

СВОЙСТВА УГЛЕРОД-УГЛЕРОДНЫХ МАТЕРИАЛОВ НА ОСНОВЕ ТКАНЕВЫХ НАПОЛНИТЕЛЕЙ, ЛЕГИРОВАННЫХ КРЕМНИЕМ

В.А.Борковских, Н.Н.Борковских, В.П.Гнездилова,
В.Д.Карпенко, А.М.Шостак*

*ГЗ Углекомпозит, *Государственный технический университет,
г. Запорожье, Украина*

Исследовано влияние количества кремния, вводимого в УУКМ на основе тканевых препрегов, на их физико-механические свойства. Установлено селективное влияние типа тканевого наполнителя на различные прочностные характеристики. Внутреннее силицирование в количестве более 3 вес.%. приводит к снижению прочностных показателей.

В работе рассматриваются физические свойства слоистого углерод-углеродного композиционного материала (УУКМ), легированного кремнием, на примере промышленно выпускаемого материала марки УКПМ на основе графитированных вискозных тканей "Урал" Т-22 и ТГН-2МБ.

Образцы для исследования получали двумя путями: во-первых, внутренним силицированием, т.е. введением порошка кремния в препрег на основе указанных тканей и фенолформальдегидной смолы с последующим карбидообразованием [1] и, во-вторых, пропиткой из расплава кремния. Заготовки из необходимого количества слоев препрега получали прессованием в открытой прессформе. Их подвергали карбонизации до 1170 К, термообработке до 2130 К и уплотнению углеродом (пироуглеродом) из газовой фазы путем пиролиза метана при 1270 К. Условия пиролиза были предпочтительными для протекания процесса пиролиза метана внутри материала [2]. Силицирование из расплава осуществляли при температуре не более 1870 К. Причем расплав создавался непосредственно на образце. При этом принимались меры к недопущению растекания расплава кремния за пределы образца.

Из полученного таким образом материала УКПМ вырезались образцы для определения предела прочности на сжатие, изгиб, растяжение и сдвиг, среднетемпературного коэффициента термического расширения (СТКТР) [3]. После разрушения образца в процессе испытаний непосредственно на нем измерялась кажущаяся плотность согласно [4].

Стойкость к окислению исследовалась на воздухе при температурах 970 и 1070 К на образцах размерами 30×15×6 мм. Время экспозиции составило 1 ч. Количественные характеристики можно видеть на рис.1. При увеличении содержания кремния происходит некоторое увеличение окислительной стойкости. Окислительная деструкция материала УКПМ, не содержащего кремний, носит межслойный характер. Введение кремния приводит к тому, что окисление образца начинается с торцов и носит равномерный характер. Вероятнее всего, в образцах без кремния быстрее идет окисление кокса – полимерного связующего. Добавление кремния приводит к модификации кокса, повышению его стойкости к окислению и выравниванию скоростей окисления волокнистого наполнителя и кокса.

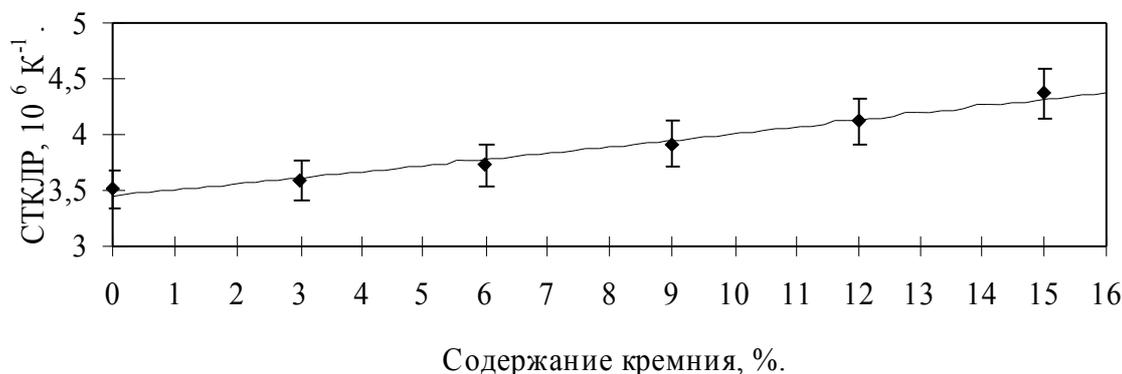


Рис.1. Зависимость среднетемпературного коэффициента термического расширения материала УКПМ от содержания кремния.

На рис.2 представлены данные о СТКТР в интервале температур 290...2070 К. Из него видно, что введение кремния в исследованном диапазоне концентраций практически не приводит к изменению СТКТР по сравнению с чистой углерод-углеродной

структурой. Согласно данным [1] при содержании кремния в исходной шихте до 20% сплошного карбид-кремниевый каркас не образуется. Таким образом, можно предположить, что в рассматриваемой работе не происходит существенного взаимодей-

ствия кремния с волокнистым углеродным наполнителем. Для образцов УКПМ, не содержащих кремний, получено, что предел прочности на изгиб, сжатие и сдвиг возрастает с увеличением плотности материала (рис.3, 4). Следует отметить, что уровень указанных прочностных свойств практически не зависит от вида наполнителя. При одинаковой плотности материала указанные свойства достигают равных значений для разных наполнителей. Условия получения образцов были подобраны таким образом, чтобы максимально устранить влияние всех возможных технологических параметров, кроме различного содержания пироуглерода. Поэтому можно предпо-

ложить, что увеличение их механических свойств связано именно с указанным фактором. Такое предположение согласуется с данными авторов [5], которые подвергали пироуплотнению графит МПГ-8. Более высокое относительное повышение механических свойств, полученное в настоящей работе, по сравнению с данными [5] можно объяснить большим содержанием пироуглерода в образцах УКПМ, которое связано с повышенной открытой пористостью карбонизованной заготовки УКПМ по сравнению с МПГ-8.

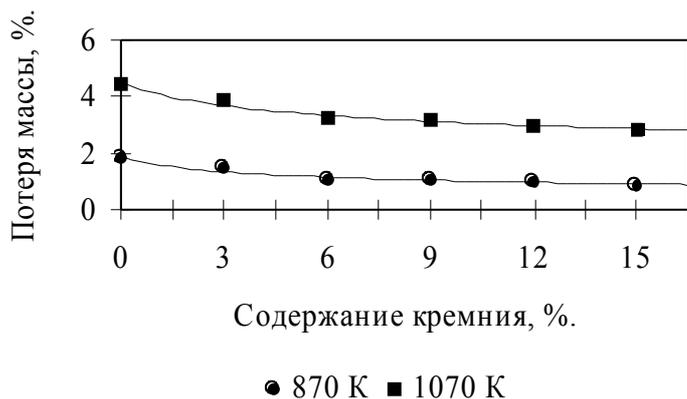


Рис.2. Влияние кремния на окислительную стойкость материала УКПМ при времени экспозиции 1 ч и температурах 970 и 1070 К

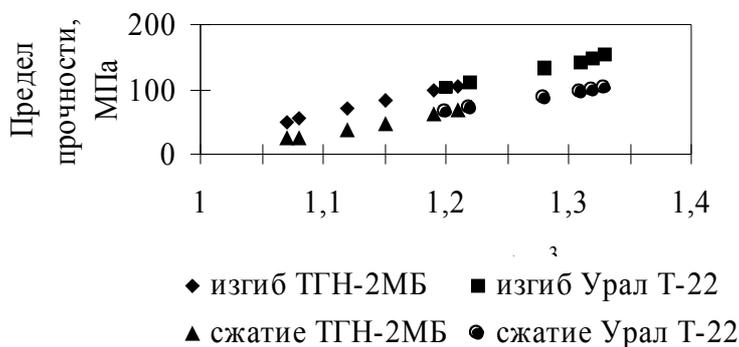


Рис.3. Зависимость пределов прочности на изгиб и сжатие от плотности материала УКПМ

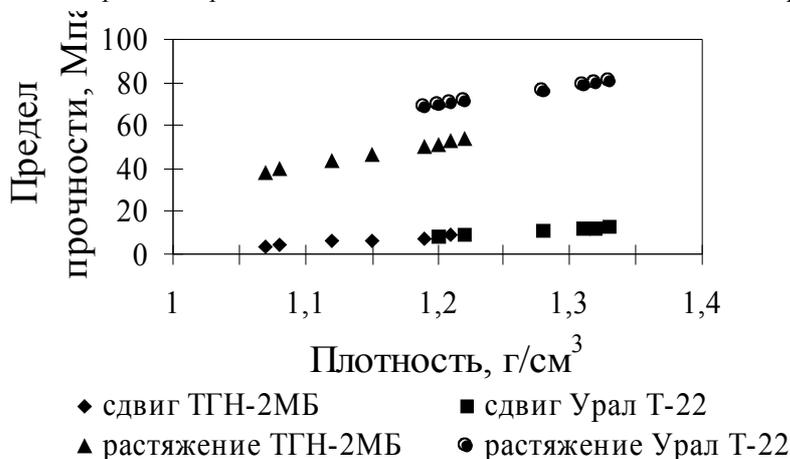


Рис.4. Зависимость пределов прочности на межслоевой сдвиг и растяжение от плотности материала УКПМ.

Из данных рис.4 видно, что предел прочности на растяжение значительно слабее зависит от плотно-

сти материала и в большей степени определяется свойствами наполнителя. Для образцов с одинаковой плотностью предел прочности на растяжение увеличивается практически в два раза при переходе с наполнителя ТГН-2МБ на "Урал" Т-22. Это достаточно хорошо коррелирует с изменением свойств исходных наполнителей (разрывная нагрузка для ТГН-2МБ в три раза меньше таковой для "Урала" Т-22). Количество предварительно введенного пироуглерода в образцы материала УКПМ оказывает сильное воздействие на результаты силицирования путем пропитки расплавленным кремнием. В целом все исследованные образцы можно разделить на две группы. В первой группе, где количество пироуглерода меньше некоторого критического значения, силицирование приводит к материалу с истинной плотностью более $2,3 \text{ г/см}^3$. Образцы этой группы характеризуются сильным короблением и трещинообразованием после силицирования. Силицирование второй группы образцов приводит к получению цельного материала, истинная плотность которого не превышает $1,9 \text{ г/см}^3$. Количество пироуглерода, предварительно введенное в образцы этой группы, можно охарактеризовать как превышающее критическое значение. Можно предположить, что величина критического значения содержания пироуглерода определяется структурными особенностями заготовки, подвергаемой пироуплотнению. При недостаточном количестве пироуглерода кремний начинает реагировать с наименее кристаллографически совершенным коксом смолы. Этот кокс имеет аморфную структуру и обладает высокой открытой и закрытой пористостью. В процессе карбидообразования образуется новая открытая пористость в результате вскрытия закрытой пористости. Это создает новые, наиболее реакционноспособные участки фазовых границ между чистым кремнием и углеродом. Для выбранных условий силицирования скорость реакции на таких участках больше, чем на участках, где

уже произошло формирование плотного слоя карбида кремния. Вследствие чего поры, по которым осуществляется подвод кремния, закрываются медленнее, чем происходит взаимодействие кремния со вновь открываемыми участками чистого углерода. В результате кремний более полно реагирует с углеродной заготовкой. При достаточном количестве пироуглерода столь драматического взаимодействия кремния и кокса смолы не происходит. Основной контакт между кремнием и углеродом приходится на пироуглерод. При таком взаимодействии образуется плотный слой карбида кремния, который обладает большим молярным объемом, чем исходный углерод. Это уменьшает размеры пор. Учитывая снижение открытой пористости углеродной заготовки, которое вызывает осаждение пироуглерода, можно предположить быстрое закрытие сквозной пористости и прекращение дальнейшего взаимодействия между углеродом и кремнием.

ЛИТЕРАТУРА

1. А.А.Хоменко, М.Я.Марголин Исследование состава, структуры и некоторых свойств углерод-карбидкремниевый материала // *Углеродные конструкционные материалы*. М., 1984, с. 22-27.
2. С.А.Колесников, В.И.Костиков, А.М.Васильев др. Уплотнение углеродных заготовок путем пиролиза газа в промышленных печах. // *Химия твердого топлива*. 1991, №6, с.114-122.
3. ТУ 48-4807-175-87. *Заготовки из углерод-углеродного материала "Граурис"*.
4. ОСТ-92-0903. *Материалы неметаллические, теплозащитного и конструкционного назначения. Методы определения технологических и физико-химических характеристик*.
5. Ю.С.Виргильев, Л.Л.Лышов, В.К.Печик Физические свойства мелкозернистого графита МПГ-8 // *Химия твердого топлива*. 1989, №4, с.126-130.