

ОСОБЕННОСТИ ИЗГОТОВЛЕНИЯ ПРЕПРЕГОВ НА ОСНОВЕ УГЛЕРОДНОЙ НИТИ С ПРОПИТКАМИ БАКЕЛИТОВОЙ СМОЛОЙ И КАМЕННОУГОЛЬНЫМ ПЕКМ

ИЛЬЮЩЕНКО А.Ф.¹, ПЕТЮШИК Е.Е.¹, ПРОХОРОВ О.А.²,
ДРОБЫШ А.А.³

¹ *Государственное научно-производственное объединение
порошковой металлургии, г. Минск, Беларусь*

² *Институт порошковой металлургии, г. Минск, Беларусь*

³ *Белорусский национальный технический университет, г. Минск, Беларусь*

Композиционные материалы, армированные углеродной нитью, применяются в качестве носителей катализаторов, подшипников скольжения, тормозных дисков, нагревателей, тепловых экранов, чехлов для термопар и других деталей высокотемпературной техники.

Процесс получения изделий на основе таких композитов включает следующие основные стадии: изготовление препрегов или преформ (предварительно сформованных пористых заготовок) методами послойной укладки, плетения, намотки; трехмерную сборку (при необходимости получения изделий сложной конфигурации); пропитку пористого каркаса матричным материалом; термическую обработку; механическую обработку для получения конечного изделия требуемых размеров, формы, точности исполнения. В зависимости от назначения пропитка может осуществляться полимерными материалами, расплавами металлов, или, в случае изготовления углерод-углеродных композитов, материалами, формирующими в процессе пиролиза в вакууме или защитной атмосфере углеродную матрицу (фенолформальдегидные, эпоксидные и фуруриловые смолы, пеки и т.д., характеризующиеся содержанием остаточного углерода на уровне 55–75 %) [1, 2].

Особенностью изготовления препрегов цилиндрической формы методом намотки углеродной нити является потребность в применении твердеющего связующего материала, обеспечивающего возможность перемещения заготовок на различных операциях без деформаций и разрушения. В качестве такого связующего хорошо зарекомендовал себя спиртовой раствор бакелита [3].

На предыдущих этапах исследования мы использовали связующие с относительно высоким содержанием бакелита (с весовым соотношением бакелит / этиловый спирт – 45/55). Была отмечена склонность бакелитовых связок формировать в образцах поры закрытого типа, снижая тем самым проницаемость композита, тогда как для получения конечного материала с высокими прочностными характеристиками требуются препреги с максимально возможной плотностью материала и большим объемом открытых пор для последующей пропитки целевыми компонентами.

Целью настоящей работы является, в первую очередь, исследование процессов формирования пористых препрегов, получаемых намоткой углеродной нити на цилиндрическую оправку с применением связующих относительно невысокой концентрации бакелита, оценка плотности и пористости получаемых образцов, возможности дальнейшего использования полученных образцов.

Исследовали образцы, полученные крестовой намоткой углеродной нити Урал Н-70 со связующими, содержащими от 2 до 7 % бакелита (таблица 1). После намотки образцы снимали с оправки без предварительной сушки. В ходе экспериментов установлено, что введение в состав связующего порошка графита способствовало повышению прочности заготовок, облегчало их съем с оправок без разрушения. Часть образцов состава №2 без добавок графита разрушилась в ходе экспериментов.

Отверждение связующего проводили на воздухе при температуре 200 °С в течение 1 часа. Затем часть образцов пропитывали расплавом высокотемпературного каменноугольного пека при нормальном давлении в течение 15 минут. Пиролиз связующего и матричного материала проводили в вакууме при температуре 1300 °С в течение 0,5 часа.

Для сравнения исследовали также образцы, полученные с применением бакелитовой связки, содержащей 45 % бакелита. В этом случае для пропитки использовали также бакелитовую смолу того же состава, что и связующее. Пропитке подвергали образцы после предварительного пиролиза связующего. Пропитку проводили в вакууме при комнатной температуре в течение 6 часов.

Проводили исследование характеристик образцов после отверждения связующего, пиролиза, а также пропитки с последующим пиролизом. Пикнометрическую плотность материалов ρ_m определяли гидростатическим взвешиванием образцов, пропитанных водой в вакууме в течение 6 часов; кажущуюся плотность ρ – гидростатическим взвешиванием парафинированных образ-

цов. Открытую пористость Π_0 вычисляли путем отношения объема материала к полному объему образца.

Таблица

Зависимость характеристик образцов от технологической схемы их изготовления

Состав связующего, вес.% (бакелит/этиловый спирт/графит)	Технологическая схема, массовая доля волокна η , %	ρ_m , г/см ³	ρ , г/см ³	Π_0 , %
№ 1: 2/90,5/7,5	отверждение (отв), $\eta = 95$ %	1,44	0,8	44
	отв. → пиролиз (пир.), $\eta = 96$ %	1,44	0,8	44
	отв. → пропитка пеком (пр. пек) → пир. $\eta = 59$ %	1,56	0,9	42
№ 2: 4/96/0	отв., $\eta = 96$ %	1,42	—	—
	отв. → пир., $\eta = 98$ %	1,42	0,8	42
	отв. → пр. пек. → пир., $\eta = 67$ %	1,55	0,9	41
№ 3: 3,5/89/7,5	отв., $\eta = 94$ %	1,33	0,8	38
	отв. → пир., $\eta = 95$ %	1,45	0,8	44
	отв. → пр. пек. → пир., $\eta = 57$ %	1,57	0,9	43
№ 4: 7/86/7	отв., $\eta = 92$ %	1,44	0,9	41
	отв. → пир., $\eta = 95$ %	1,44	0,8	42
	отв. → пр. пек. → пир., $\eta = 66$ %	1,52	1,0	37
№ 5: 45/55/0	отв., $\eta = 80$ %	1,33	1,0	26
	отв. → пир., $\eta = 84$ %	1,52	1,0	36
	отв. → пир. → пр. бакелитом → пир., $\eta = 77$ %	1,52	1,0	34
	отв. → пир. → пр. пек → пир., $\eta = 79$ %	1,52	1,0	32

При отжиге углеродной нити без связующего на воздухе при температуре 200 °С углеродное волокно теряет ~ 1,5 % массы. Это связано с удалением аппрета, нанесенного на поверхность нити при ее производстве. В результате последующего пиролиза в вакууме при температуре 1300 °С также наблюдали потерю массы. Таким образом, в результате полного цикла термообработки масса нити составила 97,4 % от первоначальной. Дальнейшая термическая обработка нити по указанным режимам как на воздухе, так и в вакууме не приводила к каким либо существенным изменениям ее

массы. Полагая, что в образце со связующим углеродная нить ведет себя подобным образом и зная исходную массу нити в образце, можно рассчитать массовую долю углеродного волокна η на каждой стадии обработки.

Отличительной особенностью композитов, армированных непрерывным углеродным волокном, является незначительная усадка образцов в процессе термической обработки. Это связано с тем, что несущий углеродный каркас обладает жесткостью формы, обусловленной изначально способом формирования тела намотки.

При пиролизе происходит термическое разложение связующего с переносом части материала (до 40 %) в газовую фазу и удалением из образца. При этом плотность пироуглерода, полученного разложением пека с плотностью $1,36 \text{ г/см}^3$, увеличивается и приближается к теоретической плотности $\sim 2 \text{ г/см}^3$, а пикнометрическая плотность пироуглерода, полученного из бакелита может даже несколько снижаться за счет наличия пор закрытого типа. В обоих случаях наблюдается повышение открытой пористости в образцах.

Само волокно также содержит поры. При плотности графита $\sim 2,1 \text{ г/см}^3$ пористость углеродного волокна составляет 31 – 33 %. Эти поры в состоянии поставки практически полностью закрыты аппретом, а при пиролизе связующего частично заполняются пироуглеродом. Поэтому точно рассчитать объемные доли компонентов и их плотности не представляется возможным.

В ходе пропитки расплавом пека наблюдали самопроизвольное деформирование образцов составов № 1 – 3, содержащих невысокое количество связующего. Искажения формы образцов составов № 4 и 5, содержащих свыше $\sim 7 \%$ бакелита не наблюдали (рис. 1).

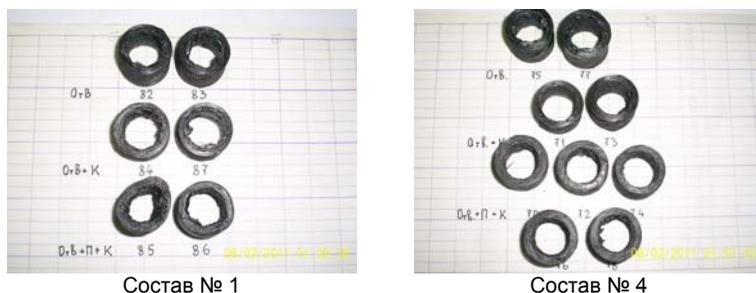


Рис. 1. Фотографии образцов, содержащих различное количество связующего: верхний ряд – после отверждения связующего; второй – после пиролиза; нижние – после пропитки пеком и пиролиза

С другой стороны, увеличение содержания бакелита в связке приводит к снижению пикнометрической плотности материала и общего объема пор, пригодного для последующего заполнения целевыми компонентами.

Таким образом, установлено, что применение в качестве связующего спиртового раствора содержащего ~7 % бакелита с добавкой графита позволяет получать пористые заготовки, пригодные для пропитки матричным материалом.

Литература:

1. Morgan, P. Carbon fibers and their composites / P. Morgan. –Taylor & Francis, 2005. – 1131 p.
2. Ильющенко, А.Ф. Краткий обзор современных методов получения углерод-углеродных композиционных материалов / А.Ф. Ильющенко, Е.Е. Петюшик, О.А. Прохоров, А.А. Дробыш // Сб. Порошковая металлургия (Минск).– 2010.– Вып. 33.–С.127-135.
3. Ильющенко, А.Ф. Получение препрегов на основе углеродного волокна и пиролизованных бакелитовых связок методом намотки / А.Ф. Ильющенко, и др. // Инженерия поверхностного слоя деталей машин: Материалы II междунар. научно-техн. конф. (Минск. 27-28 мая 2010 г.). – Минск: БНТУ, 2010. С. 29-31.

ВЗАИМОСВЯЗЬ СТРУКТУРНЫХ И ГИДРОДИНАМИЧЕСКИХ СВОЙСТВ ПОРИСТЫХ ВОЛОКНОВЫХ МАТЕРИАЛОВ ИЗ МЕДНЫХ ОТХОДОВ

**КАПЦЕВИЧ В.М., КУСИН Р.А., ЛИСАЙ Н.К., КОРНЕЕВА В.К.,
КРИВАЛЬЦЕВИЧ Д.И., ЗАКРЕВСКИЙ И.В.,
ЧУГАЕВ П.С., САМКЕВИЧ В.В.**

*Белорусский государственный аграрный технический
университет, г.Минск, Беларусь*

Пористые волокновые материалы (ПВМ) по сравнению с пористыми порошковыми материалами (ППМ) обладают рядом существенных преимуществ: большей пористостью, проницаемостью, прочностью, упругостью и пластичностью, более эффективной задерживающей и звукопоглощающей способностью и др. Однако, если технология изготовления ППМ успешно реализована у нас в республике, то технология получения ПВМ не изучена и не используется для изготовления фильтрующих материалов. Это связано с дороговизной и дефицитом исходного сырья - волокон. В настоящее время с интенсивным развитием металлургии и машиностроения в Республике Беларусь имеются