Влияние длительности хранения деталей из армированного пирографита на исходное напряженное состояние и сохранность свойств материала

А. К. Проценко, Г. Г. Зайцев, А. А. Конюшенков, В. А. Воронцов

Исследованы детали различных типоразмеров, изготовленные из армированного пирографита, представляющего собой трехслойный углерод – углеродный композиционный материал, получаемый осаждением пирографита из газовой фазы на армирующий каркас, сплетенный из углеродных нитей или жгутов. Анизотропия свойств материала, особенно пирографитовых покрытий обусловила наличие в деталях значительных остаточных напряжений, определяющих исходное напряженное состояние деталей, уровень которого оценивается величиной коэффициента безопасности, предельная величина которого, в соответствии с техническими условиями, не должна превышать значения ≤ 0,6. На основании экспериментально полученных эпюрах распределения остаточных напряжений по толщине стенки деталей показано, что в уплотненном каркасе действуют растягивающие напряжения, в пирографитовых покрытиях — сжимающие. При этом максимальные величины сжимающих остаточных напряжений соответствуют поверхностным (наиболее ориентированным) слоям пирографита. Оценка влияния сроков длительного хранения (от 16 до 24 лет) на изменение уровня напряженного состояния деталей с применением ускоренных климатических испытаний по рассчитанным режимам, показала, что коэффициент безопасности деталей каждого типоразмера, изменился незначительно, а имеющиеся незначительные отклонения обусловлены различными толщинами покрытий.

Ключевые слова: армированный пирографит, остаточные напряжения, длительное хранение, прочность.

Введение

Армированный пирографит используют в деталях, подвергающихся воздействию высоких температур, которые должны иметь высокую термостойкость.

Композиционный углерод-углеродный материал (армированный пирографит) представляет собой гетерогенную систему с непрерывно изменяющейся структурой (рис. 1).

Величина модуля упругости по толщине пирографитового покрытия изменяется от 6,8 до 14,0 ГПа, при этом его максимальное значение соответствует наружным наиболее ориентированным слоям пирографита (табл. 1).

Армированный пирографит получают по трехстадийному процессу, включающему изготовление

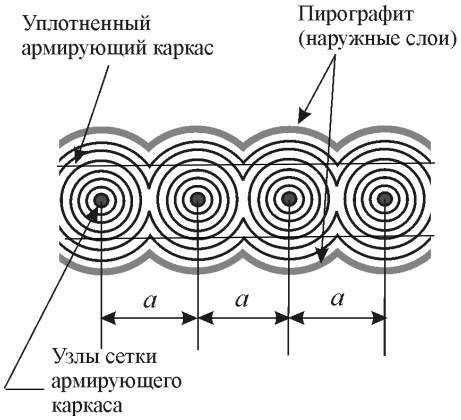

Рис. 1. Макроструктура армированного пирографита. *a* — размер ячейки каркаса (расстояние между узлами армирующего каркаса).

Таблица 1

Изменение величины модуля упругости по толщине внутреннего покрытия деталей в тангенциальном (окружном) направлении

Расстояние от наружного слоя пирографита, $S,\cdot 10^{-3}$ м	1,02	2,43	2,83	3,88	4,28	4,89	5,47	6,82
Модуль упругости, ГПа	14,0	13,4	13,8	10,2	7,1	7,8	6,9	6,8

Таблица 2

Механические свойства армированного пирографита, усредненные показатели армированного каркаса и пирографитового покрытия

№	Ннаименование материала	Сжатие	
		Предел прочности, МПа	Предельные деформации, %
1	Армированный пирографит		
	— в радиальном направлении	45,5	3,63
	— в направлении, параллельном плоскости осаждения пирографита	23,5	1,25
2	Уплотненный каркас в направлении, параллельном плоскости осаждения пирографита	25,0	1,61
3	Пирографитовое покрытие параллельно плоскости осаждения	27,5	0,32

Таблица 3

Механические свойства армированного пирографита, усредненные показатели армированного каркаса и пирографитового покрытия (в плоскости осаждения) при растяжении

№	Наименование материала	Растяжение		
		Предел прочности, МПа	Модуль упругости, ГПа	Предельные деформации, %
1	Армированный пирографит	6,3	8,0	0,1
2	Армированный каркас	9,5	4,9	0,32
3	Пирографиттовые покрытия	5,5	14,5	0,06

армирующего каркаса, сплетенного из углеродных жгутов в виде сетки, его предварительное упрочнение и осаждение пирографита до заданной толщины.

Исходя из этого, некорректно рассматривать армированный пирографит как трехслойный материал (уплотненный армирующий каркас, внутреннее и внешнее пирографитовые покрытия (рис. 1) с одинаковыми свойствами по толщине каждого слоя.

Цель данной работы — оценка работоспособности деталей в составе конструкций, эксплуатируемых при высоких температурах, после их длительного хранения.

Подобных работ по этому направлению в открытой печати не имеется.

Материалы и методы исследования

В качестве объекта для исследований использовали детали в виде тонкостенного усеченного конуса с различными радиусами кривизны (рис. 2).

Определены механические свойства армированного пирографита при испытании образцов, вырезанных из деталей, на испытательной машине Instron 1196 (Англия). Исследована зависимость исходного напряженного состояния деталей от длительности естественного хранения с использованием метода проведения ускоренных климатических испытаний (УКИ).

Результаты исследований

Исследования распределения прочности при сжатии по толщине стенки деталей (табл. 2) показали наличие анизотропии материала деталей в радиаль-

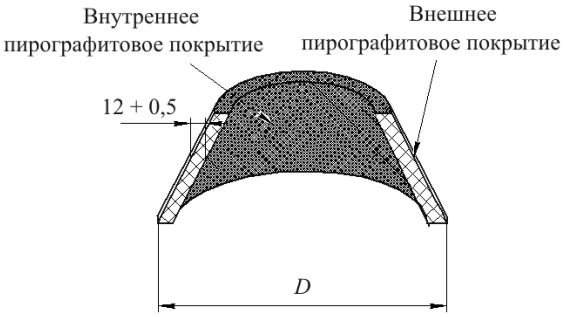

Рис. 2. Конфигурация деталей различного диаметра D при одинаковой толщине стенки (12 мм), изготовленных из армированного пирографита.

ном и окружном направлениях, а также более низкие значения прочности пирографитовых покрытий, по сравнению с плоскостным пирографитом (62,1 МПа), что определяется его разориентированной структурой с переменными осями анизотропии, а также низкой адгезионной межслоевой прочностью, вследствие образования крупно-конусной структуры, обусловленной качеством поверхности осаждения.

Результаты аналогичных исследований характера распределения прочности при растяжении по толщине стенки деталей приведены в табл. 3.

Величина предела прочности при растяжении армированного пирографита и его деформационные характеристики обусловлены, в основном, свойствами пирографитовых покрытий (их толщиной и предельными деформациями), при этом прочность пирографитовых покрытий (внутреннего и внешнего) и предельные деформации, также, как и при сжатии, существенно ниже по сравнению с плоскостным пирографитом (32 МПа и 0,14%, соответственно) и объясняются теми же причинами.

Известно, что деталь от детали одного типоразмера отличаются по расположению армирующего каркаса, по толщине внутреннего и внешнего покрытий, а также же по однородности толщины слоев пирографита как по контуру, так и по высоте. Проводимая механическая обработка в размер, в случае наличия эллипсности в детали, приводит также к разнотолщинности покрытий в различных зонах. В зависимости от соотношения этих факторов обуславливается и степень неоднородности свойств деталей.

Неоднородность свойств материала в пределах одной детали определяли по результатам испытаний образцов на сжатие, вырезанных в окружном (тангенциальном) направлении в трех поясах по её высоте (табл. 4).

Анализ данных, приведенных в табл. 4, показал, что средние значения прочности материала на сжатие для двух деталей значительно отличаются. Сравнение результатов испытаний по трем поясам деталей, проведенное по критерию Стьюдента, показало локально-неоднородное распределение прочности при сжатии по высоте каждой детали. Деталям из армированного пирографита, как и другим изделиям на его основе, свойственно наличие остаточных напряжений, образующихся в процессе их изготовления, величина которых определяется, в основном, степенью анизотропии основных свойств материала (особенно пирографитовых покрытий), толщинами внутреннего и наружного покрытий, переменным радиусом кривизны по высоте деталей, а также рядом других технологических факторов [1].

Таблица 4

Средние арифметические значения (X) и дисперсии (S^2) предела прочности при сжатии материала, полученные при испытании образцов, вырезанных из трех поясов по высоте детали со средним радиусом кривизны

№	Пояс по высоте детали	Показатели	Детали			
			1	2	3	4
1	Верхний	X	21,55	18,91	—	30,16
		S^2	6,86	7,85	—	22,75
2	Средний	X	20,43	21,78	19,35	27,73
		S^2	8,67	5,41	18,33	5,23
3	Нижний	X	22,82	21,51	17,92	36,92
		S^2	21,91	26,65	36,09	61,38

Разориентированная структура пирографитовых покрытий позволила резко снизить (более чем на два порядка) анизотропию их свойств и значительно уменьшить уровень остаточных напряжений в деталях.

Однако, их уровень в поверхностных слоях покрытий, представляющих собой пирографит, близкий по структуре к плоскостному, достаточно высок, что оказывает существенное влияние на работоспособность деталей.

Так как детали являются осесимметричными, то в поверхностных слоях пирографита имеет место двухосное напряженное состояние, обусловленное действием остаточных напряжений в тангенциальном и осевом направлениях. Наиболее опасны остаточные напряжения в тангенциальном (окружном), направлении, вызывающие, при достаточно больших величинах, расслоение покрытий из-за низкой адгезионной межслоевой связи в пирографите.

Уровень исходного напряженного состояния деталей, определяемый величиной остаточных напряжений, оценивается коэффициентом безопасности, допустимая величина которого, определенная по результатам исследования длительной прочности, по техническим условиям на материал, не должна превышать значения ≤ 0,6.

По техническим условиям коэффициент безопасности K определяли, методом нагружения деталей внешним механическим давлением до разрушения с измерением в зоне разрушения максимальных остаточных деформаций в тангенциальном направлении. В качестве датчиков деформации использовали тензорезисторы, предварительно наклеенные по периметру внутренней поверхности детали.

Величину коэффициента безопасности K рассчитывали по формуле

$$K = \frac{\varepsilon_{ост}}{\varepsilon_{ост} + \varepsilon_{догр}}, \quad (1)$$

где $\varepsilon_{ост}$ — максимальные сжимающие остаточные деформации в тангенциальном направлении, определенные в зоне разрушения детали (появление первой

трещины), $\varepsilon_{догр}$ — деформация, измеренная при разрушении детали.

Применение этого метода показало его высокую эффективность, учитывая возможность, при необходимости, определения несущей способности деталей.

В качестве испытательного оборудования был разработан специальный стенд, на котором внешнее механическое давление на наружную поверхность детали передавалось через разрезные вставки. Необходимое давление на втулки обеспечивалось натяжением металлической цепи или ленты с встроенным динамометром.

Однако, такая конструкция стенда не в полной мере обеспечивала равномерность нагружения детали, что могло приводить к погрешности при проведении измерений.

Вероятность изменения исходного напряженного состояния деталей и появления дефектов в виде расслоений, в результате воздействия различных климатических факторов при длительном хранении, обусловило необходимость проведения исследований по возможности дальнейшего продления гарантийных сроков эксплуатации деталей.

Для определения коэффициента безопасности использовали метод дефрагментации деталей [2], являющийся практически модификацией метода, предусмотренного техническими условиями, не требующий специального оборудования и обеспечивающий высокую точность и надежность определения величины остаточных деформаций.

Принцип метода заключается в освобождении фрагментов, расположенных по периметру внутреннего покрытия детали от действия остаточных напряжений.

По принятой методике определения остаточных деформаций предварительно по периметру внутренней стороны детали в окружном направлении наклеивали тензорезисторы, и далее последовательно проводили фрагментацию детали по образующей, вырезку фрагментов детали с наклеенными тензорезисторами и снятие слоев материала до толщины 0,5 – 1,0 мм.

На каждой стадии дефрагментации с помощью измерителя деформаций определяли величины остаточных деформаций. За расчетную величину остаточной деформации, измеренную после снятия слоев материала, принимали её максимальное значение, по показанию тензорезистора, расположенного на наиболее напряженном участке детали.

Величину коэффициента безопасности K определяли по формуле

$$K = \frac{\varepsilon_{ост}}{\varepsilon_{пред.ПГ}}, \qquad (2)$$

где $\varepsilon_{ост}$ — максимальная величина сжимающих остаточных деформаций в детали, измеренных в тангенциальном направлении, отн.ед., $\varepsilon_{пред.ПГ}$ — предельная деформация пирографитового покрытия при сжатии, отн.ед., соответствующая знаменателю ($\varepsilon_{ост} + \varepsilon_{дог}$) формулы (1).

Максимальную остаточную деформацию определяли по измеренной остаточной деформации на фрагменте, вырезанном из наиболее напряженного участка детали. Предельную деформацию пирографита определяли при испытании на сжатие образцов, вырезанных из внутреннего покрытия детали.

Для проведения испытаний тонкостенных образцов на сжатие с боковым поджатием использовали специально разработанное, с учетом особенностей образцов из пирографита, и изготовленное для этих целей приспособление к испытательной машине, аналогично по своим возможностям приведенному в ГОСТ 25.602-80 “Метод испытания на сжатие при нормальной, повышенной и пониженной температурах”.

В работе определяли неизменность (сохранность) основных механических свойств материала деталей после разных сроков их длительного хранения, путем испытания образцов, вырезанных из разных зон детали после определения остаточных напряжений.

Продление гарантийных сроков эксплуатации деталей до заданного проводили по результатам ускоренных климатических испытаний (УКИ) с учетом времени естественного хранения. Режим проведения УКИ соответствовал требованиям хранения, заданным техническим заданием.

Рассчитанный режим проведения УКИ включал в себя: тепловлажностное старение (стойкость материала к воздействию температуры и влажности), испытание на влагоустойчивость (устойчивость материала к повышенной влажности, равной 98 %) и испытание на циклическое изменение температуры.

Время ускоренного тепло-влажностного старения рассчитывали по формуле

$$\tau = H \cdot \exp\left(B\left(\frac{1}{T_Э} + \frac{1}{T_У}\right)\right) e \sum \frac{\varphi_i}{\varphi_y} \cdot \Delta\tau_i, \qquad (3)$$

где $T_Э$ — температура эксплуатации, заданная техническим заданием, принимается как наиболее неблагоприятная по воздействию на материал — 313 К; $T_У$ — температура проведения УКИ — 353 К; τ — продолжительность тепловлажностного старения; H — продолжительность времени хранения, годы; B — энергетический параметр, $B = E/R$; E = энергия активации армированного пирографита — 30300 кал/моль; R — газовая постоянная — 1,987 кал/моль, $\Delta\tau_i$ —

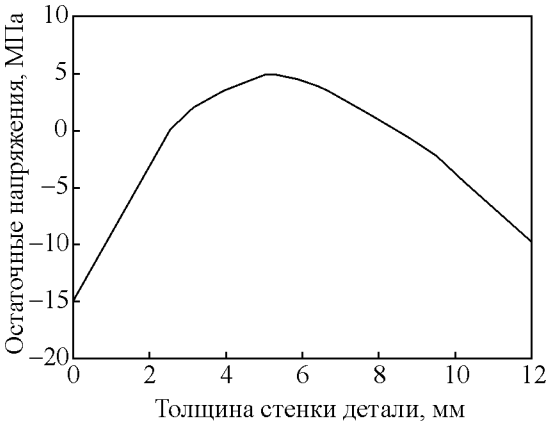

Рис. 2. Типичная эпюра распределения остаточных напряжений по толщине детали.

продолжительность существования за год интервала относительной влажности φ_i.

Проверку устойчивости материала деталей (влагоустойчивость) к повышенной влажности (98 %) проводили циклами. Каждый цикл включал в себя: повышение температуры от 25 до 40 °С в течение 3 ч, выдержку при 40 °С в течение 10 ч и снижение до 25 °С (комнатной) в течение 9 ч. Общее время испытаний рассчитывали по формуле

$$\tau = \Delta\tau N,$$

где $\Delta\tau$ — продолжительность цикла, ч; N — количество циклов.

Испытание деталей на циклическое изменение температуры проводили в диапазоне от –15 до 45 °С при влажности 90 %. Продолжительность выдержки деталей в таких условиях рассчитывается по формуле

$$\tau = H\Delta\tau,$$

где H — количество циклов; $\Delta\tau$ — продолжительность цикла с учетом нагрева и охлаждения, ч. Продолжительность выдержки составила 6 ч.

При этом испытания на тепловлажностное старение, влагоустойчивость и циклическое изменение температуры проводили последовательно.

Использованный в работе метод дефрагментации позволил экспериментально определить характер распределения остаточных напряжений по толщине стенки детали (рис. 2).

Как видно, внутреннее и внешнее покрытия находятся под действием сжимающих остаточных напряжений, армирующий каркас — растягивающих, при этом максимальные сжимающие остаточные напряжения соответствуют наиболее ориентированным поверхностным пирографитовым слоям покрытий. Полученные данные подтверждают результаты

Таблица 5

Зависимость величины коэффициента безопасности и основных механических характеристик армированного пирографита от длительности хранения деталей со средним радиусом кривизны

	Свойства	Сроки хранения, годы				
		16*	20	21	22	24
1	Коэффициент безопасности	0,48	0,55	0,56	0,55	0,51
2	Предел прочности при сжатии, МПа					
	— в тангенциальном направлении	23,0	26,3	25,0	21,6	27,2
	— в радиальном направлении	43,2	45,7	45,1	40,2	36,4
	— в продольном направлении	21,1	24,8	22,4	21,8	24,6
3	Предел прочности при растяжении в продольном направлении, МПа	6,3	6,1	5,9	5,1	4,6
4	Модуль упругости при растяжении, ГПа	13,7	6,1	5,9	6,7	3,0

* — после естественного хранения.

Таблица 6

Коэффициент безопасности K и свойства исследованных деталей из армированного пирографита после 24 лет хранения

№	Наименование показателя	Кривизна детали			Справочные данные
		Минимальная	Средняя	Максимальная	
1	Коэффициент безопасности	0,37	0,51	0,56	
2	Предел прочности при растяжении в осевом направлении, МПа	4,48 ± 0,68	4,57 ± 1,05	5,25 ± 0,72	6,1 (4,88 – 7,32)
3	Модуль упругости при растяжении, МПа	$(0,38 \pm 0,14)\cdot 10^4$	$(0,30 \pm 0,11)\cdot 10^4$	$(0,45 \pm 0,13)\cdot 10^4$	$0,62\cdot 10^4$ ($(0,50 - 0,74)\cdot 10^4$)
4	Предел прочности на сжатие, МПа в направлениях:				
	— тангенциальном	22,98 ± 2,73	27,19 ± 3,99	22,73 ± 5,12	19,5 (16,6 – 23,4)
	— радиальном	32,70± 5,96	36,74 ± 6,04	36,38 ± 5,27	40,2 (32,2 – 48,2)
	— осевом	24,59 ± 1,65	29,01 ± 3,46	24,87 ± 2,37	19,5 (15,6 – 23,0)

ранее проведенных работ по определению остаточных напряжений с применением других методов.

Предварительные результаты испытаний деталей со средним радиусом кривизны после различных сроков длительного хранения (включая УКИ), приведенные в табл. 5, показали, что величина коэффициента безопасности *K* близка к допустимой, при этом показатели прочности и модуля упругости при растяжении после хранения в течение 24 лет значительно уменьшились. Это обстоятельство вызвало необходимость проведения испытаний всех типоразмеров деталей с целью уточнения полученных ранее показателей.

Результаты проведенных испытаний всех типоразмеров (табл. 6) показали, что наибольшая величина коэффициента безопасности *K* (наиболее высокий уровень остаточных напряжений) соответствует деталям с наибольшей кривизной. Необходимо отметить, что величина *K* деталей одного типоразмера при продлении гарантийных сроков хранения от 20 до 24 лет практически не изменилась, а небольшие колебания связаны с различными толщинами внутреннего пирографитового слоя.

Испытанные детали имели толщину внутреннего покрытия от 5 до 5,5 мм, что обусловило наличие высокого уровня остаточных напряжений в деталях. С уменьшением толщины внутреннего покрытия можно ожидать снижения исходного напряженного состояния деталей. При дальнейших исследованиях по продлению гарантийных сроков хранения необходимо проведение испытаний деталей всех типоразмеров с наибольшими и наименьшими толщинами внутреннего покрытия.

Выводы

1. Трехслойная структура армированного пирографита определяет явно выраженное различие физико-механических свойств по толщине стенки деталей.

Особенности технологии, приводящие к образованию покрытий различной толщины у деталей одного типоразмера, также предопределяют неоднородность свойств армированного пирографита от детали к детали, а также в отдельной детали.

2. Анизотропия свойств армированного пирографита и, особенно, наружного и внутреннего пирографитовых покрытий приводит к образованию в деталях остаточных напряжений, величина которых определяет уровень исходного напряженного состояния деталей и зависит, в основном, от толщины пирографитовых слоев и радиуса кривизны деталей. При этом, наибольший уровень остаточных напряжений соответствует деталям с наибольшей кривизной поверхности.

3. Экспериментально полученные эпюры распределения остаточных напряжений по толщине стенки деталей показали, что уплотненный каркас находится в состоянии растяжения, наружное и внутреннее покрытия — в состоянии сжатия, при этом наибольшие напряжения приходятся на поверхностные, наиболее ориентированные, слои пирографита.

4. Проведены ускоренные климатические испытания по рассчитанным режимам, соответствующим требованиям технических условий, для оценки возможности продления сроков хранения деталей различных типоразмеров с 20 до 24 лет. Показано, что увеличение сроков длительного хранения не приводит к повышению уровня исходного напряженного состояния, оцениваемого коэффициентом безопасности, а его небольшие изменения обусловлены различными толщинами покрытий исследованных деталей.

Литература

1 Зайцев Г.Г., Барабанов В.Н., Ануфриев Ю.П., Люкшин Е.Н. Исследование остаточных напряжений в тонкостенных пиролитических покрытиях. Сборник трудов “Конструкционные материалы на основе углерода”, вып. 10, М.: Металлургия, 1975, с. 183 – 188.
2. Биргер И.А. Остаточные напряжения. М.: Машгиз, 1963, 232 с.

Reference

1. Zaytsev G.G., Barabanov V.N., Anufriev U.P., Lukshin E.N. *Issledovanie ostatochnyh napryazheniy v tonkostennyh pirolitic heskih pokrytijah* [Thin pirolytic coatings residual stresses study], Proc. The properties of structural materials based on carbon, iss.10, Moscow, Metallurgiya Publ., 1975, pp.183 – 188.
2. Byrger I.A. *Ostatochnye napryarheniya* [Residual stress], Moscow, Mashgiz Publ., 1963, 232 p.

Статья поступила в редакцию 18.05.2015 г.

Проценко Анатолий Константинович *— акционерное общество “Научно-исследовательский институт конструкционных материалов на основе графита “НИИграфит” (111524, г. Москва, ул. Электродная, д. 2), кандидат технических наук, заместитель директора, специалист в области технологии получения углеродных и композиционных материалов на основе углеродных волокнистых наполнителей.*

Зайцев Герман Григорьевич *— АО "НИИграфит" (111524, г. Москва, ул. Электродная, д. 2), ведущий научный сотрудник, специалист в области механики деформирования углеродных и композиционных материалов на основе углеродных волокнистых наполнителей. E-mail: gerzajcev@yandex.ru.*

Конюшенков Андрей Алексеевич *— АО "НИИграфит" (111524, г. Москва, ул. Электродная, д. 2), заместитель начальника испытательного центра, специалист в области механики деформирования углеродных и композиционных материалов на основе углеродных волокнистых наполнителей.*

Воронцов Владимир Алексеевич *— АО "НИИграфит" (111524, г. Москва, ул. Электродная, д. 2), начальник отдела, специалист в области технологии получения углеродных и композиционных материалов на основе углеродных волокнистых наполнителей.*

Effect of the storage time of elements made from reinforced pyrolitic graphite on the initial strained state of the material and stability of its properties

A. K. Protsenko, G. G. Zaytsev, A. A. Konyushenkov, V. A. Vorontsov

Research of components with different sizes made from reinforced pyrographite, which represents a three-layer carbon-carbon composite material obtained by pyrographite vapor-phase deposition on a reinforcement frame made from carbon fibers or tows, are given. Anisotropy of material properties, especially the pyrographite coatings led to significant residual stresses in components that determine the components initial stress state, the level of which is estimated by the "safety factor", which limit value shall not exceed the value of ≤ 0,6 in accordance with the specifications. Residual stresses in parts from reinforced pyrographite were characterized by defragmentation method. Residual strain at each defragmentation stage was measured by resistance strain gages, pre-pasted on the inner surface of the part. Based on the experimentally obtained diagrams of residual stress distribution through- thickness of a detail wall is shown that there are tensile stresses in the sealed frame and there are compressions in the pyrographite coatings. Also maximum values of compressive residual stresses correspond to surface (the most oriented) pyrographite layers. The impact assessment work results of long storage periods (from 16 to 24 years) on the change in the details stress state level with the use of accelerated climatic tests with calculated regimes, showed that the components "safety factor" of an each size has changed insignificantly, and existing minor modifications have taken place due to coatings different thicknesses.

Keywords*:* reinforced pyrographite, residual stress, prolonged storage, strength.

Protsenko Anatoly *— Joint Stock Company "State Research Institute of Constructional Materials Graphite" (NIIGRAFIT, 111524 Moscow, 2, Elektrodnaya st.), PhD (eng), expert in carbon and composite materials based on carbon fiber fillers production technology.*

Zaytsev Herman *— Joint Stock Company "State Research Institute of Constructional Materials Graphite" (NIIGRAFIT, 111524 Moscow, 2, Elektrodnaya st.), research fellow, expert in carbon and composite materials based on carbon fiber fillers deformation mechanics. E-mail: gerzajcev@yandex.ru.*

Konyushenkov Andrew *— Joint Stock Company "State Research Institute of Constructional Materials Graphite" (NIIGRAFIT, 111524 Moscow, 2, Elektrodnaya st.), deputy h ofead Test center, expert in carbon and composite materials based on carbon fiber fillers deformation mechanics.*

Vorontsov Vladimir *— Joint Stock Company "State Research Institute of Constructional Materials Graphite" (NIIGRAFIT, 111524 Moscow, 2, Elektrodnaya st.), head of department, expert in carbon and composite materials based on carbon fiber fillers production technology.*