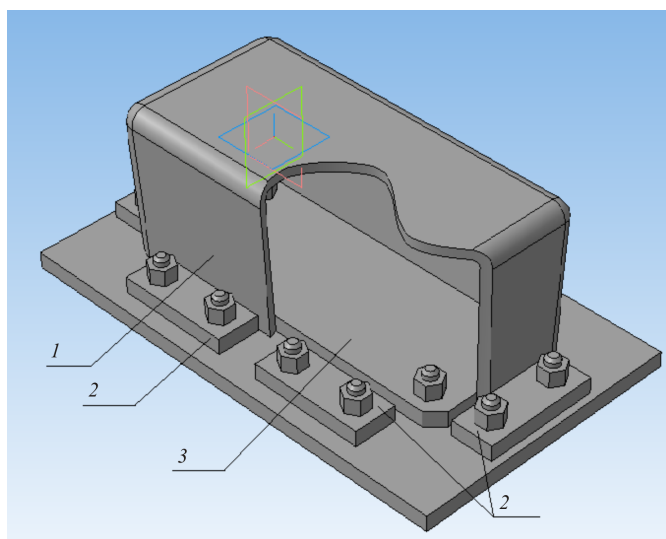


Рис. 4. Оснастка из «КАМА-УУКМ»: 1 – каркас; 2 – крепеж; 3 – вкладыш из «КАМА-УУКМ»

Оснастка из материала «КАМА-УУКМ» изготавливается по технологической документации предприятия-изготовителя. В качестве исходного материала и полуфабриката могут служить заготовки углепластикового передела и природный газ. Изготовление оснастки осуществлялось последовательным проведением операций карбонизации, ВТО и уплотнения пиролитическим углеродом из газовой фазы.

Физико-химические характеристики материала «КАМА-УУКМ»:

Кажущаяся плотность, г/см ³	1,45–1,53
Температурный коэффициент линейного расширения при 2000 °С, 10 ⁻⁶ /К	1,31
Открытая пористость, %, не менее	4,5

Контроль состояния заготовки на всех трех этапах исследования производился визуально. Контроль геометрических размеров производился измерительными инструментами, обеспечивающими получение показателей с точностью, которая позволяет выполнить требования конструкторской документации на проверяемую деталь.

Экспериментальные результаты и их обсуждение

При проведении режимов ТХО в рамках классического технологического процесса изготовления УУКМ без применения фиксирующей оснастки деталей наблюдаются изменения геометрических размеров. Даже при применении фиксирующей оснастки изменениям подвержены линейные размеры, толщины, углы.

При проведении режимов без использования оснастки наблюдаются значительные отклонения формы детали, изгиб, а также вогнутости по ранее плоским поверхностям, что неприемлемо на предприятии. Такие детали бракуются, что влечет большие экономические потери.

Испытания в графитовой оснастке показали, что происходит увеличение детали вследствие высокого значения коэффициента линейного термического расширения графита. Форма детали изменилась равномерно с сохранением заложенных углов, однако имеются замятия в местах касания детали оснастки.

Последнее испытание в оснастке из «КАМА-УУКМ» показало незначительное отклонение формы детали, имеется вогнутость на неподкрепленной поверхности стенки.

Статические данные по изменению контролируемых в данном исследовании размеров и углов заготовки представлены ниже.

Статические данные по изменению контролируемых размеров и углов заготовки:

Номинальный размер углепластиковой заготовки, мм (рис. 5)	250	120	10°
Номинальный размер заготовки без оснастки, мм	250,4	120,2	7°10'–10°5'
Номинальный размер заготовки в графитовой оснастке, мм	251,2	120,5	10°5'–10°15'
Номинальный размер заготовки в оснастке «КАМА-УУКМ», мм	250,3	120,3	9°50'–10°5'

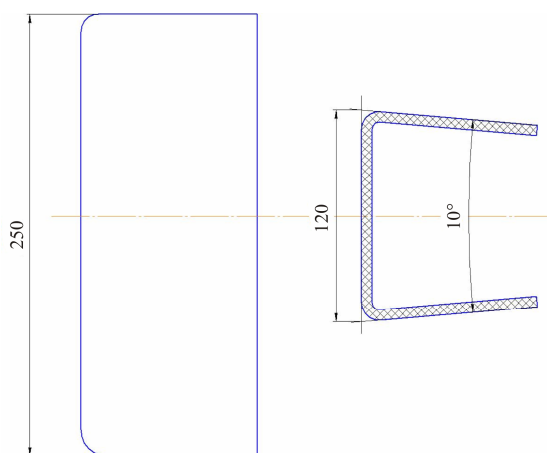


Рис. 5. Эскиз заготовки

При проведении экспериментальных исследований установлено, что минимальные геометрические отклонения заготовки были достигнуты в оснастке из материала «КАМА-УУКМ». Максимальные же геометрические отклонения мы наблюдаем при исследовании режимов без использования фиксирующей оснастки.

Заключение

Представлена технология создания заготовки из углерод-углеродного композиционного материала. Проведены исследования методов сохранения формы детали на режимах ТХО. Исследования изменений форм заготовки проводились в свободном состоянии (без использования оснастки), а также в графитовой оснастке и в оснастке с вкладышем из материала «КАМА-УУКМ». Описаны основные технологические операции изготовления деталей из УУКМ, а также режимы ТХО. В ходе исследования выявлено, что минимальные геометрические отклонения заготовки были достигнуты в оснастке из мате-

риала «КАМА-УУКМ», а максимальные геометрические отклонения наблюдаются при исследовании режимов ТХО в свободном состоянии.

Библиографический список

1. Лахтин Ю.М., Арзамасов Б.Н. Химико-термическая обработка металлов. – М.: Metallurgiya, 1985. – 424 с.
2. Технология и проектирование углерод-углеродных композитов и конструкций / Ю.В. Соколкин, А.М. Вотинов, А.А. Ташкинов, А.М. Постных, А.А. Чекалкин. – М.: Наука: Физматлит, 1996. – 240 с.
3. Костиков В.И., Варенков А.Н. Сверхвысокотемпературные композиционные материалы. – М.: Интернет Инжиниринг, 2003. – 560 с.
4. Колесников С.А., Костиков В.И., Васильев А.М. Уплотнение углеродных заготовок путем пиролиза газа в промышленных печах // Химия твердого топлива. – 1991. – № 6. – С. 114–122.
5. Щурик А.Г. Искусственные углеродные материалы. – Пермь, 2009. – 342 с.
6. Объемное уплотнение пористого материала углеродных заготовок в крупногабаритных прямоточных газовых реакторах / С.А. Колесников, В.И. Костиков, А.М. Васильев, В.Г. Топчиев // Химия твердого топлива – 1993. – № 1. – С. 57–65.
7. Конструкционные материалы на основе графита. Тематический отраслевой сборник трудов. – М.: Metallurgiya, 1996. – № 2. – 192 с.

References

1. Lakhtin Yu.M., Arzamasov B.N. Khimiko-termicheskaya obrabotka metallov [Chemical-thermal treatment of metals]. Moscow: Metallurgiya, 1985. 424 p.
2. Sokolkin Yu.V., Votinov A.M., Tashkinov A.A., Postnykh A.M., Chekalkin A.A. Tekhnologiya i proektirovanie uglerod-uglerodnykh kompozitov i konstruktsiy [Technology and design of carbon-carbon composites and constructions]. Moscow: Nauka, Fizmatlit, 1996. 240 p.
3. Kostikov V.I., Varenkov A.N. Sverkhvysokotemperaturnye kompozitsionnye materialy [Super-high-temperature composite materials]. Moscow: Internet Inzhiniring, 2003. 560 p.
4. Kolesnikov S.A., Kostikov V.I., Vasilev A.M. Uplotnenie uglerodnykh zagotovok putem piroliza gaza v promyshlennykh pechakh [Compac-

tion of carbon workpieces by gas pyrolysis in industrial furnaces]. *Khimiya tverdogo topliva*, 1991, no. 6, pp. 114-122.

5. Shchurik A.G. *Iskusstvennye uglerodnye materialy* [Artificial carbon materials]. Perm, 2009. 342 p.

6. Kolesnikov S.A., Kostikov V.I., Vasilev A.M., Topchiev V.G. *Obemnoe uplotnenie poristogo materiala uglerodnykh zagotovok v krupnogabaritnykh pryamotochnykh gazovykh reaktorakh* [Volume compaction of a porous material of carbon workpieces in large-size direct-flow gas reactors]. *Khimiya tverdogo topliva*, 1993, no. 1, pp. 57-65.

7. *Konstruktsionnye materialy na osnove grafit*a [Constructional materials on the basis of graphite]. Moscow: Metallurgiya, 1996, no. 2, 192 p.

Об авторах

Иванова Ксения Евгеньевна (Пермь, Россия) – магистрант кафедры «Механика композиционных материалов и конструкций» ФГБОУ ВПО ПНИПУ (614990, г. Пермь, Комсомольский пр., 29, e-mail: ksuxanesko@bk.ru).

Соколов Данила Александрович (Пермь, Россия) – инженер-технолог 2-й категории ОАО «Уральский научно-исследовательский институт композиционных материалов» (614000, г. Пермь, ул. Новозвягинская, 57, e-mail: dan.sokl@mail.ru).

About the authors

Kseniya E. Ivanova (Perm, Russian Federation) – Graduate Student, Department of Mechanics of Composite Materials and Constructions, Perm National Research Polytechnic University (29, Komsomolsky av., Perm, 614990, Russian Federation, e-mail: ksuxanesko@bk.ru).

Danila A. Sokolov (Perm, Russian Federation) – Production Engineer, JSC “Ural Research Institute of Composite Materials” (57, Novozvyaginskaya, Perm, 614000, Russian Federation, e-mail: dan.sokl@mail.ru).

Получено 15.07.2014