

**Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение
высшего образования «Российский химико-технологический университет
имени Д.И. Менделеева»**

На правах рукописи



Лучкин Максим Сергеевич

**Углерод-углеродный композиционный материал на базе пековых
матриц с повышенными физико-механическими характеристиками**

2.6.12. Химическая технология топлива и высокоэнергетических веществ

ДИССЕРТАЦИЯ

на соискание ученой степени
кандидата технических наук

Научный руководитель:

Д.х.н., профессор,

Бухаркина Татьяна Владимировна

Москва - 2024

Оглавление

ВВЕДЕНИЕ.....	6
Глава 1. Литературный обзор	12
1.1 Общие сведения об углерод-углеродных композиционных материалах.....	12
1.2 Основные технологические стадии получения углерод-углеродных композиционных материалов	14
1.3 Применение фрикционных композиционных углеродных материалов в качестве тормозных дисков	17
1.4 Влияние режимов высокотемпературной термообработки на финишные свойства материалов.....	21
1.5 Влияние процессов пропитки пеком и карбонизации под давление на структуру и свойства углерод-углеродного материала на основе пековых матриц.....	24
1.6 Особенности формирования комбинированной матрицы углерод-углеродных материалов.....	26
1.7 Характеристики, применяемые для описания свойств углерод-углеродных материалов.	28
1.7.1 Предел прочности на сжатие	28
1.7.2 Предел прочности на изгиб.....	30
1.7.3 Твердость	30
1.7.4 Теплопроводность	31
1.8 Неразрушающие методы контроля композиционных материалов.....	32
1.9 Методы анализа структурных характеристик углеродных материалов.....	34

1.10 Выводы из обзора литературы.....	36
Глава 2. Методическая часть	39
2.1 Объекты исследований.....	39
2.2 Методы исследования	39
2.2.1 Определение пределов прочности на сжатие, на изгиб.....	39
2.2.2 Определение теплопроводности.....	41
2.2.3 Определение твердости.....	42
2.2.4 Изготовление микрошлифа	46
2.2.5 Сканирующая электронная микроскопия	46
2.2.6 Определение структурных характеристик материала методом рентгенофазового анализа.....	46
2.2.7 Определение характеристик материала методом спектроскопии комбинационного рассеяния.....	46
Глава 3. Исследование влияния температуры финишной высокотемпературной обработки на свойства углерод-углеродных материалов на базе пековых матриц	49
3.1 Определение зависимости теплопроводности от температуры финишной термообработки	49
3.2 Определение зависимости пределов прочности на изгиб, на сжатие от температуры финишной термообработки.....	51
3.3 Выводы о влиянии температуры финишной термообработки на свойства и структуру углерод-углеродных композиционных материалов.....	56
Глава 4. Исследование влияния других технологических переделов производства на свойства и структуру углерод-углеродных материалов на базе каркаса из углеродного волокна и пековой матрицы.....	58

4.1 Влияние режима процесса пропитки и карбонизации под давлением на свойства и структуру углерод-углеродных композиционных материалов.....	58
4.2 Выводы о влиянии режима пропитки и карбонизации под давлением на свойства и структуру углерод-углеродных композиционных материалов.....	63
4.3 Влияние режима процесса пиролитического уплотнения на свойства и структуру углерод-углеродных композиционных материалов.....	63
4.3.1 Механизм осаждения слоя пиролитического углерода на поверхности углеродного волокна	64
4.3.2 Особенности уплотнения пироуглеродом углерод-углеродного материала на пековых матрицах для создания комбинированной матрицы.....	74
4.4 Выводы о влиянии режима процесса пиролитического уплотнения на свойства и структуру углерод-углеродных композиционных материалов.....	81
Глава 5. Применение методов неразрушающего контроля для готовых изделий из углерод-углеродных материалов на базе каркаса из углеродного волокна и пековой матрицы.....	83
5.1 Применение твердости для оценки физико-механических свойств.....	83
5.2 Выводы по оценке применения твердости, как неразрушающего метода контроля	87
5.3 Применение спектроскопии комбинационного рассеяния для оценки свойств углерод-углеродных материалов на базе каркаса из углеродного волокна и пековой матрицы	89
5.4 Выводы по оценке применения рамановской спектроскопии, как неразрушающего метода контроля	92

ЗАКЛЮЧЕНИЕ.....	93
Список использованной литературы.....	95

ВВЕДЕНИЕ

Актуальность темы. Высокие темпы современного развития науки и техники неизбежно влекут за собой необходимость создания многофункциональных материалов с высоким уровнем свойств и эксплуатационных характеристик.

Одними из самых перспективных материалов, которые применяются практически во всех отраслях промышленности и различных областях техники, являются углерод-углеродные композиционные материалы (УУКМ). Существует возможность получать УУКМ с различными свойствами путем изменения технологических операций производства и их последовательности, а также использования различных видов сырья [1-5].

Применение УУКМ является экономически выгодным, поскольку изделия из данных материалов обладают высокими эксплуатационными характеристиками в широких диапазонах температур при относительно низкой плотности (1,7-2,1 г/см³) [6-8].

Существует возможность получать УУКМ с различными свойствами путем изменения технологических операций производства и их последовательности, а также использования различных видов сырья.

На сегодняшний день во всем мире широко распространено использование метода осаждения пиролитического углерода из газовой фазы для получения матрицы УУКМ. Технологический цикл производства данных материалов занимает довольно длительный период времени, требует промежуточной механической обработки для увеличения эффективности уплотнения каркаса во всем объеме в сравнении с материалами на пековых матрицах [9-10]. Опыт производства и применения УУКМ показывает, что использование пеков в качестве матрицы позволяет вариативно изменять и управлять свойствами композита [11-13].

В технологии производства УУКМ на базе пековых матриц применяются нескольких циклов уплотнения каркасов расплавленным пеком с последующей высокотемпературной обработкой в интервале температур 2000-2400°С, определяющей конечные свойства получаемых изделий. Следует отметить, что сведения о влиянии высокотемпературной обработки в указанном интервале температур на теплофизические и физико-механические свойства УУКМ на основе пековых матриц практически отсутствуют.

В этом ключе перспективным представляется изучение динамики изменения свойств и структуры УУКМ на пековых матрицах после прохождения технологических переделов производства. На основе полученных результатов необходимо сделать вывод о возможности обеспечения более высоких и стабильных физико-механических и теплофизических характеристик, чем в традиционно применяемых технологических режимах, и получить новый материал, обладающий свойствами необходимыми для применения в авиационных тормозах новых конструкций.

Степень разработанности темы исследования: основы современных представлений о технологии производства УУКМ на пековых матрицах были заложены в 1960-х г. Е.Ф. Чалых в своих работах выделил основные технологические этапы и оборудование, применяемые для производства материалов данного класса. А.С. Фиалков описал процессы производства УУКМ с точки зрения изменения структуры и химизма процессов. На базе АО «НИИГрафит» и ФГУП «ВИАМ» производилась разработка и внедрения новых УУКМ на основе пековых матриц для различных целей. В мировой практике лидирующие позиции в производстве новых УУКМ занимают США и Китай, активные исследования в данной области проводят специалисты из Индии. Комбинируя различные технологии производства и сырьевые материалы, различным фирмам из данных стран удалось получить широкий спектр материалов, различающихся своими свойствами и назначением [14-23].

Цель работы: получение УУКМ на базе пековых матриц и каркаса из углеродного волокна, характеризующегося более высокими и стабильными

физико-механическими и теплофизическими характеристиками, чем материал, полученный по традиционной технологии.

Задачи работы:

- 1) выделить основные технологические переделы производства УУКМ, оказывающие наибольшее влияние на их структуру и свойства;
- 2) провести оценку и предложить наиболее подходящие методы неразрушающего контроля для УУКМ на базе пековых матриц и армирующего каркаса из углеродного волокна;
- 3) установить технологические режимы процессов производства УУКМ на базе пековых матриц и армирующего каркаса из углеродного волокна, обеспечивающие их высокие и стабильные физико-механические и теплофизические характеристики;
- 4) оценить степень воздействия на структуру и свойства рассматриваемого материала дополнительных циклов уплотнения пиролизическим углеродом.

Объект исследования: композиционный углерод-углеродный материал на основе волокнистого каркаса и пековой матрицы.

Научная новизна:

- 1) установлено, что для рассматриваемого материала на базе каркаса из углеродного волокна и пековой матрицы основной вклад в формирование структуры определяется не взаимодействием кристаллитов волокна и мезофазы матрицы, а режимами технологических процессов: пропитка и карбонизация под давлением и последующая высокотемпературная обработка;
- 2) для рассматриваемого УУКМ на основе волокнистого каркаса и пековой матрицы выявлено и обосновано влияние вклада свойств границы раздела волокно-матрица на прочностные характеристики;
- 3) получена кинетическая модель скорости осаждения пироуглеродного слоя на поверхности углеродного волокна, адекватно описывающая изменение массы и толщины слоя в широком интервале варьирования продолжительности осаждения.

Теоретическая и практическая значимость работы состоит в следующем:

1) Разработан и запатентован режим пропитки и карбонизации под давлением, позволяющий получать матрицу материала с меньшим количеством микродефектов;

2) Обоснован выбор финишной температуры высокотемпературной обработки УУКМ на базе каркаса из углеродного волокна и пековой матрицы, позволяющий получать заготовки с повышенными прочностными характеристиками;

3) Предложена методика сквозного неразрушающего контроля изделия по косвенному определению прочностных характеристик материала посредством измерения его твердости;

4) Предложена методика контроля степени совершенствования структуры рассматриваемого УУКМ методом рамановской спектроскопии;

5) Расширена база сведений о связи свойств материала с технологическими условиями производства УУКМ, что дает возможность предсказывать структуру и физико-химические свойства материала.

Основные положения и выводы, представленные в диссертационной работе, могут использоваться как в учебном процессе обучающимися по специальности «Химическая технология природных энергоносителей и углеродных материалов», так и в качестве теоретической базы для организации производства материалов данного класса.

Методология и методы исследования:

1) определение плотности — согласно ГОСТ 2409-95 «Огнеупоры и пористости»;

2) испытания для определения прочности на сжатие проводили на машине для испытания конструкционных материалов УТС 110М – 50 согласно ГОСТ Р 57606-2017 на образцах второго типа. Определение прочности на изгиб проводили по ГОСТ Р 57749-2017 методом трехточечного изгиба.

3) теплофизические испытания производились методом сравнения при комнатной температуре в лабораторных условиях с использованием измерителя «ИТ-30М» в интервале величин теплопроводности от 2,5 до 150 Вт/(мЖ), согласно ГОСТ Р – 54254 – 2010.

4) измерения твердости проводили на приборе ТРТС-10, методом Роквелла, при нагрузке 60 кгс и шариком диаметром 5 мм (HR5/60) в соответствии со стандартом DIN 51917.

5) микроскопический анализ на сканирующем электронном микроскопе VEGA3 Tescan;

6) определение структурных характеристик (d_{002} , g , L_a , L_c) материала производилось на порошковом дифрактометре D8 Advance фирмы Bruker (Германия) с программным обеспечением TOPAS.

7) спектральное исследование проводили с помощью спектрометра комбинационного рассеяния – Enspecr R532 производства российской компании «Спектр-М» с длиной волны лазера 532 нм и максимальной мощностью лазера 50 мВт.

Положения, выносимые на защиту:

1. методика выбора температуры финишной высокотемпературной обработки для обеспечения более высоких и стабильных физико-механических характеристик;

2. применение рамановской спектроскопии, как метода фиксации отклонений в технологическом режиме производства УУКМ, в частности определение температуры финишной термообработки по структурным изменениям в материале;

3. режим пропитки и карбонизации под давлением заготовок УУКМ на базе каркаса из углеродного волокна и пековой матрицы;

4. кинетическая модель осаждения пироуглерода на поверхности углеродного волокна.

Достоверность результатов обеспечивается применением стандартных методов испытаний, апробированных методик исследования, а также современных методов анализа и обработки полученных результатов.

Апробация работы. Основные результаты работы представлены и обсуждены на XIX Всероссийской конференции-конкурсе студентов и аспирантов "Актуальные проблемы недропользования" (г. Санкт-Петербург, Россия, апрель 2021 г.), LIX Международной научно-практической конференции «EurasiaScience» (г. Москва, Россия, февраль 2024 г.), Международной научно-практической конференции «Молодежный форум: Актуальные вопросы современной науки» (г. Пенза, Россия, февраль 2024 г.), VI международной научно-практической конференции «Актуальные вопросы науки и образования» (г. Москва, Россия, март 2024 г.), XIII Международной научно-практической конференции «Студенческий научный форум 2024» (г. Пенза, Россия, июль 2024 г.), XX Международном конгрессе по химии и химической технологии (г. Москва, Россия, 2024 г.).

Публикации: По теме диссертации опубликовано 11 научных работ, в том числе 3 статьи в изданиях, индексируемых в международных базах. Результаты научного исследования подтверждены участием на научных мероприятиях всероссийского и международного уровня: опубликовано 6 работ в материалах всероссийских и международных конференций и симпозиумов. Получен 1 патент РФ.

Объем и структура диссертации. Диссертация состоит из введения, пяти глав, общих выводов и списка использованной литературы. Работа изложена на 103 страницах, содержит 43 рисунка, 6 таблиц, библиографию из 91 наименования и приложение.

Глава 1. ЛИТЕРАТУРНЫЙ ОБЗОР

1.1. Общие сведения об углерод-углеродных композиционных материалах

Широкое разнообразие свойств УУКМ определяются природой сырьевых материалов и технологическими процессами их переработки. На свойства углеродных материалов влияют многие факторы, в том числе размеры и конфигурация частиц сырьевых материалов, их молекулярная структура, структура пор, размер контактной поверхности и др. [3, 24-27].

Связующие вещества (пеки, смолы), которые после термообработки являются матрицей в углеродных композитах, характеризуются сложным дисперсным составом и различной степенью развитости структуры. Уже на стадии смешения наполнителя со связующим происходит образование новых связей в результате химических взаимодействий. После спекания образуются конденсированные структуры с различной микроструктурой [28-30].

УУКМ на основе углеродных волокон впервые были созданы в конце 50 — начале 60-х годов 20-го века. Вначале они изготавливались только на основе целлюлозных или полиакрилонитрильных волокон [31].

В общем случае технология получения УУКМ включает в себя подготовку сырья, последующее смешивание наполнителя и связующего и формование «зелёных» заготовок требуемых габаритов. Затем «зеленые» заготовки проходят стадии первичного обжига, несколько процессов уплотнения из газовой (пироуглерод) или жидкой фаз (каменноугольным пеком, смолами и т.д.) до требуемой плотности. После прохождения всех перечисленных стадий углеродные заготовки направляются на операцию заключительного обжига, после которого и формируются финишные свойства материала. Изменяя состав и дисперсность исходного сырья, применяя различные добавки, варьируя технологическими

операциями, их последовательностью и сочетаниями, конечной температурой обработки, можно получать углеродные материалы с разнообразными свойствами [32].

К числу специальных свойств УУКМ на основе волокнистого каркаса относят низкая пористость, низкий коэффициент термического расширения, сохранение стабильных структуры и свойств, а также размеров изделий при температурах до 1650°C и охлаждении, высокие удельные механические свойства, в том числе ударная вязкость при рабочих нагрузках. Перечисленные свойства превышают соответствующие показатели у других материалов, включая углеграфитовые, изготовленные по традиционным технологиям [33-35]. Это связано с уникально высокими значениями удельной прочности и модулем упругости углеродных волокон.

Специальные виды УУКМ, изготовленные на основе однонаправленных углеродных лент, расположенных между ткаными углеродными материалами, обладают прочностью в направлении осей углеродных волокон выше, чем у специальных сплавов.

Преимуществами УУКМ на основе волокнистого каркаса являются также возможность их применения до 3000°C (до 3600°C кратковременно) с относительно низким окислением при этих температурах (также применяются антиокислительные покрытия). Также данные материалы обладают способностью к поглощению большого количества тепловой энергии.

Благодаря своим уникальным свойствам УУКМ на основе волокнистого каркаса нашли применение во многих сферах: в качестве тормозных дисков в авиационных тормозах (примерно 63% общего объема производства), в крановом оборудовании, работающем в агрессивных средах, соплах ракетных двигателей и в конусах ракет для входа в плотные слои атмосферы, в защитных насадках крыльев космических челноков для обеспечения точной ориентации при входе в плотные слои атмосферы (примерно 25%), пресс-формах для горячего прессования, тиглях, для высокотемпературных нагревателей, в том числе для изостатов, работающих при 2800°C.

Наиболее серьезным ограничением в применении УУКМ является их высокая стоимость. Это связано с большим числом дорогостоящих технологических операций и уникальным оборудованием, применяемым в производстве данных материалов. Так же одним из факторов, ограничивающих использование УУКМ, является окисление данных материалов при температурах выше 400-500°C (при отсутствии ингибиторов окисления или защитных покрытий). Окисление резко замедляется, в частности, карбидом кремния с добавками и созданием покрытия, предохраняющего от диффузии разрушающих паров и газов вглубь материала [31, 36-37].

1.2. Основные технологические стадии получения углерод-углеродных композиционных материалов

В современной промышленной практике существует большое количество технологий получения УУКМ. Однако все дополнительно разработанные и принятые в производстве операции относятся к числу вспомогательных. Основные операции обязательны для всех видов изделий, в то время как вспомогательные операции могут применяться лишь для того или иного вида изделия [37].

Так для получения УУКМ применяется следующий перечень основных операций: составление производственной рецептуры, подготовка сырья, смешение и формование, обжиг, уплотнение, высокотемпературная термообработка, механическая обработка.

Составление производственной рецептуры включает подбор сырьевых материалов – наполнителей, связующих и добавок, определение гранулометрического состава порошкообразных материалов и выбор условий прессования и смешения для будущей заготовки. Для наполнителей и связующих определяется ряд параметров при входном контроле: зольность, влажность, выход летучих веществ и т.д. [37]. Данному этапу следует уделить особое внимание,

поскольку свойства полученного изделия напрямую зависят от свойств сырьевых материалов и условий получения.

Подготовка сырья включает в себя все технологические операции, необходимые для того, чтобы из сырья получить способный к переработке материал. Так для операций получения композиционных материалов пеки подвергаются дроблению и последующему рассеву для получения фракции определенного гранулометрического состава, волокно нарезается на отрезки определенной длины (для достижения всех необходимых параметров заготовки), или из него формируются стержни для получения 3-х мерного каркаса и т.д.

В результате процессов смешения и формования заготовка приобретает первоначальную форму, а также первичную структуру. После данных процессов частицы наполнителя или связующего должны иметь равную вероятность нахождения в любой части объема заготовки.

Первичный обжиг заготовок проводится при температуре около 1000°C. В результате данного процесса связующее переходит в кокс и образует единый «монолит» с наполнителем. Именно в процессе обжига происходит формирование первичной структуры композиционного материала. В результате обжига материалы приобретают устойчивость к механическим и атмосферным воздействиям, а также резко увеличивается их теплопроводность, электропроводность и термическая устойчивость. По сравнению с начальной толщиной, заготовка после обжига должна либо иметь такую же толщину, либо толщину меньшую (за счет усадки). Очень важно достичь высокой плотности после обжига, так как от нее идет прямая зависимость плотности после циклов пропиток.

Уплотнение заготовок материалов проводится пропиткой нефтяным или каменноугольным пеками, термореактивными фенольными (новолачными) смолами, фурфуроловым спиртом или их растворами. Для пропитки целесообразно применять вещества, которые дают при обжиге малую усадку и способны к адгезии к волокну [29,38-39]. После пропитки материал подвергается термообработке для карбонизации пропитывающего агента и открытия дополнительных пор, после

чего подвергается повторной пропитке. Этот процесс повторяется 3-5 раз и является наиболее эффективным.

Пропитка и карбонизация под давлением (ПКД) при температурах 500-650°C способствует увеличению выхода кокса из пека. Данный метод является модифицированной карбонизацией. При высоких температурах преодолеваются энергетические барьеры в углеродном материале, препятствующие перемещению многоядерных соединений, их присоединению и взаимной переориентации с большей степенью уплотнения. С увеличением давления выход кокса повышается (с 32% при давлении 0,1 МПа до 98% при 100 МПа) [40-41].

Уплотнение пиролитическим углеродом позволяет получить материалы с несколько повышенными плотностью, модулем упругости и предельной деформацией до разрушения. Это объясняется отсутствием усадки при пироуплотнении. В результате процесса пироуплотнения получаемый материал приобретает устойчивость к эрозии и воздействию агрессивных сред, непроницаемость для жидкостей и газов. Структура пироуглерода оказывает большое влияние на механические свойства и абляционную характеристику (унос массы) материала, которая зависит от равномерности покрытия пироуглеродом и его текстуры. Структура пироуглерода зависит от условий осаждения: содержания водорода в смеси, скорости фильтрации и давления реагента [42-46]. Процесс пиролитического уплотнения проводится в вакуумных печах при температуре порядка 900-1200°C.

При производстве УУКМ стадией, определяющей конечные свойства материала, является термообработка при температурах 2000-2400°C. При данных температурах осуществляются основные изменения в структуре и свойствах материала.

1.3. Применение фрикционных композиционных углеродных материалов в качестве тормозных дисков

К числу наиболее ответственных узлов самолетов относятся тормоза. Тормоза являются основным средством остановки самолета после его посадки. Наряду с этим тормоза выполняют еще ряд функций, связанных с наземными маневрами самолета. К их числу относятся: подтормаживание при рулениях перед взлетом и после посадки, удержание самолета на стоянке и удержание самолета на месте старта при запуске двигателей.

Основным условием эффективной работы тормозов является их способность погасить до полной остановки скорость, при которой начинается торможение самолета, в пределах посадочной полосы, для этого развить необходимое для этого замедление, которое, в свою очередь, обеспечивается соответствующей величиной тормозного момента (эту величину называют эксплуатационным тормозным моментом). Остановка самолета сопряжена с поглощением его кинетической энергии, зависящей от посадочных массы и скорости.

С учетом всех возможных маневров самолета на земле можно сформулировать следующие требования к тормозам:

1. Обеспечение необходимой энергоемкости;
2. Обеспечение необходимого эксплуатационного тормозного момента.

При этом они должны обеспечивать эффективное торможение в холодном и горячем состоянии на всем пробеге с момента приземления без ограничения начала торможения по скорости. Минимальное, среднее и максимальное значения тормозного момента в процессе торможения должны быть в определенном соотношении к расчетной величине.

3. Обеспечение необходимых стартового и стояночного моментов;
4. Обеспечение требуемого ресурса и надежности.

Среди разных конструкций авиационных тормозов наибольшее распространение на современных самолетах получили многодисковые тормоза,

схематически изображенные на рисунке 1. К числу основных узлов тормоза относятся корпус тормоза, блок расположенных по окружности цилиндров и пакет вращающихся и невращающихся дисков, являющихся как фрикционными элементами, так и теплопоглотителями. В приливах барабана колеса закреплены продольные стальные направляющие, в промежутки между которыми входят выступы (шипы) вращающихся дисков. Аналогичные направляющие или продольные пазы имеются на наружной поверхности корпуса тормоза. В них входят шипы невращающихся дисков.

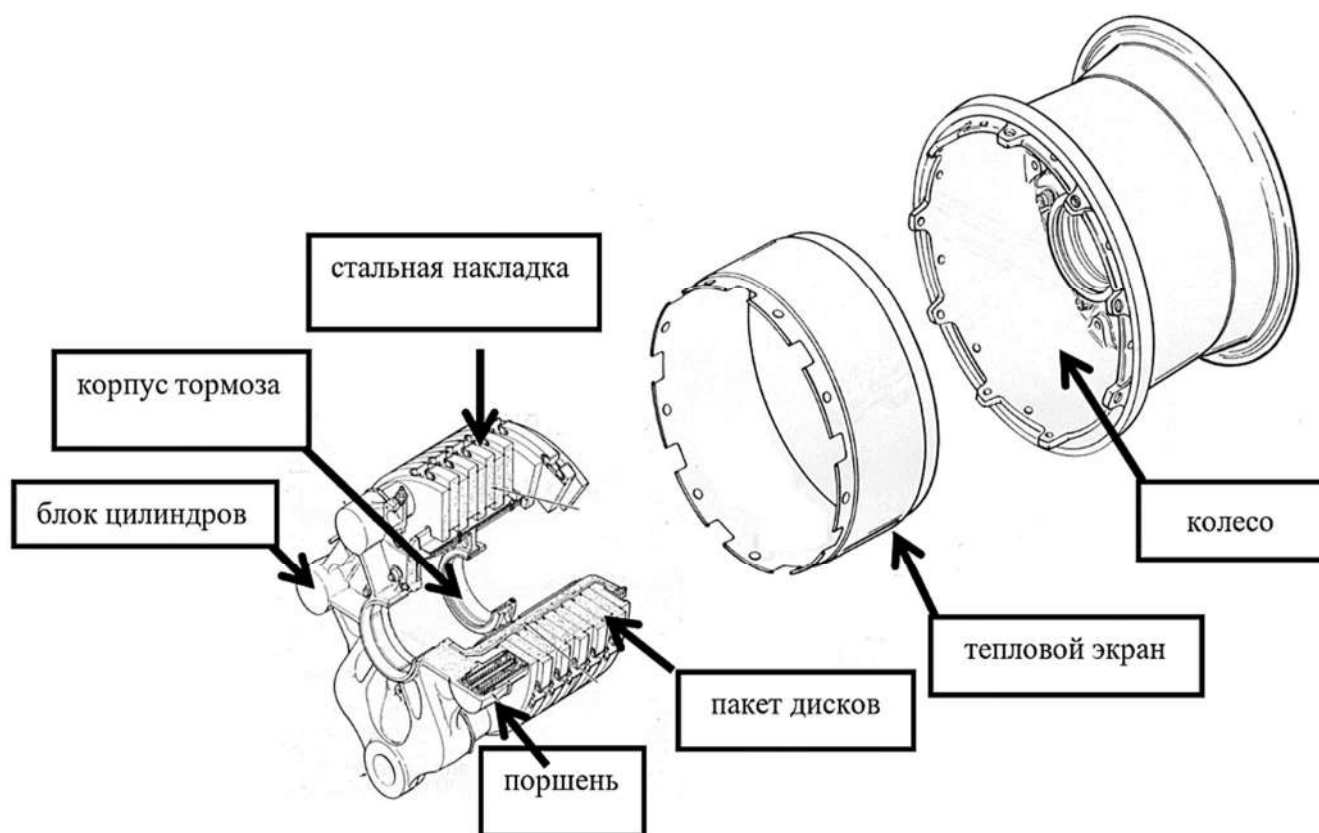


Рисунок 1 — Основные элементы конструкции дискового тормоза на основе углеродных дисков

При выполнении торможения происходит обжатие дискового пакета посредством системы поршней с гидравлическим приводом и свободно вращающиеся, и неподвижные диски приходят в соприкосновение друг с другом. В результате взаимного трения поверхностей дисков механическая энергия поступательного движения самолета преобразуется в тепловую, которая рассеивается. В момент включения тормоза под воздействием возникающего

тормозного момента в шиповом зацеплении начинают действовать окружные усилия, пропорциональные действующему значению тормозного момента, как результат взаимодействия элементов конструкции колеса с боковыми поверхностями пазов тормозного диска. В результате, на диски действуют нагрузки, изменяющиеся во времени, максимальные по величине в первые секунды после начала торможения [47].

К преимуществам дисковых тормозов относятся [48]:

1. большая энергоемкость;
2. большие тормозные моменты при сравнительно небольших размерах самого тормоза;
3. стабильность работы – практически линейная зависимость тормозного момента от прижимного усилия;
4. большая суммарная площадь поверхности трения, что позволяет уменьшить давление между поверхностями трения и таким образом повысить долговечность фрикционной пары;
5. осевые силы замкнуты внутри тормоза и не воспринимаются подшипниками колеса;
6. независимость тормозного момента от направления вращения колеса;
7. возможность применения фрикционных материалов с высокими теплопроводностью и теплоемкостью позволяет работать при высоких температурах нагрева без снижения фрикционных свойств.

Сочетая высокие прочностные характеристики с малым удельным весом, и обладая высокой теплоемкостью и термостойкостью, высокое значение коэффициента трения, при этом сохраняя стабильность эксплуатационных характеристик, фрикционные композиционные углеродные материалы (ФКУМ) успешно вытеснили из конструкций авиационных тормозов другие материалы (спеченные порошковые материалы — ФСПМ, фрикционные полимерные материалы—ФПМ) Сравнение свойств материалов данных классов приведены в таблице 1.

Таблица 1. Физико-механические характеристики различных классов фрикционных материалов

Показатель	Класс материалов		
	ФПМ	ФСПМ	ФКУМ
Плотность, г/см ³	1,6 – 2,3	5,0 – 6,0	1,6 – 1,9
Предел прочности при изгибе, МПа:	40 - 110	120 - 180	110 - 200
Модуль упругости при изгибе, ГПа	3,2 – 5,6		10 -20
Удельная теплоемкость, Дж/кг·К	900 - 1200	500	800 - 1300
Коэффициент теплопроводности, Вт/м·К	0,35 – 0,5	27 - 54	20 - 80
Коэффициент термического расширения, 10 ⁶ /К		11,0 – 14,0	0,5 – 8,0

Существует множество работ, посвященных применению ФКУМ в качестве авиационных тормозов [49-52].

Авторы работы [50] изучили, как изменяется коэффициент трения ФКУМ при работе на воздухе. Они отмечали, что падение коэффициента трения обусловлено низкими поверхностными силами, связанными с присутствием адсорбированных атомов. Так же авторы утверждают, что коэффициент трения растет с увеличением площади контакта поверхностей.

Авторы работы [51] установили, что применение углеродных тормозных дисков позволяет сэкономить 60 % массы по сравнению со сталью в тормозах Concorde. Так же авторы отметили, что для получения высоких характеристик углерод-углеродных тормозных дисков особое внимание следует уделить ориентации волокон с учетом механических напряжений и тепловых потоков.

В работе [52] обсуждались аспекты, связанные с конструкцией и эксплуатацией тормозов с углеродными фрикционными дисками. Автор акцентирует внимание на том, что ФКУМ обладают хорошим сопротивлением термическому удару, высокой теплопроводностью, и очень низким коэффициентом термического расширения, их теплоемкость в 2,5 раза больше, чем у стали.

Следует отметить, что на сегодняшний день во всем мире широко распространено использование пироуглерода в качестве матрицы ФКУМ и карбонизованного углеродного волокна в качестве каркаса. Согласно данной

технологии, собирается каркас из карбонизованного волокна, который устанавливается на графитовые нагреватели, зажатые между токоподводами, после чего происходит вакуумирование объема реакционной зоны. После вакуумирования подается природный газ. Нагрев осуществляют прямым пропусканием тока через нагреватель. Осаждение пироуглерода из газовой фазы в основном осуществляется при 900-1300°C и пониженном атмосферном давлении. Критерий качества получаемого материала—плотность, которая является функцией многих параметров [1]. Технологический цикл производства данных материалов занимает довольно длительный период времени, в сравнении с материалами на пековых матрицах.

В настоящий момент за рубежом ФКУМ применяют в тормозных системах следующих пассажирских и военных самолетов: F-14/15/16/18/22, «Boeing» – 747, 757, 767, 777, MD-80, MD90, «Airbus» A-310, A-330 и ряде других.

Одним из ведущих в России производителей изделий взлетно-посадочных устройств, гидроагрегатов и гидросистем современных самолетов и других летательных аппаратов всех типов является ПАО «АК «Рубин». Во многих отечественных самолетах в составе тормоза применяются углерод-углеродные диски из производимых на данном предприятии материалов. Преимуществами данных материалов являются их высокие эксплуатационные свойства, а также относительно короткий технологический цикл. ФКУМ производства ПАО АК «Рубин» прошли испытания на самолетах МИГ-29, ТУ-22, Руслан, ИЛ-96, АН-140, АН-70, МКК «Буран» и др.; успешно эксплуатируются на самолетах ТУ-154М, СУ-27, ТУ-160, «Мрия», С-80, ТУ-204, ТУ-214 [53].

1.4. Влияние режимов высокотемпературной термообработки на финишные свойства материалов

В процессе высокотемпературной термообработки происходит прогрессирующее уплотнение молекулярной структуры материала, связанное с

упорядочением атомов, приводящее как к выстраиванию атомных слоев относительно друг друга, так и к их сближению [37]. Генеральные схемы совершенствования структуры углеродных материалов приведены на рисунке 2. Согласно схеме Марша и Гриффитса («а») при первой стадии высокотемпературной обработки до температуры 1700°С происходит термическая деструкция атомов, находящихся по краям гексагональных решеток углеродных материалов и их связывание, и последующий рост. При 2000°С происходит совершенствование структуры материала: повышается степень двумерной упорядоченности, увеличивается число слоев в блоках [1]. Атомы, находящиеся между слоями - удаляются, и структура материала приближается к графитоподобной. При дальнейшей высокотемпературной обработке, что иллюстрируется на схеме Оберлина («б»), происходит устранение дефектов и переход к графитоподобной структуре.

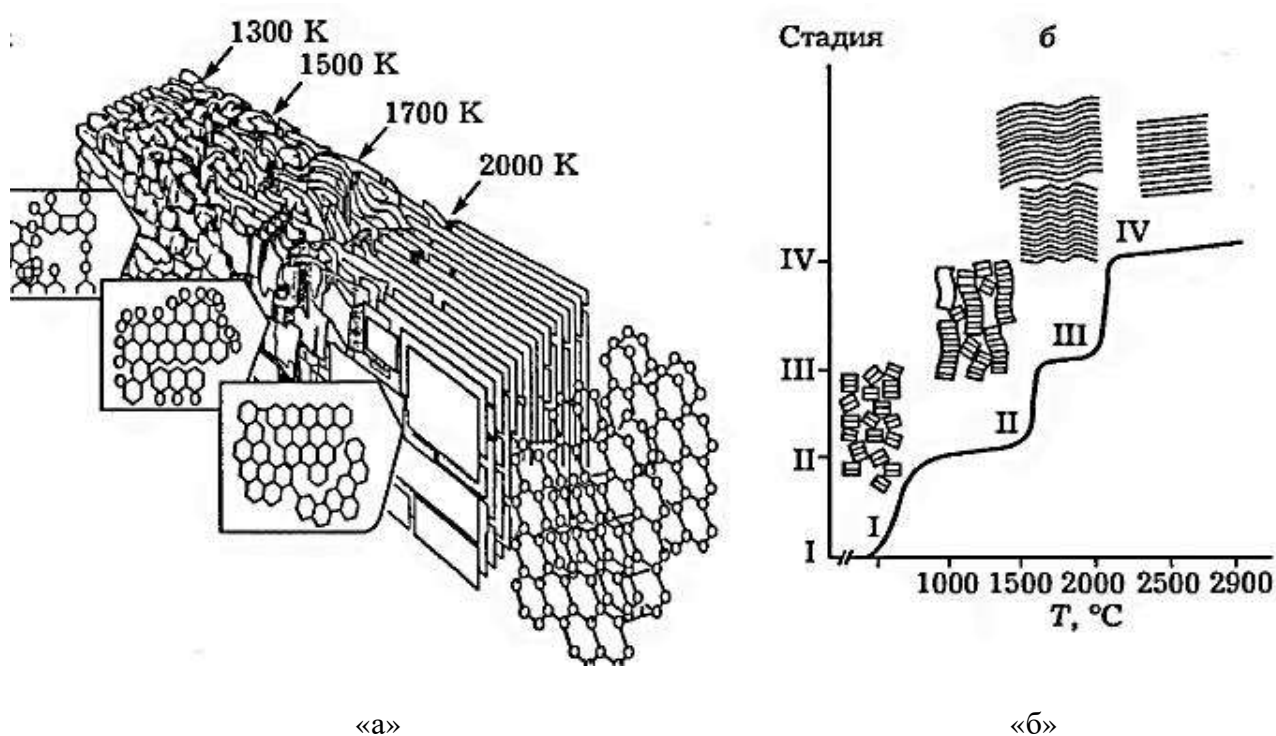


Рисунок 2 — Генеральные схемы совершенствования структуры углеродных материалов по Маршу и Гриффитсу (а), по Оберлину (б)

Автор работы [54] исследовал изменения структурных параметров и свойств в зависимости от температуры и времени нагрева: межплоскостное расстояние d_{002} , высота кристаллитов L_c , размер слоя L_a , показатель изотропности A , показатель

структуры Т. Межплоскостное расстояние при нагреве до 1000°C возрастает, но при температуре 1600°C, являющейся критической, происходит уменьшение межплоскостного расстояния — эффект релаксации внутренних напряжений. При последующем нагреве уменьшаются микротвердость и электросопротивление. Поэтому автор делает акцент, что градиент температуры в 200-300°C на этих этапах приводит к значительной неоднородности структуры и свойств углеродных материалов. Преобразование двумерной структуры с уменьшением межслоевого расстояния и ростом значений высоты кристаллитов L_c и размера слоя L_a происходят до температуры 2200°C, затем начинается процесс графитации с переходом к трехмерной структуре графита. По результатам исследований автор утверждает, что граничная область перед началом протекания процесса графитации для всех углеродных материалов соответствует межслоевому расстоянию $d_{002}=0,343-0,344$ нм, $L_c=6-7$ нм, $L_a=10$ нм.

В статье [55] автор приводит результаты исследований влияния высокотемпературной обработки на структуру и теплопроводность УУКМ на пироуглеродной матрице. Результаты показывают, что с увеличением температуры термообработки размер кристаллитов графита увеличивается, соответственно улучшается степень упорядоченности атомов, толщина ламинарного пиролитического углерода вокруг углеродных волокон увеличивается, кроме того, уменьшается количество межфазных трещин между волокном и матрицей, однако трещины между слоями матрицы расширяются. Самая высокая теплопроводность материала 443 Вт/м*К отмечена после термической обработки материала при 3000°C.

При проведении процессов финишной термообработки выше 1800°C сильно изменяются свойства углеродных материалов. Эти изменения происходят постепенно, но в некоторых интервалах температур они идут быстрее—это и является причиной наблюдаемой форме s-образных кривых изменения свойств от температуры [56].

Автор статьи [57] показал зависимость теплопроводности и абляции УУКМ от конечной температуры термообработки. Автор отмечает, что при увеличении

конечной температуры термообработки с 1800°C до 2450°C скорость абляции снижается на 0,15 мг/с и на 0,9 мкм/с. Повышенное сопротивление абляции является результатом роста теплопроводности от 282 до 508 Вт/м*К. Так же автор установил, что если углеродное волокно в составе композита направлено параллельно пламени горелки, то скорость абляции увеличивается на 0,26 мг/с и 1,28 мкм/с, за счет наличия микродефектов между волокном и матрицей.

В мировой практике производства УУКМ широко применяется финишная термообработка при 2000°C. Однако заключительная термообработка при данной температуре не позволяет достичь стабильности и воспроизводимости физико-механических и теплофизических свойств, поскольку процессы преобразования микроструктуры при данной температуре не завершены, так же невозможно нивелировать вклад инерции роста температуры при нагреве, а так же наличие температурного градиента по высоте загружаемых заготовок [1, 37, 58].

1.5 Влияние процессов пропитки пеком и карбонизации под давлением на структуру и свойства углерод-углеродного материала на основе пековых матриц

Следует уделять особое внимание формированию структуры материала после проведения пропитки и карбонизации под давлением (ПКД). Микродефекты, заложенные в материале после предыдущих переделов, можно устранить на этапе ПКД, и именно чем лучше будет структура материала после ПКД, тем совершеннее она станет после заключительной высокотемпературной обработки, что выражается высокими физико-механическими и трибологическими характеристиками материала.

При процессе ПКД обожжённая заготовка пропитывается под давлением связующим веществом, и одновременно происходит карбонизация связующего в порах. Данный метод является модифицированной карбонизацией. При высоких температурах преодолеваются энергетические барьеры в углеродном материале,

препятствующие перемещению многоядерных соединений, их присоединению и взаимной переориентации с большей степенью уплотнения. Приложенное давление на стадии карбонизации улучшает процесс образования кокса из связующего.

Пропитку и карбонизацию заготовок под давлением производят на гидравлическом прессе усилием не менее 1000 тс в аппаратах высокого давления, позволяющих производить операцию в заданном режиме.

Физико-химические превращения пека, происходящие во время проведения процесса ПКД, можно разделить на следующие стадии:

- 1 стадия (до 300-350°C) - пластификация пека. Пек переходит в жидкотекучее состояние и происходит десорбция влаги. При этом не наблюдается термохимического превращения пека [28].

- 2 стадия (350-500°C) - низкотемпературное жидкофазное превращение пека. В узком температурном интервале 400-500°C протекают основные превращения - деструкция-синтез, сопровождающиеся выделением большей части летучих продуктов и формирования коксового остатка [59]. Выделение газов (CH_4 , C_2H_6 , C_2H_4 , CO_2 , H_2S) начинается при 400°C и достигает максимума около 500°C, причем основная часть газовыделений приходится на метан. На данном этапе помимо температуры определяющую роль играет давление в системе. В процессе карбонизации при давлении 10 МПа выход кокса возрастает до 90 %, увеличение давления свыше 10 МПа не оказывает заметного влияния на выход коксового остатка. Установлено [55], что повышение скорости нагрева способствует образованию больших мозаичных единиц в микроструктуре, следовательно, пониженная скорость нагрева в данном интервале температур приводит к коллапсу данных больших мозаичных единиц и образованию анизотропной структуры. Наряду с этим в области 350-500°C наблюдается существенное увеличение содержания веществ, нерастворимых в толуоле. Показано, что с увеличением температуры размягчения каменноугольного пека растет содержание мезофазы и нерастворимых в толуоле веществ, а отношение С/Н увеличивается с 1,64 (исходный пек) до 1,82-2,06 (430°C).

· 3 стадия (от 500°C и выше) - образование углеродной матрицы и формирование структуры пекового кокса. В данном интервале температур пек теряет свою пластичность

Исходя из вышеизложенного, при проведении процесса ПКД для обеспечения высокой доли анизотропной структуры в матрице материала требуется производить замедленный нагрев в температурном интервале 400-500°C.

1.6 Особенности формирования комбинированной матрицы углерод-углеродных материалов

Как отмечалось ранее, во всем мире широко распространено использование метода CVI для получения матрицы УУКМ. Применение пироуглерода в качестве матрицы позволяет достичь высоких физико-механических характеристик целевого углеродного материала, а также делает его стойким к эрозии и воздействию агрессивных сред. Однако технологический цикл производства данных материалов занимает довольно длительный период времени, требует промежуточной механической обработки для увеличения эффективности уплотнения каркаса во всем объеме в сравнении с материалами на пековых матрицах. Поэтому часто применяют так называемый комбинированный или комплексный метод формирования углеродной матрицы, который сочетает в той или иной последовательности пропитку пекком с последующей карбонизацией и уплотнение (доуплотнение) пироуглеродом из газовой фазы. Таким образом, в состав УУКМ, полученного комплексным методом формирования углеродной матрицы, входит каркас из углеродных волокон, пековая матрица и внешний слой пироуглерода. Материал, полученный по данному методу, как правило, отличается высокой плотностью, прочностью и стойкостью к воздействию окислителей.

Пироуглеродная матрица отличается ярко выраженной анизотропией физико-механических свойств. Одним из способов управления характеристиками УУКМ является формирование пироуглеродной матрицы с заданной структурой, а

следовательно, и текстурой, классификация которой основана на понятии оптической анизотропии.

Уже долгое время предпринимаются попытки описать процесс образования пироуглерода, и за все время сложилась общая концепция данного процесса. Так авторы работы [60] рассматривают процесс образования пироуглерода, как кристаллизацию из газовой фазы, сопровождающуюся реакцией распада до углерода и водорода. Поэтому, как и всякий процесс роста твердой фазы, он должен в качестве элементарных стадий включать образование зародышей и их рост. Автор работы [61] показал, что скорость процесса при образовании первых слоев пироуглерода зависит от свойств поверхности, на которой образуется слой пироуглерода, а затем осаждение приобретает стационарный характер.

Закономерности образования пироуглерода на сажевых частицах описаны автором работы [62]. Об образовании пироуглерода или сажи судили по изменению цвета фильтра, установленного на выходе из проточного реактора, обогреваемого электропечью, при пропускании через него в течение 15 мин пропан-бутановой фракции или газа электрокрекинга (усреднённый состав газа электрокрекинга (% об.): $H_2 \approx 54\%$, $CH_4 \approx 6\%$, $C_2H_6 \approx 1\%$, $C_2H_4 \approx 7\%$, $C_3H_8 \approx 3\%$, $C_2H_2 \approx 27\%$, $C_4H_{10} \approx 2\%$). Автор отмечает, что в результате адсорбции и карбонизации высокомолекулярных соединений, образовавшихся при пиролизе данных углеводородов и адсорбированных на поверхности подложки, и формируются зародыши пироуглерода. Механизм образования пироуглерода автор представил как ряд последовательных стадий: образование в газовой фазе высокомолекулярных продуктов пиролиза; их адсорбция на активных центрах, которыми являются ненасыщенные углерод-углеродные связи подложки и функциональные группы; последующая карбонизация адсорбированных высокомолекулярных соединений.

Авторы работы [63] описали механизм осаждения пироуглерода методом E-CVI (electromagnetic-coupling chemical vapor infiltration) на пучке углеродного волокна. Проведенные исследования показали, что электроны на углеродных волокнах, и ускоренное движение радикалов с предпочтительной ориентацией, вызванное возникающим магнитным полем, снизили энергетический барьер для

процесса осаждения, что привело к низкой кажущейся энергии активации и высокой скорости осаждения пироуглерода на поверхности волокна. Также авторы отмечают, что кинетика и механизм осаждения пироуглерода могут существенно влиять на микроструктуру, свойства и эффективность изготовления композитов С/С.

При создании комбинированных матриц не всегда требуется толстый слой пироуглерода, поскольку процесс пропитки и карбонизации под давлением пеком позволяет быстрее достигнуть заданной плотности материала, а тонкий слой пироуглерода уже может обеспечить газонепроницаемость и стойкость к окислению [64- 68]. Для получения слоя пироуглерода требуемой толщины следует изучить кинетику роста пироуглерода на конкретной подложке.

1.7 Характеристики, применяемые для описания свойств углерод-углеродных материалов

Для описания свойств УУКМ на базе каркаса из углеродного волокна и пековой матрицы применяются следующие характеристики:

- Предел прочности на сжатие;
- Предел прочности на изгиб;
- Твердость;
- Теплопроводность.

1.7.1 Предел прочности на сжатие

Статические испытания на сжатие дают возможность определить следующие основные механические характеристики материалов:

- величины усилий (в Н) или напряжения (Н/м^2), которые испытывает образец при деформировании;

- величины абсолютных (в мм) или относительных (в %) упругих и пластических деформаций образца;

- величины полной (в Дж) и относительной (в Дж/м³) работы сопротивления образца при его деформировании

При сжатии силы, деформирующие образец, направлены вдоль его оси навстречу друг другу (рисунок 3). Внутренние силы упругости (напряжения) при сжатии распределяются по сечению равномерно, так как материал во всех точках поперечного сечения испытывает одинаковую деформацию.

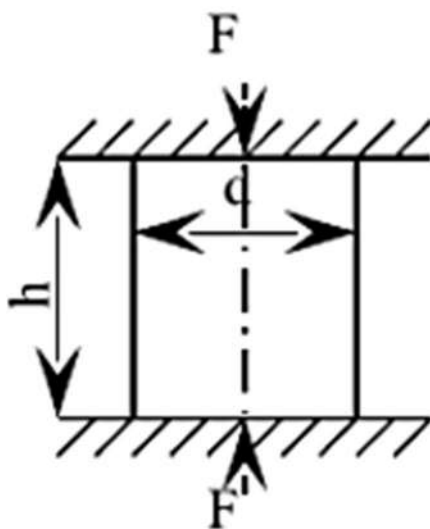


Рисунок 3 — Упрощенная схема испытаний на сжатие

Испытания на сжатие проводятся как на специальных машинах – прессах, так и на универсальных разрывных машинах с автоматической записью диаграммы сжатия в координатах «нагрузка – деформация». Результаты испытания на сжатие существенно зависят от формы и размеров образцов, а также от условий их проведения. Обычно испытаниям подвергаются цилиндрические или кубические образцы. На практике трудно добиться приложения сжимающих сил точно по оси образца. Вследствие этого образец может испытывать не только сжатие, но и продольный изгиб. Для уменьшения влияния продольного изгиба применяют образцы, высота которых не более, чем в три раза превышает поперечный размер — диаметр. Торцы образца во избежание перекоса должны быть строго перпендикулярны его оси.

1.7.2 Предел прочности на изгиб

Наиболее распространенной схемой испытания образцов на изгиб является схема нагружения, в которой испытываемый образец располагается на двух опорах, а сосредоточенная нагрузка прикладывается посередине расстояния между опорами. В этой схеме наибольшие напряжения в образце возникают на его противоположной по отношению к месту приложения нагрузки поверхности (посередине образца).

При испытаниях на изгиб проводят измерения прогиба образца при разрушении. Эти измерения обычно осуществляют с точностью до 0,1 мм. Важность таких измерений определяется тем, что разрушение образца изгибом обычно происходит при достижении им 70 - 85 % от полной деформации упругости. Поэтому результаты измерения прогиба можно использовать для определения модуля упругости материала.

1.7.3 Твердость

При измерении твердости материала определяется его сопротивление деформированию при вдавливании наконечника (индентора). В качестве инденторов используют закаленный стальной шарик, алмазный конус или пирамидку. Величина твердости характеризуется размерами отпечатка, получаемого на поверхности образца. Многочисленные экспериментальные и теоретические исследования позволили связать результаты испытаний на твердость с временным сопротивлением и пределом текучести.

Наиболее распространенным способом определения твердости материалов является метод Бринелля. Он заключается в вдавливании закаленного шарика в исследуемый материал с помощью заданной нагрузки, которая выдерживается в течение определенного времени. Число твердости по Бринеллю определяют путем

деления величины нагрузки (в системе СГС) на площадь сферического отпечатка (в мм^2).

Диаметр шарика и величина нагрузки выбираются в зависимости от вида материала, его ориентировочной твердости и толщины образца.

Другой методикой определения твердости является испытание материала по методу Роквелла. Твердость по этому методу определяют путем вдавливания стандартного алмазного наконечника в образец. К наконечнику последовательно прикладываются две нагрузки: предварительная P_0 и основная P_1 . Общая нагрузка равна их сумме $P = P_0 + P_1$. Твердость по Роквеллу обозначают латинскими буквами HR, к которым добавляют еще одну латинскую букву, определяющую условия проведения испытаний:

C - испытание проходило при нагрузке $P_1 = 140$ кгс (1372 Н);

A - испытание проходило при нагрузке $P_1 = 50$ кгс (490 Н);

B - испытание проходило при нагрузке $P_1 = 90$ кгс (883 Н).

Величина предварительной нагрузки всегда составляет 10 кгс (98 Н).

Твердость по Роквеллу выражают в единицах условной шкалы и вычисляют как линейную функцию разности глубин, на которые последовательно вдавливают индентор под действием предварительной и основной нагрузки. За единицу твердости принята величина, соответствующая осевому перемещению индентора на 0,002 м.

Определение твердости образца при вдавливании четырехгранной алмазной пирамиды с углом между противоположными гранями 136° называется методом Виккерса. Число твердости по Виккерсу определяют путем деления нагрузки в кгс на поверхность отпечатка, выраженную в мм^2 .

1.7.4 Теплопроводность

Явление теплопроводности в веществах представляет собой процесс распространения тепловой энергии при непосредственном Кулоновском

(электромагнитном) взаимодействии отдельных частиц тела, имеющих различные температуры (кинетические энергии). Теплопроводность обусловлена обменом энергией между микрочастицами вещества.

Аналитическая теория теплопроводности игнорирует молекулярное строение вещества и рассматривает вещество как сплошную среду. Такой подход правомерен, если размеры объектов исследования достаточно велики по сравнению с размерами молекул и расстоянием между ними.

Всякое физическое явление в общем случае сопровождается изменением в пространстве и времени существенных для данного явления физических величин. Процесс теплопроводности, как и другие виды теплообмена, может иметь место только при условии, что в различных точках тела (или системы тел) температура неодинакова. В общем случае процесс передачи тепла теплопроводностью в твёрдом теле сопровождается изменением температуры, как в пространстве, так и во времени.

1.8 Неразрушающие методы контроля композиционных материалов

Существуют различные методы контроля изделий, однако, большинство из них являются методами разрушающего контроля, то есть на проведение таких испытаний производство затрачивает часть готовой продукции вместо ее реализации. Исходя из экономического фактора, контроль проводится по небольшому числу готовых изделий и не может достоверно характеризовать всю партию. Разрушение изделий во время испытаний также является причиной невозможности контроля в течение всего технологического процесса.

Автор публикации [69] рассмотрел множество методов неразрушающего контроля композиционных материалов, среди которых: акустическая эмиссия, ультразвуковое исследование материала, инфракрасная томография, терагерцевое тестирование, шерография, а также рентгеновская и нейтронная визуализация.

Автор статьи [70] для обнаружения трещин, расслоений и других дефектов в УУКМ описал ультразвуковой инфракрасный метод неразрушающего контроля и схему применяемой установки. Согласно данному методу под воздействием вибраций в материале возникают специфические температурные сигналы, обусловленные рассеянием энергии механических колебаний на дефектах и превращением ее в тепловую энергию.

При помощи различных накладных вихретоковых преобразователей с ферритовыми и диэлектрическими сердечниками и схем, обеспечивающих измерение фазы и амплитуды вносимого напряжения, автор работы [71] описал метод выявления в углеродных композиционных материалах расслоений, трещин, волнистости и контроля структуры.

Для выявления дефектов и контроля деталей из УУКМ для многоразового космического корабля «Буран» применялся акустический теневой метод. Согласно данному методу, разница в уровнях сигнала в зоне дефекта и в бездефектной зоне заготовки, когда сигнал сильно ослабляется в результате прохождения через материал пониженной плотности, равна 10-30 дБ, что достаточно для выявления дефектов, чтобы не пропустить заготовки на дальнейшие дорогостоящие переделы.

Автор статьи [72] представил исследования, проведенные с целью выявления и классификации тепловых повреждений, возникающих в композитах на локальном участке, и с помощью термографии, опираясь на теплопроводность материала, предложена технология обнаружения и установления зарождающихся повреждений в армированном углеродными волокнами полимерном материале.

Приведенные выше методы отличаются наличием сложного, специфического оборудования и высококвалифицированного персонала. К тому же данные методы неразрушающего контроля занимают достаточно длительное время. Для проведения сквозного контроля заготовок из больших партий материала требуется более простой метод неразрушающего контроля. Данным методом является испытание твердости материала.

Как отмечалось ранее, твердость обычно определяют, как свойство материала сопротивляться проникновению в него другого, более твердого тела [73].

Из всех ранее перечисленных в разделе 1.8.3 методов, метод Роквелла является наиболее простым, отличается высокой производительностью и обеспечивает сохранение качественной поверхности после испытаний, то есть лучше всего подходит для использования в условиях серийного производства. Кроме того, испытания методом Роквелла не требуют специальной подготовки, а именно высокой чистоты исследуемой поверхности.

Известно, что прочностные характеристики металлов и сплавов, а также их износостойкость находятся в определенной зависимости от твердости. Этим обуславливается широкое использование этого вида испытаний. Однако, применение данных закономерностей для дискретно и хаотично армированного графитированными волокнами УУКМ на основе пековых матриц невозможно без принятия определенных допущений, ввиду его принадлежности к другому классу материалов.

Применение твердости для описания прочностных характеристик дискретно и хаотично армированного графитированными волокнами УУКМ на основе пековых матриц возможно при феноменологическом подходе, когда неоднородный композит рассматривается как сплошная среда (однородный анизотропный материал), математическая модель которой максимально учитывает экспериментальные данные о прочности.

1.9 Методы анализа структурных характеристик углеродных материалов

Классическими методами исследования структуры УМ являются рентгеноструктурные и рентгенофазовые методы анализа. Основной задачей рентгенофазового анализа является идентификация составляющих образец фаз, на основе анализа дифракционной картины, создаваемой исследуемым образцом. Для

идентификации существует ряд дифрактограмм, в которых можно найти характеристики кристаллической решетки, и дифрактограммы практически всех известных веществ. Форма дифракционных линий и их положение зависят от параметров тонкой кристаллической структуры вещества, что является предметом изучения рентгеноструктурного анализа [74]. Методы рентгенофазового анализа в основном используется для определения характеристик кристаллитов, приведенных на рисунке 4 (L_a , L_c , d_{002}), но данный метод недостаточно хорошо учитывает долю «аморфного углерода».

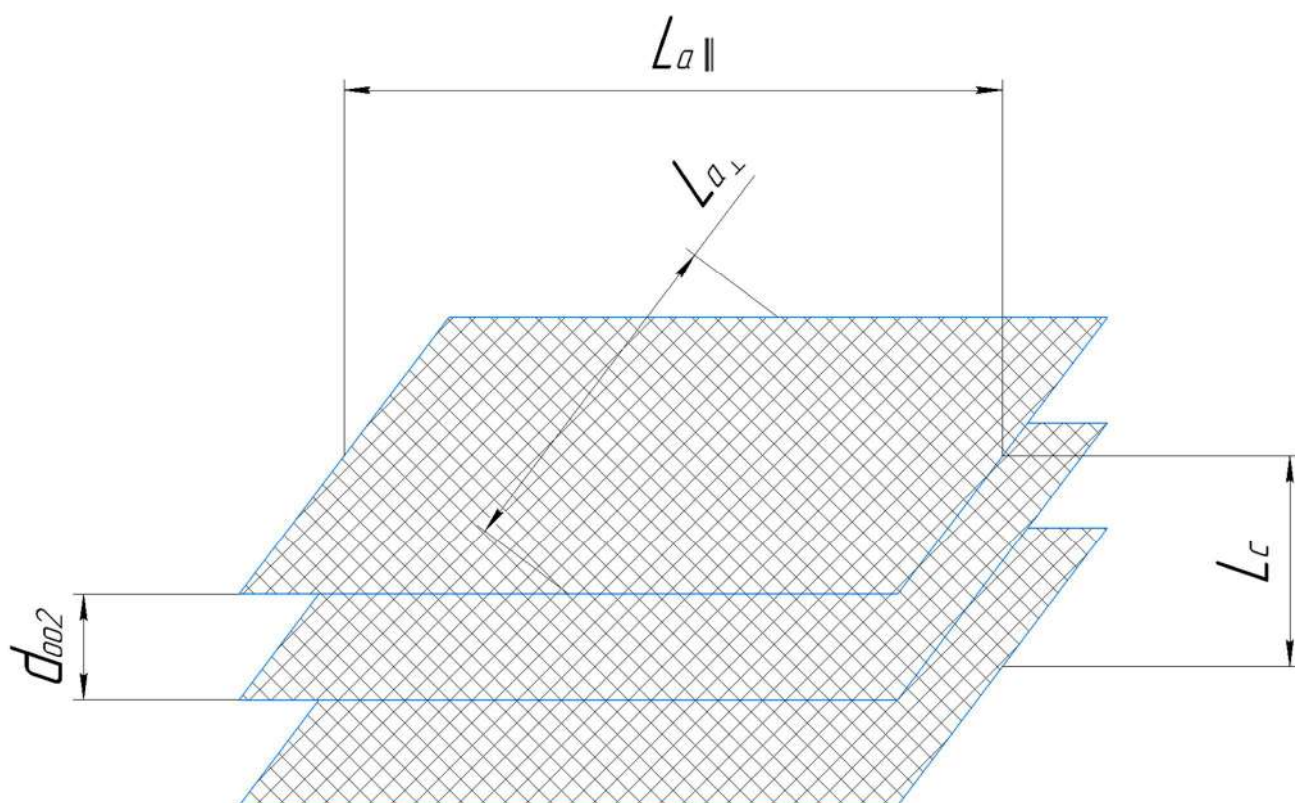


Рисунок 4 — Схема стопки слоев-лент, составляющей кристаллиты углеродного материала, где L_a —размер кристаллита параллельно или перпендикулярно плоскости a, L_c —размер кристаллитов вдоль оси c, которая перпендикулярна слоям атомов, d_{002} —межплоскостное расстояние для плоскости

Спектроскопия комбинационного рассеяния (КР) даёт информацию о молекулярной организации углеродных материалов не только структурированного углерода, но и «аморфного». При этом КР спектры позволяют также определять основные характеристики кристаллитов. В работе [75] определили взаимосвязь между соотношением интенсивностей (I) линий при 1355 1/см (D-линия) и 1575

1/см (G-линия) и размером кристаллитов углерода (L_a , нм), определяемым методом рентгенофазового анализа:

$$\frac{I_{1355}}{I_{1575}} = \left(\frac{10^2}{23,3}\right)/L_a \quad (1)$$

В статье [76] обсуждаются методы идентификации углеродных материалов с помощью рамановской спектроскопии, акцентируя внимание, что спектроскопия КР является в данном случае способом снятия отпечатков пальцев («fingerprinting») для углеродных материалов.

Таким образом, рамановская спектроскопия может применяться для определения особенностей структуры УУКМ. В качестве параметра, коррелирующего с величиной размеров кристаллитов в направлении вдоль гексагональных плоскостей кристаллической решетки графита L_a , используется отношение интенсивностей I_{1360}/I_{1580} . С повышением температуры заключительной термообработки происходит уменьшение I_{1360}/I_{1580} , что свидетельствует о росте кристаллитов в результате графитации. Также при помощи КР спектров можно оценить изменения структуры УУКМ при различных условиях эксплуатации и обработки, например, изменение свойств поверхности трения при испытании ФКУМ.

1.10 Выводы из обзора литературы

1. В мировой практике производства УУКМ широко применяется финишная термообработка при 2000°C. Однако заключительная термообработка при данной температуре не позволяет достичь стабильности и воспроизводимости физико-механических и теплофизических свойств, поскольку процессы преобразования микроструктуры при данной температуре не завершены, невозможно нивелировать вклад инерции роста температуры при нагреве, а также наличие температурного градиента по высоте загружаемых в печь термообработки заготовок.

2 Широкое разнообразие свойств УУКМ определяются природой сырьевых материалов и технологическими процессами и режимами при производстве. Для формирования свойств углеродных материалов следует особое внимание уделять температурным режимам процессов термообработки.

3 Пропитка и карбонизация под давлением является одной из стадий, определяющих характеристики матрицы готового УУКМ. На данном этапе происходит совершенствование структура пековой матрицы, которое в большей мере раскрывается после финишной высокотемпературной обработки. При проведении процесса ПКД для обеспечения высокой доли анизотропной структуры в матрице материала требуется производить замедленный нагрев в температурном интервале 400-500°C.

4 Структура пироуглерода оказывает большое влияние на механические свойства и абляционную характеристику (унос массы) материала, которая зависит от равномерности покрытия пироуглеродом и его текстуры. Структура пироуглерода зависит от условий осаждения: содержания водорода в смеси, скорости фильтрации и давления реагента

5 Сочетая высокие прочностные характеристики с малым удельным весом, и обладая высокой теплоемкостью и термостойкостью, высокое значение коэффициента трения, при этом сохраняя стабильность эксплуатационных характеристик, фрикционные композиционные углеродные материалы (ФКУМ) эффективно применяются в составе авиационных тормозов.

6 Технологический цикл производства УУКМ на базе пироуглеродной матрицы занимает довольно длительный период времени, поэтому применяют комбинированный метод формирования углеродной матрицы. При создании комбинированных матриц не всегда требуется толстый слой пироуглерода, поскольку процесс пропитки и карбонизации под давлением пеком позволяет быстрее достигнуть заданной плотности материала, а тонкий слой пироуглерода уже может обеспечить газонепроницаемость и стойкость к окислению.

7 Для оценки прочностных свойств материала в работе будут применяться следующие характеристики: предел прочности на сжатие, предел прочности на изгиб, твердость.

8 Для оценки теплофизических свойств материала в работе будут применяться значение теплопроводности.

9 Для быстрой оценки свойств изделий технологических партий следует рассмотреть возможность применения твердости, как характеристику, коррелирующую с пределами прочности и теплопроводностью рассматриваемого УУКМ.

10 Рамановская спектроскопия может применяться для применения для определения особенностей структуры УУКМ после термообработки. В частности, по значениям интенсивностей аналитических линий и значениям площадей под пиками можно определить температуру финишной высокотемпературной обработки.

Глава 2. МЕТОДИЧЕСКАЯ ЧАСТЬ

2.1 Объекты исследований

В качестве объекта исследования был выбран дискретно и хаотично армированный графитированными волокнами УУКМ на базе пековых матриц.

Полученный волокнистый каркас уплотняли, заполняя промежутки между волокнами жидким связующим— каменноугольным пеком и затем преобразовали его в кокс с помощью термической обработки (карбонизации), тем самым формируя матрицу материала. Так же следует отметить, что волокно, используемое в качестве армирующего наполнителя, прошло стадию предварительной графитации, в результате полученный волокнистый каркас не подвергается усадке на этапах высокотемпературной обработки.

Выявлены основные технологические переделы, оказывающие существенное влияние на структуру и свойства материала. Были проведены высокотемпературные обработки, и определена зависимость прочностных и теплофизических характеристик рассматриваемых УУКМ от конечной температуры термообработки.

2.2 Методы исследования

2.2.1. Определение пределов прочности на сжатие, на изгиб

Испытания для определения предела прочности на сжатие проводили на машине для испытания конструкционных материалов УТС 110М – 50 (рисунок 5) согласно ГОСТ Р 57606-2017 на образцах второго типа.

Определение предела прочности на изгиб проводили по ГОСТ Р 57749-2017 методом трехточечного изгиба.



Рисунок 5 — Универсальная испытательная машина UTC-110MH-50-1У

Сущность метода состоит в определении частного от деления величины, разрушающей образец (рисунок б) нагрузки на первоначальную площадь его поперечного сечения.

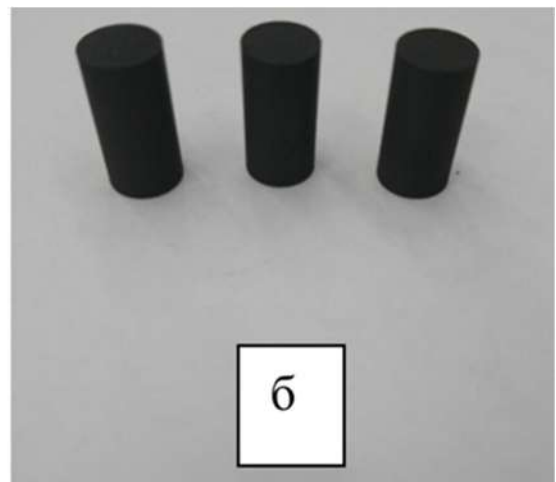
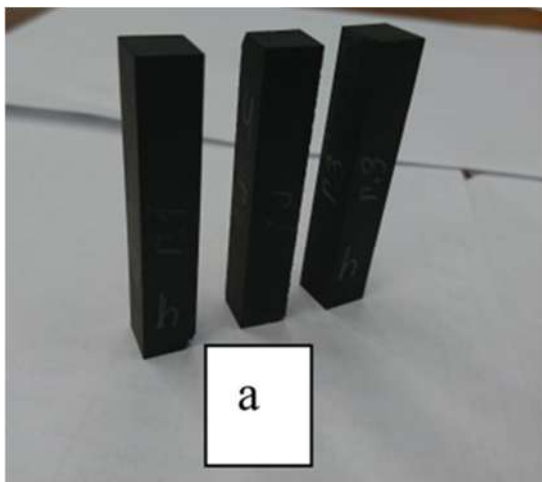


Рисунок 6 — «а» - образцы для испытания предела прочности на изгиб, «б» - образцы для испытания предела прочности на сжатие

Предел прочности на изгиб вычисляется по следующей формуле:

$$\sigma_{\text{изгиб}} = \frac{3 * P * l}{2 * b * h^2} \quad (2)$$

P— разрушающая нагрузка, Н;

l—расстояние между опорами, мм;

b—ширина образца, мм;

h—высота образца, мм.

Предел прочности на сжатие вычисляется по следующей формуле:

$$\sigma_{\text{сжатие}} = \frac{4 * P}{\pi * d^2} \quad (3)$$

P— разрушающая нагрузка, Н;

d—диаметр образца, мм;

π—постоянная, равная 3,14.

2.2.2. Определение теплопроводности

Теплопроводность материалов определяют в квазистационарном режиме, при котором через образец проходит постоянный тепловой поток, создаваемый и измеряемый термоэлектрическими устройствами. Перепад температур на образце определяют дифференциальной термопарой.

Ток через термоэлектрические устройства протекает таким образом, что при нагреве верхнего конца образца нижний конец охлаждается, что создает постоянный тепловой поток через образец. Время установления стационарного теплового потока определяют на образцовых мерах по стабилизации термоэлектрического сигнала до третьей значащей цифры.

Испытания проводились на цилиндрических образцах диаметром 15 мм и высотой 20 мм методом сравнения при комнатной температуре в лабораторных

условиях с использованием измерителя «ИТ-30М» (рисунок 7) в интервале величин теплопроводности от 2,5 до 150 Вт/(мЖ), согласно ГОСТ Р – 54254 – 2010.



Рисунок 7 — Измерительный блок для испытаний образцов на теплопроводность «ИТ-30М»

2.2.3. Определение твердости

Измерения твердости проводили на приборе ТРТС-10 (рисунок 8), методом Роквелла, при нагрузке 60 кгс и шариком диаметром 5 мм (HR5/60) в соответствии со стандартом DIN 51917.



Рисунок 8 — Твердомер ТРТС-10

2.2.4. Изготовление микрошлифа

При изготовлении микрошлифа для распиловки образца применялся отрезной станок общего применения StruersLabotom-5. Общая схема строения станка приведена на рисунке 9. Режущим инструментом является тонкий алмазный отрезной диск с зернистостью напыления 250 мкм и толщиной 1,5 мм. Скорость вращения диска 2845 об/мин.

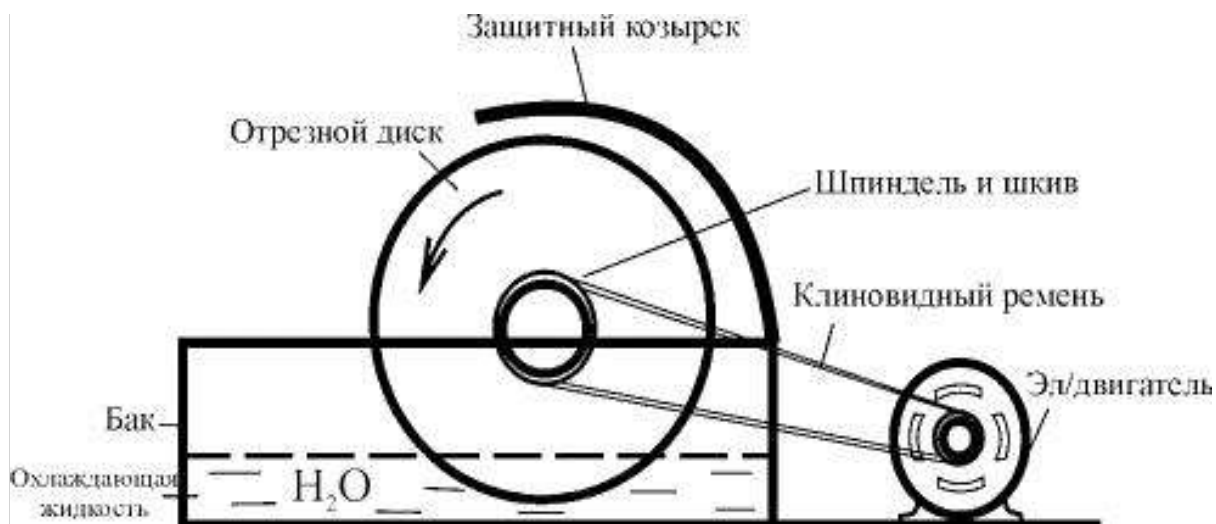


Рисунок 9 — Общая схема строения отрезного станка

После нарезки образцы помещаются в формы для холодной заливки. Для заливки применялась эпоксидная смола (Ероху).

Эпоксидная смола имеет самую низкую усадку из всех смол для холодной заливки. Время затвердевания относительно велико, но удержание образцов в смоле превосходно.

Далее эпоксидная смола смешивается с отвердителем в соотношении 1:10. Эпоксидная смола полимеризуется в результате химической реакции, возникающей при смешивании компонентов.

Образцы помещаются в конусообразные формы и заливаются полученным раствором эпоксидной смолы с отвердителем.

Для выбора методов шлифования определяется твердость полученного материала при помощи твердомера ТРТС-10 (рисунок 8), после чего полученное значение твердости по Роквеллу необходимо перевести в значение твердости по Виккерсу. Далее выбор метода подготовки осуществляется по диаграмме Metallogram (рисунок 10). На Metallogram представлены различные материалы в зависимости от их физических свойств—твердости и пластичности, от которых и зависит выбор того или иного метода подготовки.

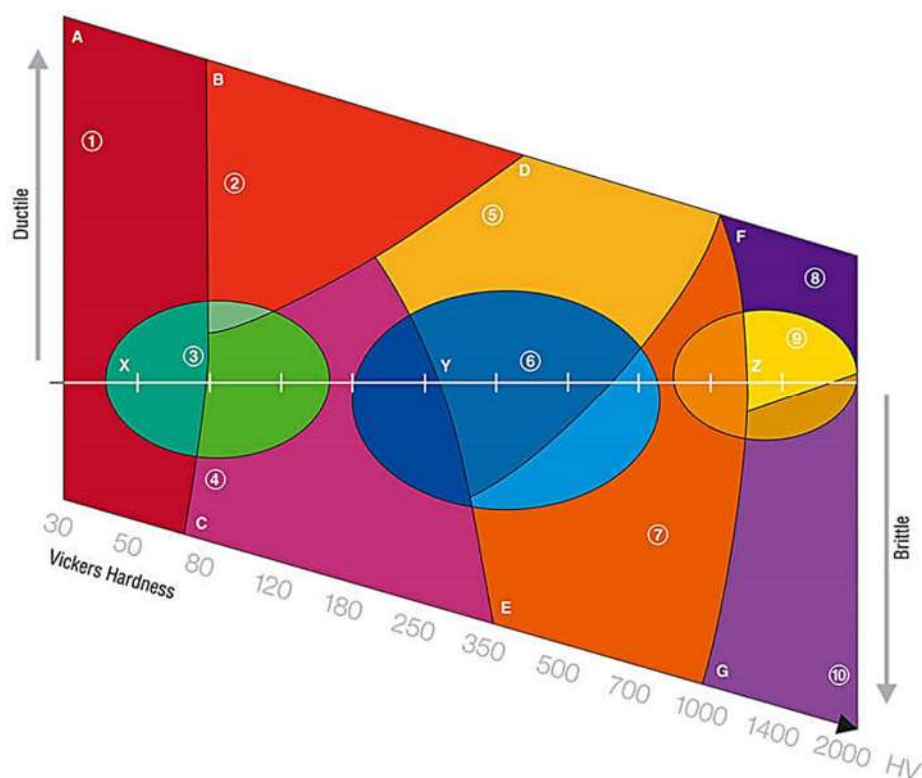


Рисунок 10 — Диаграмма Metallogram

На оси X представлена твердость материала по Виккерсу. Значения не представлены в виде линейной зависимости, так как методов подготовки для мягких материалов больше, чем для твердых. Форма Metallogram— это результат отображения различных материалов: от мягких и более пластичных до твердых и более хрупких. Далее образец в эпоксидной смоле помещается в специальное крепление (рисунок 11 «б») шлифовально-полировального станка StruersLaboPol-5 (рисунок 11 «а»).



«а»



«б»

Рисунок 11 — «а»-Шлифовально-полировальный станок StruersLaboPol-5, «б»-крепление образцов

Для выравнивания образцов УУКМ на базе волокнистого каркаса и пековой матрицы использовался шлифовальный диск WaterproofSiCFoilFEPA №220. Операция проводилась в течение 30 мин при давлении 10 Н.

Для шлифования— шлифовальные диски WaterproofSiCFoilFEPA №1200 и WaterproofSiCFoilFEPA №2000. Операция проводилась в течение 3-х часов при давлении 5 Н.

Для алмазного полирования— MD-Dac сукно с алмазно-водной суспензией DiaDuo-2. Операция проводилась в течение 10 мин при давлении 5Н.

2.2.5. Сканирующая электронная микроскопия

Сканирующая электронная микроскопия образцов материалов, полученных при разных температурах финишной высокотемпературной обработки, проводилась на сканирующем электронном микроскопе VEGA3 Tescan.

2.2.6. Определение структурных характеристик материала методом рентгенофазового анализа

Рентгенофазовый анализ проводился по методике сертификационного центра АО «НИИГрафит» МИ 00200851-343-2011 на порошковом дифрактометре D8 Advance фирмы «Bruker» в геометрии «на отражение», оснащенный рентгеновской трубкой с медным анодом.

Образец перетирали до фракции мельче 80 мкм и укладывали тонким слоем на плоскую кювету из аморфного кварца. Съемку дифрактограммы проводили с шагом $0,02^\circ$ и экспозицией в точке 11 с. Полученные данные обрабатывали с помощью программы TOPAS. Дифрактограммы образцов моделировались двумя фазами: турбостратной и графитоподобной.

Размеры кристаллитов L_c и L_a компонентов УУКМ (волокна и матрицы) рассчитывали по формуле Селякова – Шеррера:

$$L = \frac{0,89 \cdot \lambda}{\beta \cdot \cos \theta} \quad (4)$$

где L — размер кристаллитов; λ — длина волны излучения; θ — угол падения луча, β — полуширина рефлекса.

По рефлексу (002) оценивается размер ОКР вдоль оси c , по рефлексу (110)— вдоль оси a . Положение рефлексов на шкале 2θ связано с межплоскостным расстоянием уравнением Вульфа - Брегга:

$$2d \cdot \sin \theta = n \lambda \quad (5)$$

где d — межплоскостное расстояние; n — целое число.

По угловому положению 2θ интерференционного максимума (002) определяется межплоскостное расстояние d_{002} .

Степень графитации компонентов УУКМ рассчитывали по формуле:

$$g = \frac{d_T - d_{002}}{d_T - d_{пр}} = \frac{3,44 - d_{002}}{0,086} \quad (6)$$

где g — степень графитации; d_T — межплоскостное расстояние в турбостратной структуре (0,344 нм); $d_{пр}$ — межплоскостное расстояние в структуре природного графита (0,3354 нм); d_{002} — межплоскостное расстояние в структуре исследуемого компонента УУКМ.

2.2.7. Определение характеристик материала методом спектроскопии комбинационного рассеяния

Спектральное исследование проводили с помощью спектрометра комбинационного рассеяния – Enspectr R532 производства российской компании «Спектр-М» с длиной волны лазера 532 нм и максимальной мощностью лазера 50 мВт (рисунки 12). Для рассматриваемых материалов регулировалась мощность лазера, чтобы избежать локальный разогрев образца и минимизировать флуоресценцию.

В процессе снятия спектров были минимизированы помехи в виде постороннего света и вибрации, а также подобраны параметры для снижения шума нулевой линии. Для ФКУМ были подобраны следующие параметры:

- экспозиция: 4000 мс;
- кол-во накоплений: 20;
- мощность лазера: 27,5 мВт.



Рисунок 12 — Спектрометр Enspec R532

Глава 3. ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ ТЕМПЕРАТУРЫ ФИНИШНОЙ ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНОЙ ОБРАБОТКИ НА СВОЙСТВА И СТРУКТУРУ УГЛЕРОД-УГЛЕРОДНЫХ КОМПОЗИЦИОННЫХ МАТЕРИАЛОВ

3.1 Определение зависимости теплопроводности от температуры финишной термообработки

В результате проведенных анализов установлено, что кривая зависимости теплопроводности перпендикулярно фрикционной поверхности от конечной температуры термообработки УУКМ на пековых матрицах имеет s-образный вид, что согласуется с данными, описанными в [77]. Таким образом, с повышением температуры обработки происходит постепенное изменение степени совершенствования структуры материала и, как следствие, повышение его теплопроводности (рисунок 13). Зависимость теплопроводности λ (Вт/м*К) от температуры финишной термообработки материала T ($^{\circ}\text{C}$) описывается уравнением:

$$\lambda = T^3 * (-5 * 10^{-7}) + 0,0031 * T^2 - 6,3864 * T + 4371,9 \quad (7)$$

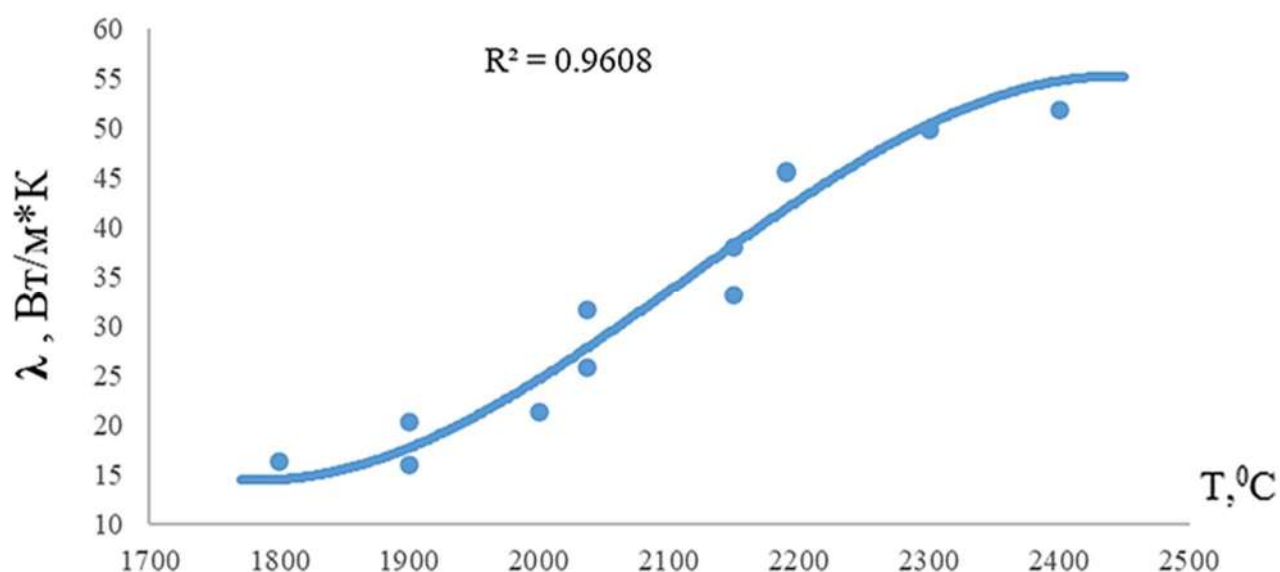


Рисунок 13 — Зависимость теплопроводности УУКМ на пековых матрицах от температуры финишной обработки

Также выявлена связь между теплопроводностью материала и его твердостью по шкале Роквелла в зависимости от температуры финишной термообработки. При одинаковой форме графики имеют разные тенденции (рисунок 14). В интервале температур 2150-2300°C происходит значительное падение твердости материала, что является следствием происходящих изменений в матрице материала, приближая его структуру к графитоподобной (степень графитации порядка 30-35 %).

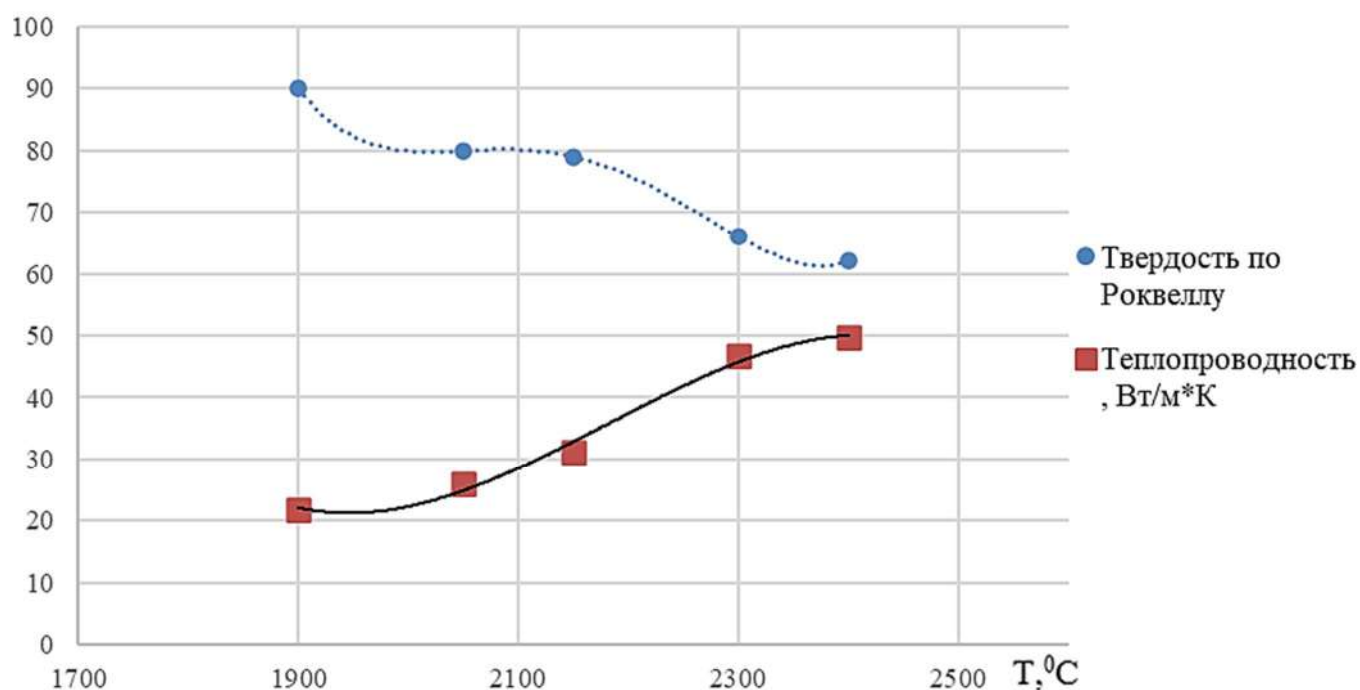


Рисунок 14 — Графики, описывающие связь между теплопроводностью и твердостью УУКМ на пековых матрицах от температуры финишной термообработки

Зависимости теплопроводности λ (Вт/м·К) и твердости по Роквеллу HR 5/60 (рисунок 14) носят одинаковый характер от температуры финишной термообработки. Однако при одинаковой форме графики имеют разные тенденции, значит данные величины должны быть линейно связаны друг с другом, что подтверждается на рисунке 15 и уравнением зависимости:

$$\lambda = -1,0733 * HR\ 5/60 + 116,04 \quad (8)$$

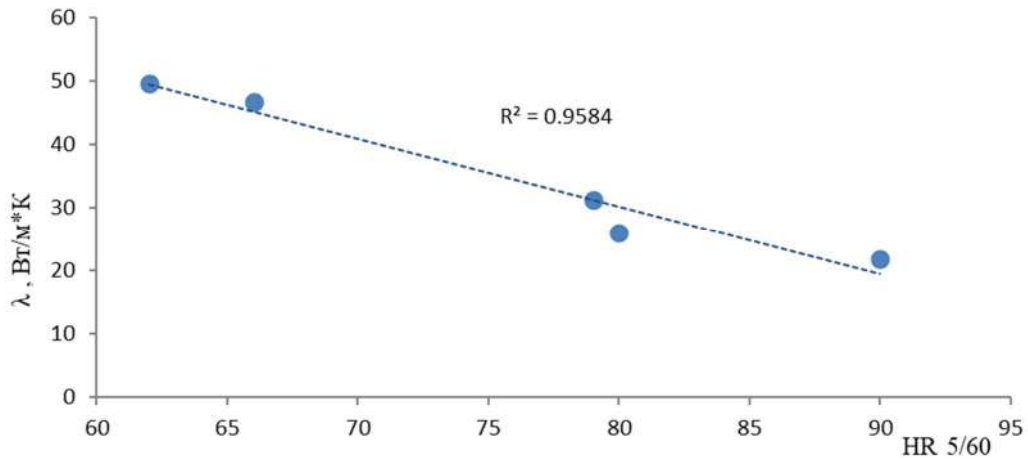


Рисунок 15 — График зависимости теплопроводности УУКМ на пековых матрицах от твердости по шкале Роквелла

Полученная зависимость может быть использована для осуществления сквозного неразрушающего контроля. Определив твердость материала и сопоставляя с межплоскостным расстоянием d_{002} , можно рассчитать теплопроводность, не прибегая к ее измерению на ИТ – 30М.

3.2 Определение зависимости пределов прочности на изгиб, на сжатие от температуры финишной термообработки

В результате увеличения температуры финишной термообработки (рисунок 16) в интервале температур 1800-2200°С у материала повышается предел прочности на изгиб. Данная зависимость описывается уравнением:

$$\sigma_{\text{изг}} = t^3 * (-6,38 * 10^{-7}) + 0,0038 * t^2 - 7,4036 * t + 4852,3 \quad (9)$$

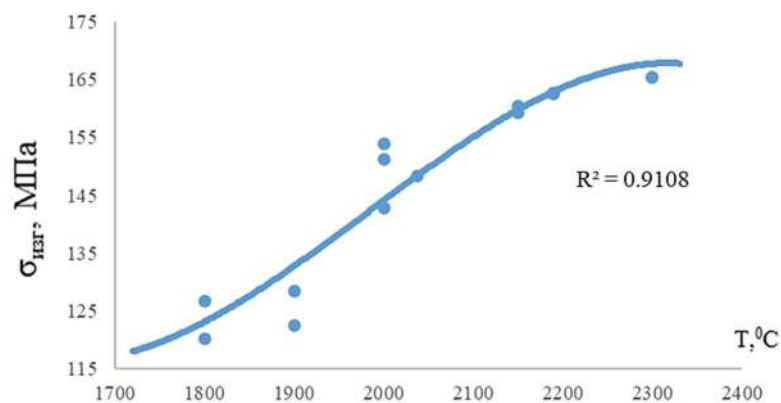


Рисунок 16 — Зависимость предела прочности на изгиб УУКМ на пековых матрицах от температуры финишной обработки

В результате реакций термической деструкции и последующей консолидации, происходят взаимоориентация и коалисценция углеродных слоев, проявляющиеся в увеличении L_a , L_c , а также степени графитации g [54]. Что подтверждается результатами исследований, приведенными в таблице 2.

Таблица 2. Характеристики кристаллитов и углеродных слоев УУКМ на пековых матрицах в зависимости от температуры финишной термообработки

T, °C	g, %	d_{002} , нм	L_c , нм	L_a , нм
1900	13	0,3429	15	20
2050	15	0,3427	17	25
2150	23	0,342	19	28
2300	35	0,341	23	39
2400	55	0,3392	28	55

Изгиб является сложным типом разрушения, а именно совмещает механизмы растяжения и сжатия. Однако композиты зачастую имеют высокий предел прочности при сжатии и низкий при растяжении, поэтому распространение трещины происходит в зоне растяжения. Следовательно, основной вклад в величину прочности на изгиб вносит прочность на растяжение, и трещина распространяется в основном по границе раздела «волокно-матрица». Граница раздела «волокно-матрица» проходит по матрице в межжгутовом пространстве материала. Согласно [77] прочность границы раздела уменьшается с ростом температуры финишной термообработки, что связано с увеличением локальных деформаций на границе «волокно-матрица». В [78] отмечается, что прочность на растяжение УУКМ повышается с ослаблением прочности границы раздела «волокно-матрица» и с увеличением плотности материала.

По результатам микроскопического анализа (рисунок 16) образцов УУКМ на пековых матрицах, прошедших высокотемпературную обработку при 1900°C и 2150°C, установлено, что для данного материала в обоих случаях область разрушения носит ступенчатый характер. Однако, материал, подвергнутый финишной термообработке при 1900°C (рисунок 17 а, в), характеризуется более хрупким характером разрушения вдоль одной плоскости. Волокно и матрица образуют единую монолитную систему, поэтому материал разрушается как изотропный. Материал, прошедший термообработку при 2150°C (рисунок 17 б, г),

распределяет напряжение по нескольким плоскостям, образуя больше ступеней в результате разрушения. Таким образом, у данного образца наблюдается смешанный характер разрушения с выдергиванием и проскальзыванием волокон из матрицы, и как результат значение предела прочности на изгиб у него выше.

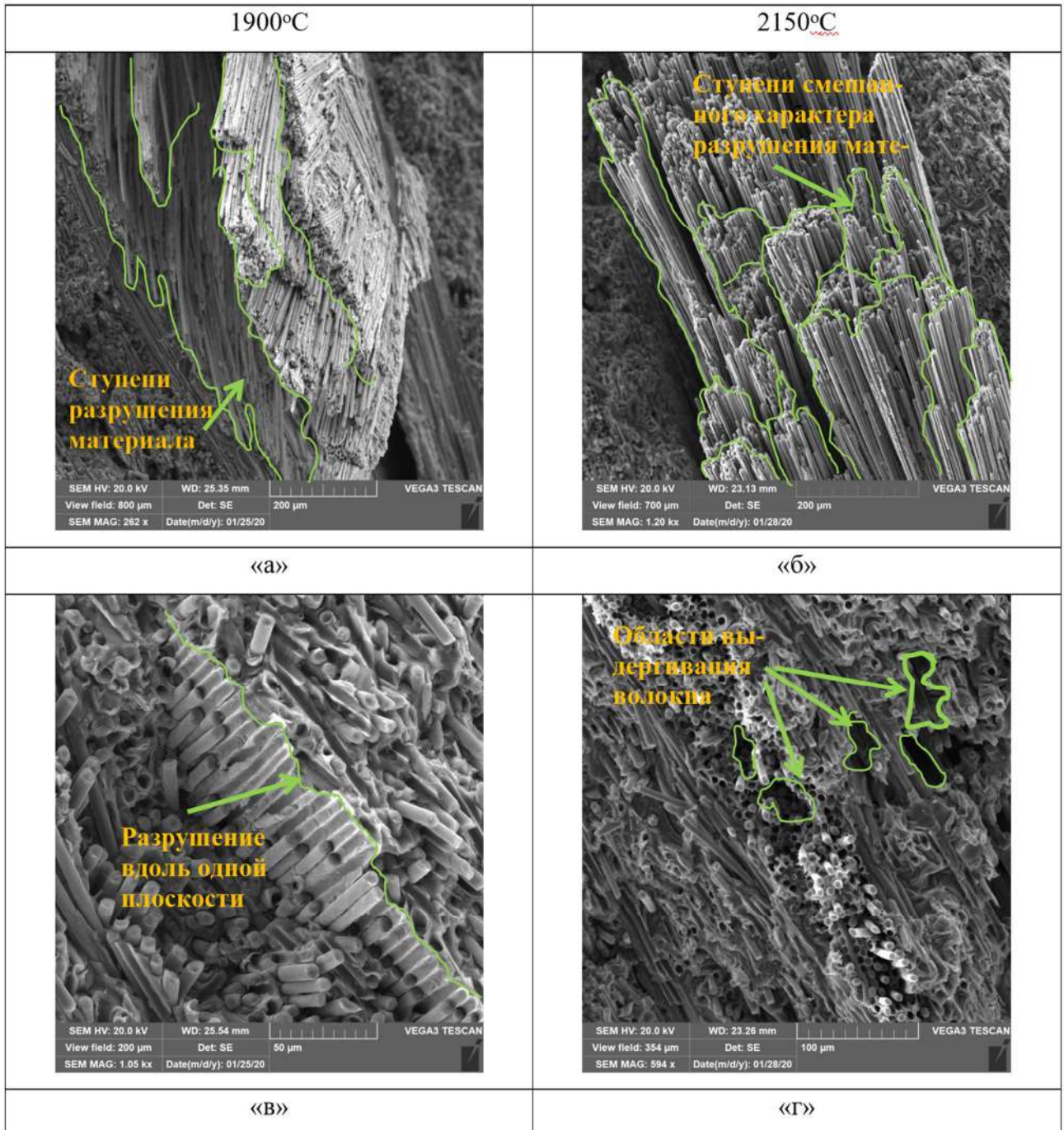


Рисунок 17 — Микрофотографии поверхностей разрушения образцов с высокой прочностью границы раздела «волокно-матрица» (температура финишной термообработки 1900°C) (а - увеличение 100X, в- увеличение 400X) и низкой прочностью границы раздела «волокно-матрица» (температура финишной термообработки 2150°C) (б - увеличение 115X, г- увеличение 400X)

Как отмечалось ранее, вклад в величину прочности на изгиб так же вносит и прочность на сжатие. На приведенной ниже микрофотографии (рисунок 18) мы можем наблюдать, что разрушение материала проходит не только по границе раздела «волокно-матрица», но и вблизи нее — по матрице материала. На филаменте волокна наблюдается часть матрицы, что подтверждает смешанный механизм разрушения, без видимой границы раздела «волокно-матрица».

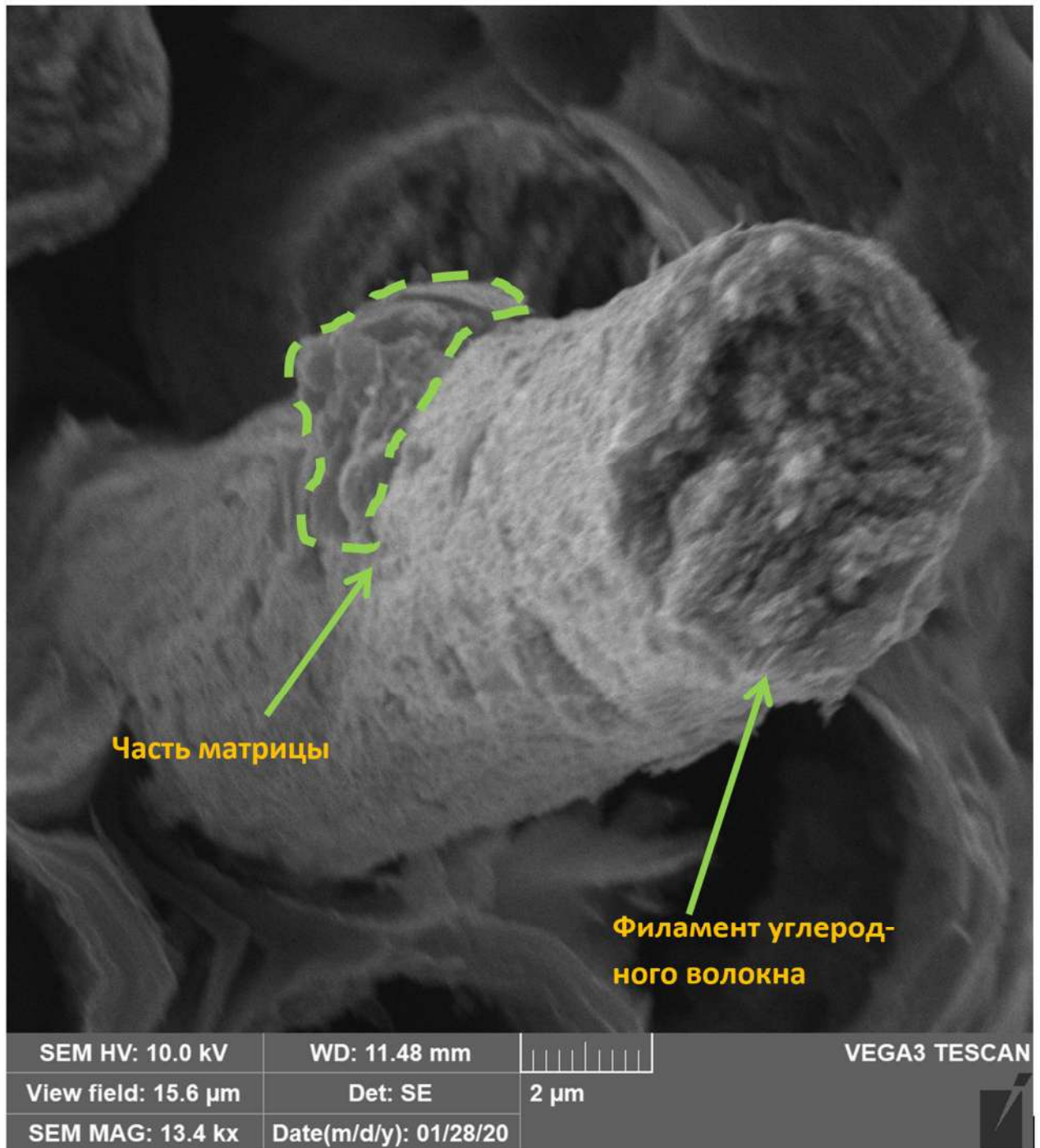
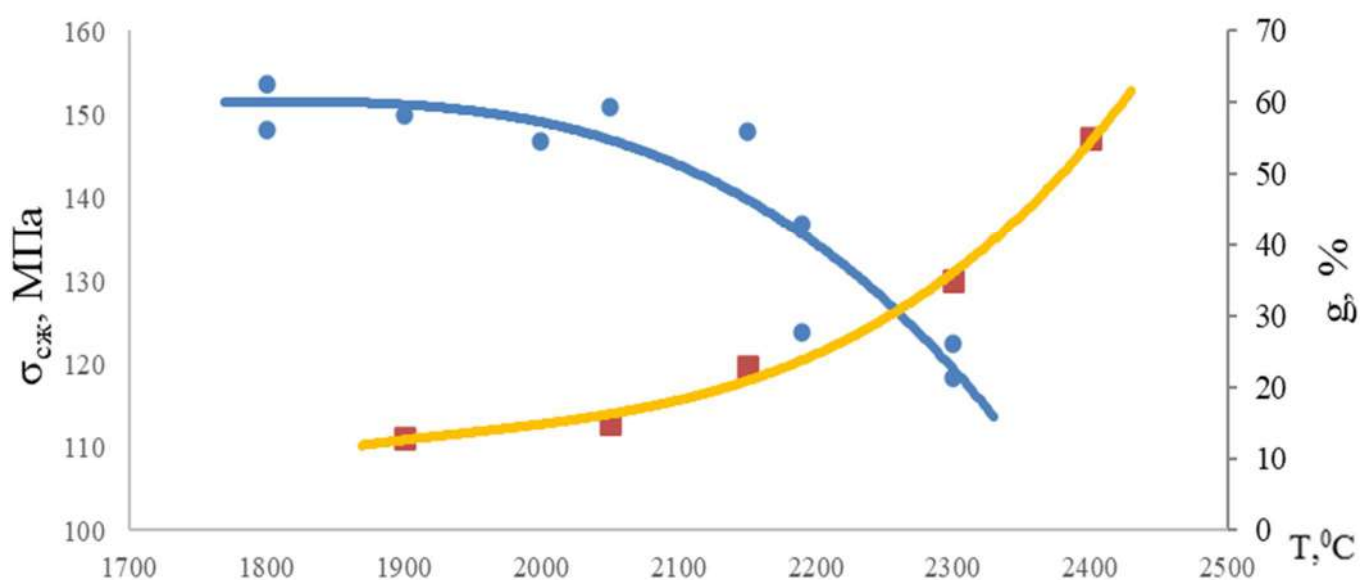


Рисунок 18 — Микрофотография филамента волокна с частицей матрицы после разрушения (увеличение 512X)

Была выявлена зависимость предела прочности на сжатие УУКМ на пековых матрицах от температуры финишной термообработки. Данная зависимость описывается следующим уравнением:

$$\sigma_{\text{сжат}} = t^3 * (-1,054 * 10^{-7}) + 0,0005 * t^2 - 0,7244 * t + 443,07 \quad (10)$$

С уменьшением межплоскостного расстояния, матрица материала подвергается усадке, что в свою очередь приводит к образованию микродефектов и, как результат, снижается предел прочности при сжатии (рисунок 19).



● предел прочности на сжатие, МПа ■ степень графитации, g %

Рисунок 19 —Графики зависимости предела прочности при сжатии УУКМ и степени графитации УУКМ от температуры финишной термообработки

Авторами работ [79-80] было доказано, что разрушение при сжатии происходит в структуре материала, где присутствуют дефекты: расслоения, неразделенные пучки волокон и т.п. Так же падение предела прочности на сжатие связано с увеличением пористости материала после высокотемпературной обработки, что согласуется с данными авторов статьи [81].

После температуры 2100°C начинается стремительно повышается степень графитации материала, что и приводит к потере прочности.

3.3 Выводы о влиянии температуры финишной термообработки на свойства и структуру углерод-углеродных композиционных материалов

1. Теплопроводность в направлении перпендикулярно поверхности УУКМ на пековых матрицах возрастает с увеличением температуры финишной термообработки в интервале температур 1800-2400°C. Кривая имеет s-образную форму, что свидетельствует о том, что наиболее важные структурные изменения в материале происходят в интервале температур 1900-2200°C.

2. Получен график зависимости теплопроводности материала от его твердости по шкале Роквелла. При помощи данной зависимости можно оценить теплопроводность материала через его твердость, не прибегая к методам измерения на лабораторном оборудовании, что значительно сокращает время сквозного контроля партии.

3. Подтверждено, что с увеличением температуры финишной термообработки повышается степень графитации УУКМ на пековых матрицах, уменьшается межплоскостное расстояние d_{002} , происходит рост высоты кристаллитов L_a и диаметра слоя L_c . Как следствие, мы можем наблюдать рост прочности на изгиб у исследуемого материала.

4. С помощью сканирующей электронной микроскопии установлено, что образцы УУКМ на пековых матрицах, прошедшие финишную термообработку при температурах 1900°C и 2150°C, имеют ступенчатый характер разрушения при изгибе. Однако, материал, подвергнутый заключительной термообработке при 1900°C, характеризуется более хрупким характером разрушения вдоль одной плоскости, в отличие от материала, термообработанного при 2150°C, у которого напряжение распределяется по нескольким плоскостям.

5. Выявлено, что разрушение УУКМ на пековых матрицах проходит не только по границе раздела «волокно-матрица», но и вблизи нее, что подтверждается видимой частью матрицы на линии разлома образца.

6. Установлено, что с увеличением температуры финишной термообработки у исследуемого материала снижается предел прочности на сжатие. Данная закономерность изменения предела прочности на сжатие связана с усадкой материала при высокотемпературной обработке, приводящей к образованию микродефектов, по которым и происходит разрушение материала.

7. Полученные зависимости позволили выявить температуру финишной термообработки равную 2100°C для УУКМ на пековых матрицах, при которой достигаются более высокие и стабильные физико-механические и теплофизические свойства материала, чем при иных условиях процесса.

Глава 4. ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ ДРУГИХ ТЕХНОЛОГИЧЕСКИХ ПЕРЕДЕЛОВ ПРОИЗВОДСТВА НА СВОЙСТВА И СТРУКТУРУ УГЛЕРОД-УГЛЕРОДНЫХ МАТЕРИАЛОВ НА БАЗЕ КАРКАСА ИЗ УГЛЕРОДНОГО ВОЛОКНА И ПЕКОВОЙ МАТРИЦЫ

4.1 Влияние режима процесса пропитки и карбонизации под давлением на свойства и структуру углерод-углеродных композиционных материалов

Из литературных данных известно, что текстура матрицы в композите очень важна, т.к. свойства матрицы доминируют в свойствах композита в любом направлении, отличном от направления укладки волокон. Известно, что для того, чтобы механические свойства композитов на непрерывных волокнах превосходили свойства неупрочненного материала, прочность волоконного наполнителя должны быть больше, чем у матрицы. Кроме того, микротрещиноватость матрицы имеет важное влияние на инженерные свойства УУКМ.

Задача пропитки и карбонизации под давлением (ПКД) на начальной стадии — завершение пропитки заготовок пеком с повышением ее эффективности за счет применения давления и карбонизация пека с образованием высокого коксового остатка, а также создание оптимальной структуры матрицы ФКУМ – на последующей. Именно за счет циклов ПКД происходит заполнение пор и внутренних дефектов матрицы, образовавшихся в результате усадочных явлений после термообработок. Конечная текстура матрицы материала после высокотемпературной обработки зависит как раз от состояния матрицы после циклов ПКД.

Наиболее важный показатель уплотнения пеком углеродных композитов — эффективность уплотнения, основной мерой которой является производительность объемного уплотнения. Это отношение объема углеродной матрицы в цикле процесса к объему пористости, доступной для уплотнения. Для пеков, карбонизованных при атмосферном давлении, выход кокса порядка 50 - 60%,

плотности матриц из пека – $2,2 \text{ г/см}^3$. То есть производительность объемного уплотнения при атмосферном давлении – только 30 - 40%. При выборе, например, пропитки-карбонизации под давлением, выхода кокса пеков могут быть повышены почти до 90 % [82]. Что касается второй стадии ПКД, т.е. карбонизации, то ее цель сходна с целями операций обжига и термостабилизации, проводимыми в отсутствие давления. Однако максимальная плотность композитов, полученных при карбонизации при атмосферном давлении, не может превышать порядка $1,8 \text{ г/см}^3$, в то время как при повышенном давлении превосходит $1,9 \text{ г/см}^3$.

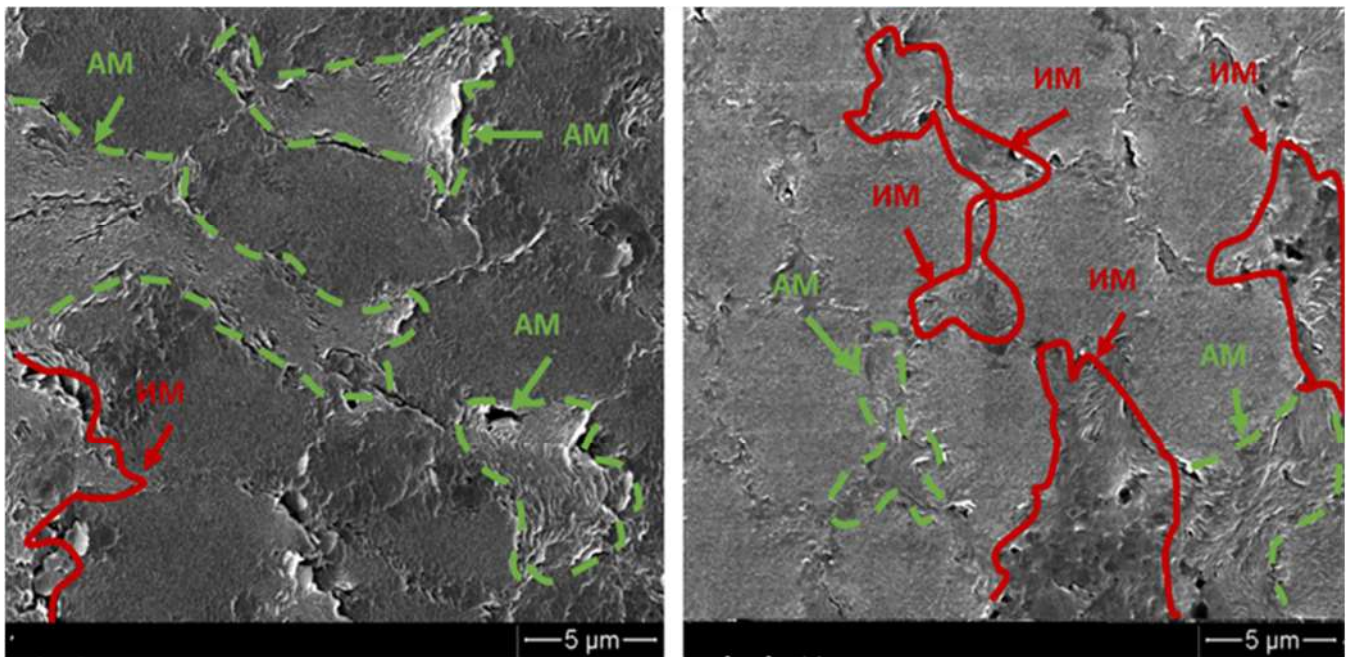
Поскольку процессы, протекающие на операциях ПКД затрагивают область термических превращений пека, ответственную за формирование микроструктуры матрицы ФКУМ, предоставляется возможность образования требуемой микроструктуры путем подбора оптимальных технологических параметров проведения данных операций. При этом важно определить конкретные температурные интервалы, в пределах которых воздействие на микроструктуру пековой матрицы наиболее эффективно.

Температурно-временные параметры могут эффективно использоваться для регулирования структуры и свойств коксов. Изотермическая выдержка в температурной области мезофазного превращения приводит к формированию кокса с более упорядоченной анизотропной структурой. Одновременно с этим существенно (на 5—8%) увеличивается выход кокса.

Также следует отметить, о наличии низкомолекулярных продуктов в составе пропитывающего пека. Данные низкомолекулярные продукты занимают свободное пространство пор во время вакуумной пропитки и препятствуют проникновению α - и β - фракций пека, и, впоследствии, после карбонизации образуют обширные области изотропной матрицы, обладающей низкими физико-механическими показателями.

Увеличение скорости нагрева не оказывает влияния на температуру начала образования мезофазы, но существенно сдвигает в сторону более высоких температур момент окончания превращения, расширяя тем самым температурный диапазон превращения. Так, изменение скорости термообработки

каменноугольного пека от 0,5 до 3 град/мин приводит к повышению температуры окончания мезофазного превращения на 55 °С. При большей скорости образуются более мелкие сферы и кокс с мозаичной структурой. Эти изменения структуры связаны с тем, что при смещении интервала превращения в сторону более высоких температур увеличивается скорость образования зародышей мезофазы, а растущие сферы не успевают полностью коалесцировать (рисунок 20).



«а»

«б»



AM

Анизотропная матрица



IM

Изотропная матрица

Рисунок 20 — Фотографии микроструктуры 2х материалов после 3х циклов ПКД и финишной высокотемпературной обработки при 2100°С: «а»- материала полученный с учетом удаления низкомолекулярных продуктов и длительным подъемом температуры в интервале 400-550°С во время ПКД, «б»- материала, полученный без удаления низкомолекулярных летучих продуктов и быстрым подъемом температуры в интервале 400-550°С

С учетом вышеизложенного выделены основные этапы процесса вакуумной пропитки и последующего процесса пропитки и карбонизации под давлением:

1. **Удаление воздуха из пор заготовок:** перед проведением вакуумной пропитки заготовки материала выдерживаются при вакууме для удаления воздуха из пор, который в дальнейшем может препятствовать проникновению расплавленного пека.

2. **Процесс вакуумной пропитки** проводится при температуре минимальной вязкости пека или близкой к ней при вакууме.

3. **Отгон низкомолекулярных легколетучих соединений:** после пропитки происходит последующая выдержка залитых пеком контейнеров с заготовками при вакууме, при температуре до 300°C, тем самым обеспечивая удаление легколетучих веществ из пор заготовок.

4. **Остывание контейнера с заготовками** при атмосферном давлении

5. **Сборка оснастки для установки контейнера под пресс**

6. **Нагрев заготовок** в залитом пеком контейнере до температуры минимальной вязкости и последующая выдержка при ступенчатом подъеме давления в температурном интервале минимальной вязкости пека для обеспечения эффективной пропитки под давлением

7. **Нагрев со скоростью 15-20 °С/ч в интервале температур 400-550°C и при максимальном приложенном давлении** в большей степени обеспечивает мезофазные превращения пека, тем самым матрица материала становится более анизотропной

8. **Карбонизация матрицы:** нагрев до температуры выше 650°C

Четкое соблюдение выделенных этапов позволяет получить заготовки УУКМ как на базе каркаса из углеродного графитированного волокна, так и на базе каркаса из карбонизованного волокна. В таблице 3 приведены сравнительные характеристики материалов после пропитки и карбонизации под давлением и финишной высокотемпературной обработки при проведении процессов пропитки в соответствии с указанными этапами, и характеристики материалов по предыдущим режимам, применяемым до проведения исследований.

Таблица 3. Физико-механические свойства готовых изделий

№ п/п	Варианты проведения процессов	Плотность после трех циклов уплотнения ГОСТ 15139-69, г/см ³	Предел прочности при изгибе ГОСТ Р 57749-2017, МПа	Предел прочности при сжатии ГОСТ Р 57606-2017, МПа	Пористость ГОСТ 2409-95, %
1	УУКМ при пропитке в вакууме высокотемпературным пеком с удалением низкомолекулярных фракций и ПКД в соответствии с описанными этапами	1,87-1,92	155,23-181,17	177,41-205,64	2,3-3,7
2	УУКМ при пропитке в вакууме высокотемпературным пеком при температуре 200 °С и ПКД	1,33-1,46	127,66-145,73	121,70-152,02	7,4-10,8
3	УУКМ при пропитке высокотемпературным пеком с остаточным давлением 0,4 МПа без выдержки после вакуумной заливки пеком	1,62-1,78	133,43-157,22	147,82-171,21	4,2-5,7
4	УУКМ при пропитке в вакууме высокотемпературным пеком и ПКД с нагревом от 300°С до 350°С в течении 0,5 часов	1,79-1,82	137,35-146,38	141,12-154,18	5,7-7,1
5	УУКМ при пропитке в вакууме высокотемпературным пеком и ПКД при максимальном давлением 10 МПа	1,72-1,76	112,80-150,68	133,56-163,72	7,7-11,4

Проведенные анализы показали, что при проведении процессов по варианту 2 при температуре пропитки 200°С не обеспечивается достаточное заполнения пор пеком, что отрицательно сказывается на физико-механических показателях изделий вследствие низкой плотности материала.

Проведение процесса при недостаточном уровне вакуума и без последующей выдержки при температуре минимальной вязкости пека (вариант 3) отрицательно сказываются на удалении воздуха из пор заготовок, что снижает смачиваемость пеком углеродного волокна, а также оставшиеся в порах летучие вещества и воздух препятствует проникновению расплавленного пека в поры материала, и, как

результат, существенно снижаются физико-механические показатели готовых изделий.

При недостаточном приложенном давлении во время процесса ПКД (вариант 5) уменьшается эффективность заполнения пор материала и, как следствие, уменьшается доля пекового кокса в композите и эффективность процесса ПКД в целом.

4.2 Выводы о влиянии режима пропитки и карбонизации под давлением на свойства и структуру углерод-углеродных композиционных материалов

1. Установлено, что предварительное удаление низкомолекулярных продуктов из пека обеспечивает более эффективное проникновение (до 15 %) расплавленного пека в поры материала, что в результате влияет на эффективность уплотнения в целом;

2. Плавный подъем температуры (со скоростью 15-20 °С/ч) в интервале 400-550°С на заготовках при максимальном приложенном давлении в большей степени обеспечивает мезофазные превращения пека, тем самым матрица материала становится более анизотропной;

3. Получение анизотропной матрицы на этапе ПКД позволяет обеспечить более анизотропную структуру материала после финишной высокотемпературной обработки в области границы раздела волокно-матрица, тем самым обеспечивая больший уровень псевдопластичности и меньший уровень фрикционного износа.

4.3 Влияние режима процесса пиролитического уплотнения на свойства и структуру углерод-углеродных композиционных материалов

4.3.1 Механизм осаждение слоя пиролитического углерода на поверхности углеродного волокна

В результате проведенных микроскопических исследований были получены значения толщины слоя пироуглерода на поверхности филаментов углеродного волокна. Полученные микрофотографии после каждого цикла пироуплотнения приведены на рисунке 21. На приведенных микрофотографиях виден прирост толщины суммарного слоя пироуглерода в линейных единицах (мкм).

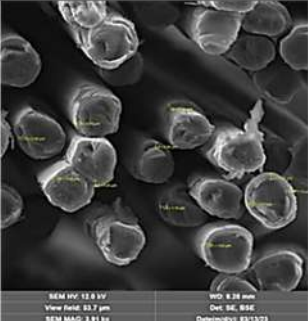
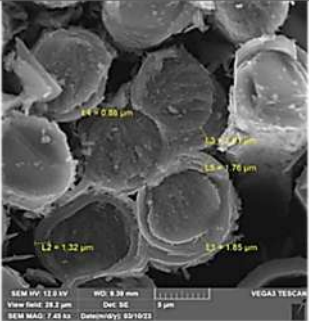
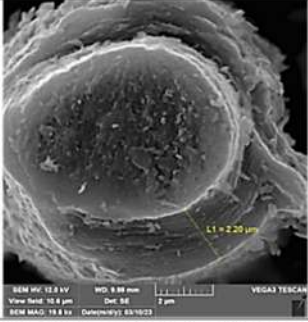

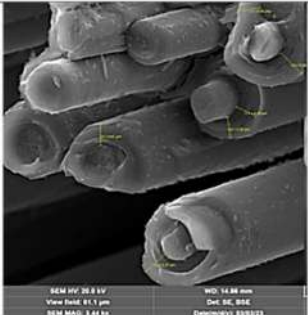

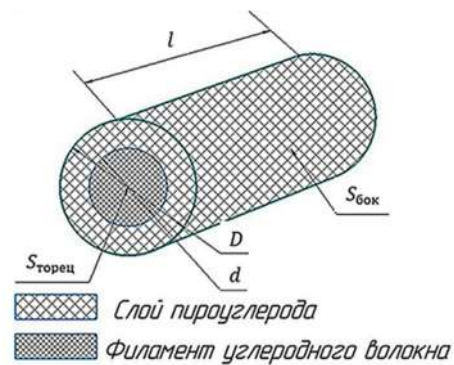
Один цикл пироуплотнения	$\Delta D_{\text{ср}}$, МКМ	Два цикла пироуплотнения	$\Delta D_{\text{ср}}$, МКМ
	0.96		1.71
Три цикла пироуплотнения	$\Delta D_{\text{ср}}$, МКМ	Четыре цикла пироуплотнения	$\Delta D_{\text{ср}}$, МКМ
	2.18		2.95
Пять циклов пироуплотнения	$\Delta D_{\text{ср}}$, МКМ	Шесть циклов пироуплотнения	$\Delta D_{\text{ср}}$, МКМ
	4.72		5.36

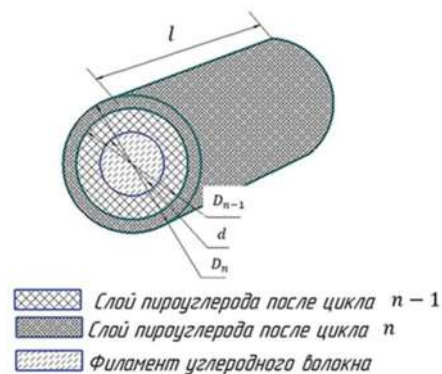
Рисунок 21 — Микрофотографии филаментов углеродного волокна со средним значением толщины суммарного слоя пироуглерода ΔD на поверхности после каждого цикла пироуплотнения

Механизм осаждения пироуглерода на поверхности филамента углеродного волокна можно представить на основе механизма топохимической реакции газ-твердое [83,91]. Автор описал общую последовательность протекания топохимической реакции с образованием твердого продукта. По мере протекания процесса поверхность раздела двух фаз увеличивается, что приводит к росту скорости химического превращения. Спустя некоторый промежуток времени растущие ядра продуктов реакции начинают соприкасаться, а затем и перекрывать друг друга. Скорость роста поверхности раздела фаз при этом уменьшается (хотя сама поверхность и увеличивается), что приводит к менее интенсивному росту скорости химического процесса. Наконец, наступает момент, когда вся поверхность твердой частицы покрыта слоем продуктов реакции.

В соответствии с данным механизмом можно описать кинетику роста слоя пироуглерода на поверхности волокна. На рисунке 22 приведена схема с условными обозначениями исходных и образующихся веществ.



«а»



«б»

Рисунок 22 — Схема волокна с осажденным слоем пироуглерода: «а»- после 1го цикла осаждения пироуглерода, «б»- после n-го цикла осаждения пироуглерода

Скорость процесса определяется как скорость накопления количества вещества пироуглерода на поверхности площадью S из рассматриваемого источника (в нашем случае это метан из природного газа) в единицу времени. Тогда скорость реакции на поверхности филаментов углеродного волокна можно представить следующим образом:

$$\frac{dN_c}{d\tau} = k \cdot p_{\text{CH}_4} \cdot S, \quad (11)$$

где k - константа скорости реакции; N_c - количество осажденного пироуглерода, моль; S - площадь поверхности в начальный момент времени, м^2 ; p_{CH_4} - парциальное давление источника, мм.рт.ст.; τ - время цикла пироуплотнения, ч.

Перейдем от количества вещества пироуглерода, накапливаемого на поверхности к его массе:

$$\frac{d(N_c \cdot Mr_c)}{d\tau} = k \cdot p_{\text{CH}_4} \cdot Mr_c \cdot (S_{\text{бок}} + S_{\text{торец}}), \quad (12)$$

$$\frac{d(m_c)}{d\tau} = k_m \cdot p_{\text{CH}_4} \cdot (S_{\text{бок}} + S_{\text{торец}}), \quad (13)$$

где Mr_c - молекулярная масса пироуглерода, г/моль; m_c - масса пироуглерода, г; k_m - массовая константа скорости.

Выразим массу накапливаемого пироуглерода через его плотность и объем:

$$m_c = \rho \frac{\pi(D^2 - d^2)}{4} \ell,$$

тогда с учетом соотношения (13)

$$\frac{\pi\rho}{4} \frac{d(D^2 - d^2)}{d\tau} = k_m p_{\text{CH}_4} \cdot \left(\pi D \ell + 2\pi \frac{D^2}{4} \right), \quad (14)$$

где ρ - плотность пироуглерода, $\text{кг}/\text{м}^3$; D - диаметр филамента волокна с наращенным слоем пироуглерода, м; d - диаметр филамента углеродного волокна, м; ℓ - длина филамента углеродного волокна, м.

Поскольку диаметр филамента углеродного волокна значительно меньше его длины, можно пренебречь вкладом торцевой поверхности $S_{\text{торец}} = 2\pi \frac{D^2}{4}$ в общую площадь поверхности осаждения.

В данном выражении для первого цикла пироуплотнения величины d и ℓ постоянны, тогда

$$\begin{aligned}\frac{\rho}{4} \frac{d(D^2)}{d\tau} &= k_m p_{\text{СН}_4} D, \\ \frac{\rho}{4} \frac{2Dd(D)}{d\tau} &= k_m p_{\text{СН}_4} D, \\ \frac{d(D)}{d\tau} &= \frac{2}{\rho} k_m p_{\text{СН}_4}.\end{aligned}\quad (15)$$

Поскольку во время процесса парциальное давление газа постоянно и плотность осаждающегося пироуглерода принимается тоже постоянной, их можно включить в эффективную константу скорости и тогда, при $k_{\text{эф}} = \frac{2k_m p_{\text{СН}_4}}{\rho}$, после интегрирования выражения (15) в пределах $t=0, t=t_{\text{цикла}}$, соответственно D_{n-1} и D_n , получим

$$D_n = D_{n-1} + k_{\text{эф}} t_{\text{цикла}}, \quad (16)$$

где D_n - диаметр филамента волокна с пироуглеродом после n -го цикла пироуплотнения; D_{n-1} - диаметр филамента волокна перед циклом n -го пироуплотнения; $t_{\text{цикла}}$ - продолжительность цикла пироуплотнения.

Таким образом, исходя из полученного выражения (16), толщина слоя пироуглерода на филаменте углеродного волокна линейно связана со временем осаждения и, соответственно, с количеством циклов.

По полученным экспериментальным данным был построен график (рисунок 23) зависимости толщины слоя пироуглерода от количества циклов пироуплотнения. Время одного цикла пироуплотнения составляет 90 ч.

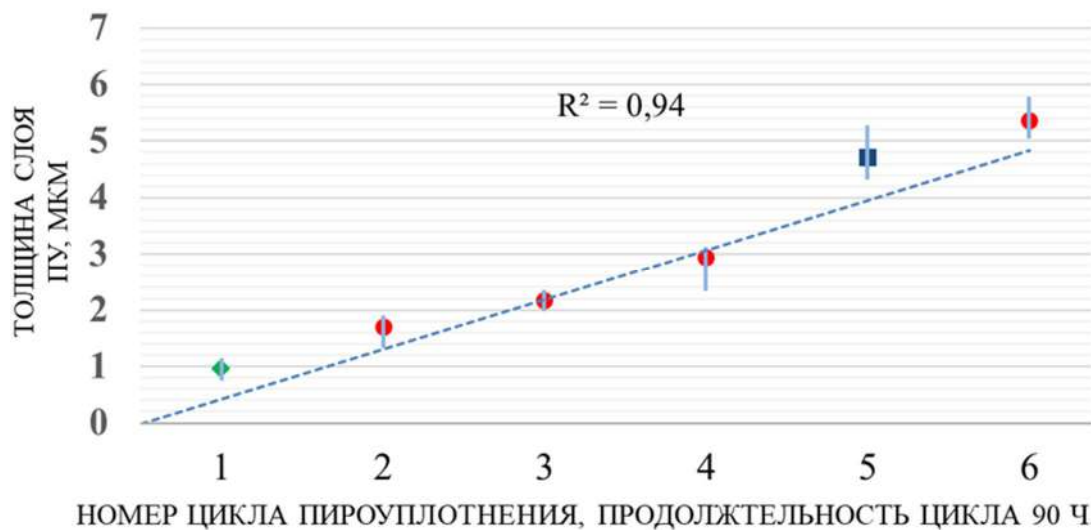


Рисунок 23 — График зависимости толщины слоя пироуглерода от количества циклов пироуплотнения

Действительно, график зависимости толщины слоя пироуглерода на филаменте углеродного волокна от времени процесса носит линейный характер. Однако полученные экспериментальные данные после пяти и шести циклов пироуплотнения имеют тенденцию отклонения от построенной прямой, что свидетельствует о том, что полученная кинетическая модель более точно описывает процессы пироуплотнения, проходящие на начальных этапах формирования слоя пироуглерода на поверхности филаментов углеродного волокна, чем на его завершающих этапах.

Значение толщины слоя пироуглерода после первого цикла пироуплотнения может несколько отклоняться от линейной зависимости за счет изначально неравномерной поверхности филаментов углеродного волокна (области неравномерности поверхности выделены красным на рисунке 24).

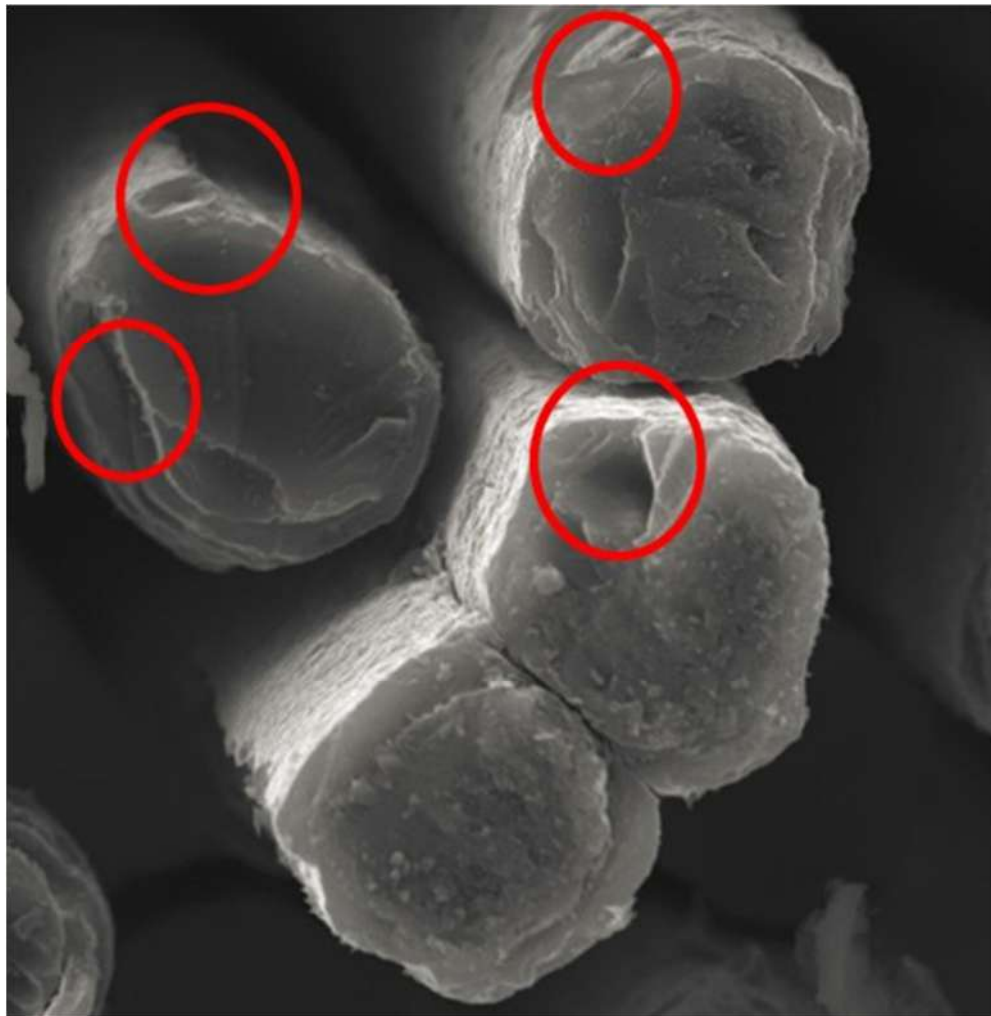


Рисунок 24 — Микрофотографии филаментов углеродного волокна после первого цикла пироуплотнения

Таким образом, при проведении первого цикла пироуплотнения пироуглерод осаждается не только на поверхности филаментов углеродного волокна, но и в зонах дефектов. За счет присутствия дефектов структуры филаментов общая площадь поверхности повышается, следовательно увеличивается число активных центров, а это приводит к локальному увеличению скорости осаждения и, как результат, на поверхности филаментов образуется слой пироуглерода большей толщины.

Прирост толщины слоя пироуглерода в течение пятого цикла пироуплотнения несколько больше, чем после предыдущих. Это может быть связано с тем, что осаждение пироуглерода происходит на увеличившейся поверхности пироуглерода с большим количеством дефектов (активных центров образования слоя пироуглерода). По мере нарастания слоя пироуглерода филаменты начинают объединяться (объединенные филаменты выделены красным на рисунке 25).

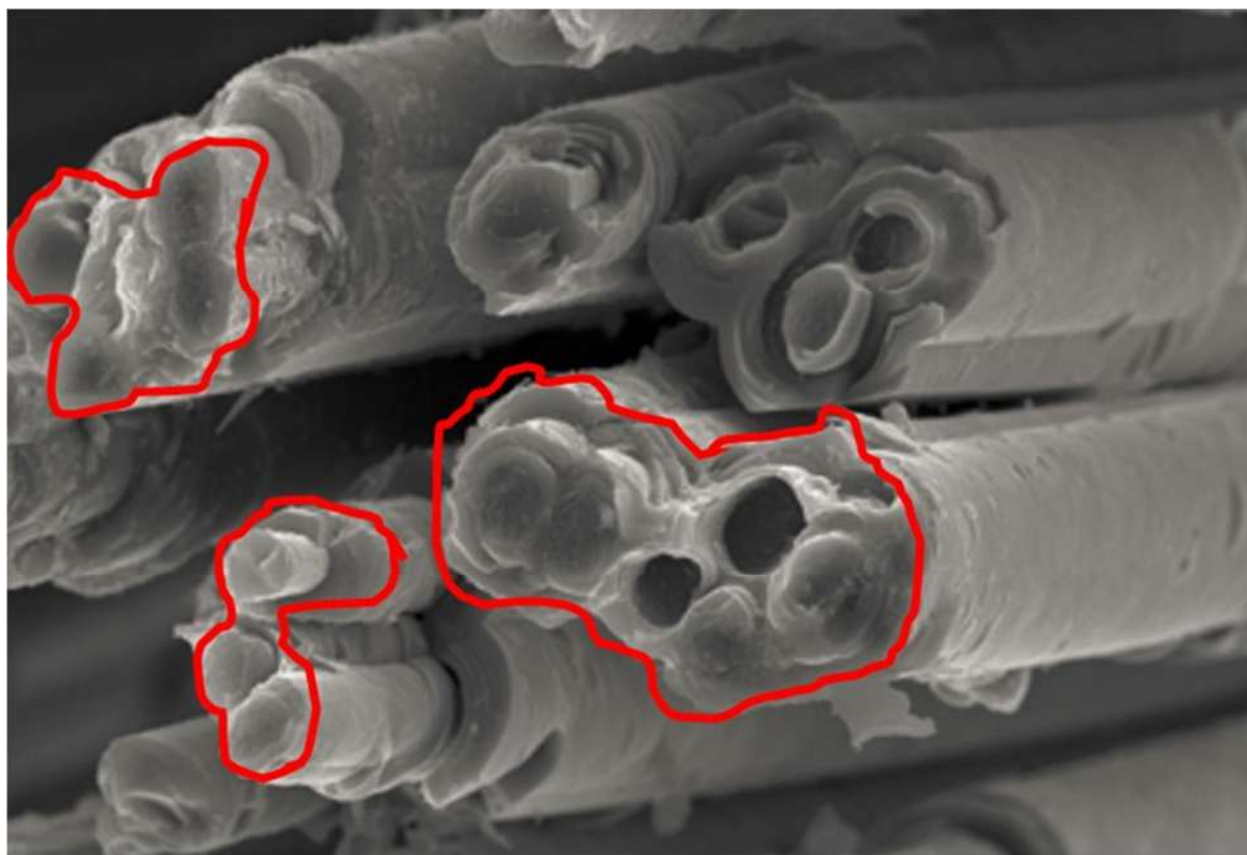


Рисунок 25 — Микрофотографии филаментов углеродного волокна перед пятым циклом пироуплотнения

Далее, с каждым последующим циклом пироуплотнения величина D_n внешнего слоя пироуглерода на каждом филаменте волокна будет возрастать, и, как результат, филаменты будут срастаться (область после срастания по пироуглеродной матрице выделена красным на рисунке 26). Последующее осаждение пироуглерода будет проходить не на отдельных филаментах, а на внешней поверхности пироуглеродной матрицы. В результате объединения снижается удельная поверхность протекания реакции, и уменьшается число активных центров, аналогично описанному в работе [83].

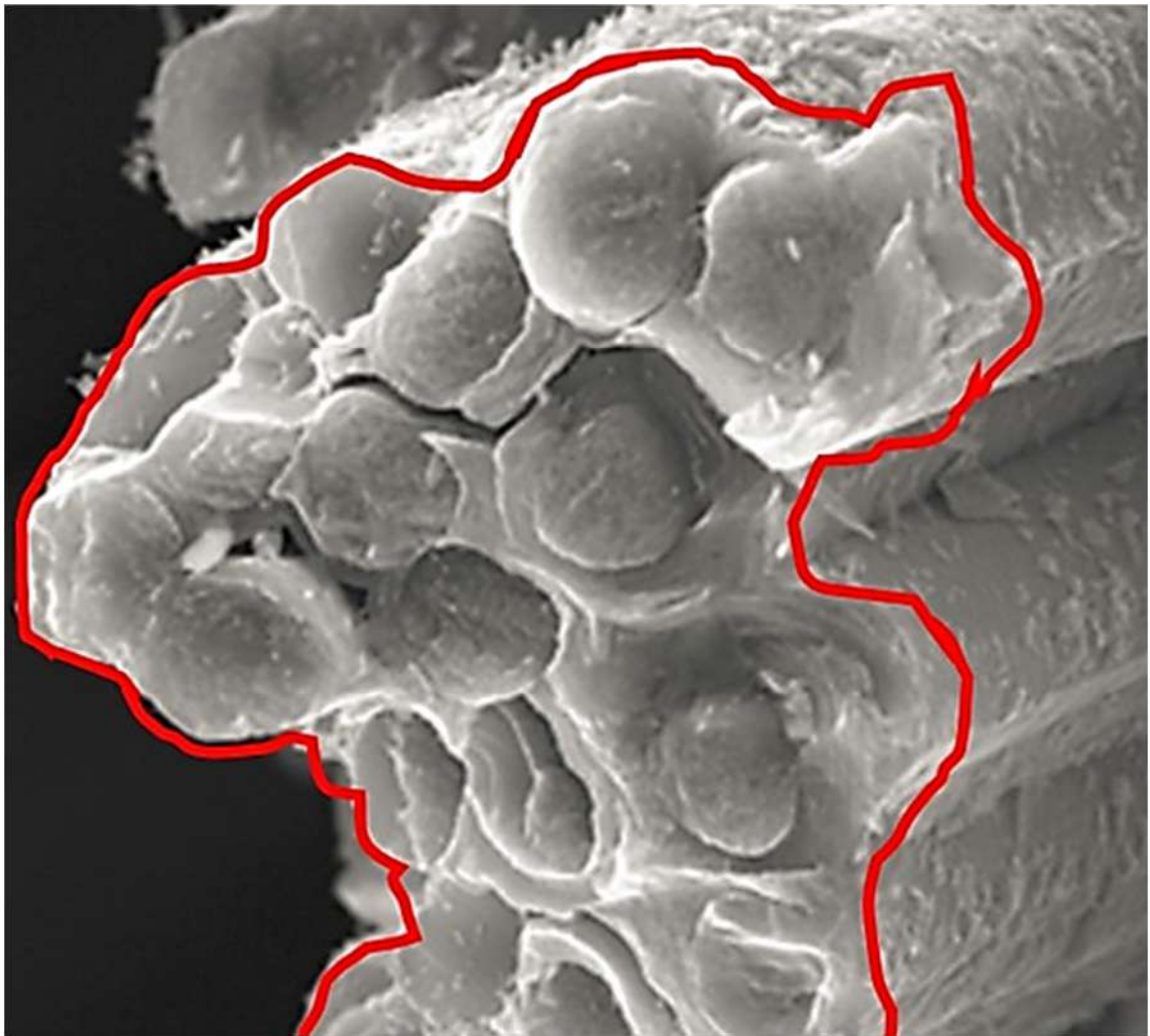


Рисунок 26 — Микрофотографии филаментов углеродного волокна после шестого цикла пироуплотнения

Так, например, рассмотрим пучок углеродного волокна, состоящий из десяти филаментов. Для данного пучка до их слияния общая площадь осаждения в десять раз больше, чем для одного филамента $S_{общ} = 10S$.

Как отмечалось ранее, со временем осаждение пироуглерода происходит не на индивидуальном филаменте волокна, а на объединенной пироуглеродным слоем поверхностях нескольких волокон. Начиная с шестого цикла и далее, осаждение пироуглерода, идет уже не на суммарной поверхности десяти филаментов пучка волокна, а на заполнившей и объединившей филаменты «оболочке» пироуглерода, как показано на рисунке 27.

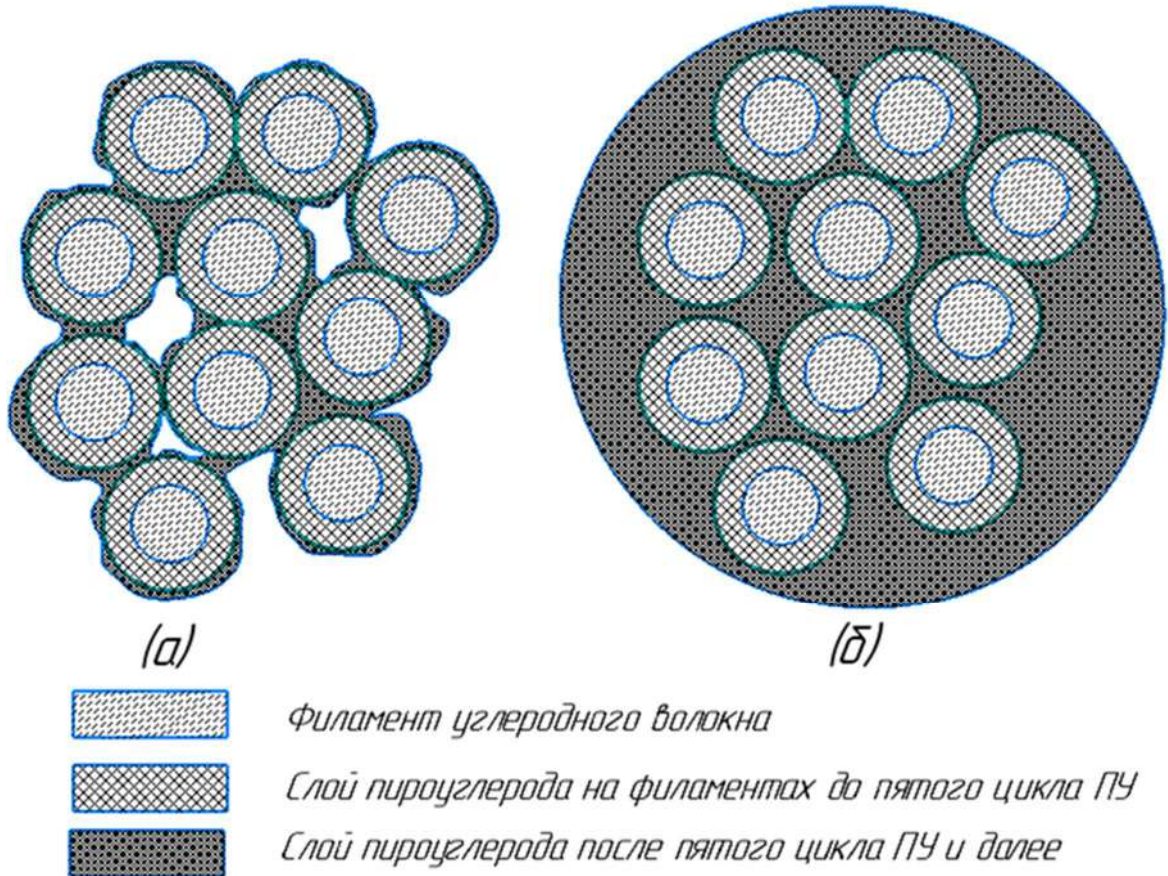


Рисунок 27 — Слой пироуглерода на поверхности пучка из десяти филаментов волокна: «а» - после пяти циклов пироуплотнения; «б» - после шести и далее циклов пироуплотнения

Таким образом, величина общей площади поверхности $S_{общ.}$ для десяти филаментов перед пятым циклом пироуплотнения в несколько раз больше, чем данная величина перед шестым циклом. Через несколько циклов доступность активных центров пироуплотнения уменьшится, и увеличение толщины слоя пироуглерода будет незначительным. Фактически, после срачивания филаментов изменяется механизм осаждения твердого углерода на поверхности, свойства которой отличны от первоначальных.

Зная механизм формирования слоя пироуглерода на поверхности филамента углеродного волокна, имея опытные данные, коррелирующие с установленной кинетической моделью, можно предположить, как будет выглядеть график зависимости толщины слоя пироуглерода от количества циклов пироуплотнения при большем количестве циклов. Предполагаемый график зависимости толщины слоя пироуглерода от количества циклов пироуплотнения приведен на рисунке 28.

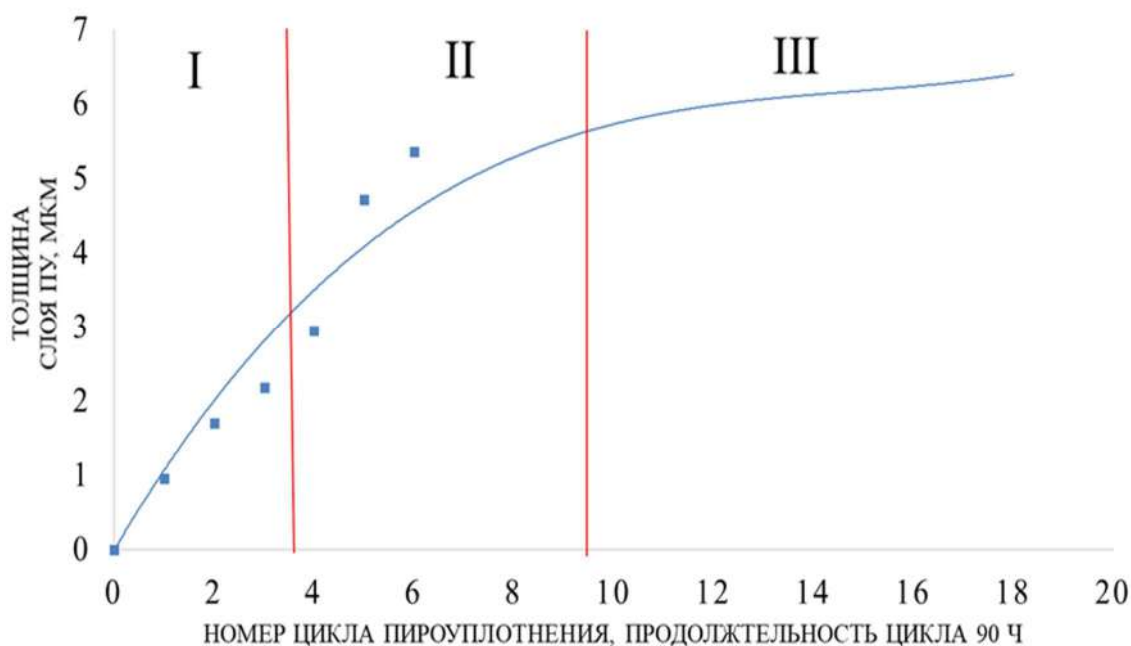


Рисунок 28 — График зависимости толщины слоя пироуглерода от большего количества циклов пироуплотнения

На данном графике можно выделить три области:

Область I — область начальных циклов ПУ. В данной области происходит активный рост пироуглерода на поверхности филамента углеродного волокна, и он подчиняется ранее установленной зависимости от времени процесса.

Область II — в данной области скорость накопления слоя пироуглерода снижается, поскольку пироуглерод осаждается уже не на филаментах волокна, а на сформировавшейся в результате предыдущих процессов пироуглеродной матрице.

Область III — данная область характеризуется незначительной толщиной накопления слоя пироуглерода, как неоднократно отмечалось разными авторами в приведенных литературных источниках.

Зная механизм осаждения пироуглерода на поверхности углеродного волокна, можно предположить толщину слоя пироуглерода, образующегося на поверхности дисперсно и хаотично армированного углеродными волокнами УУКМ. Однако определение толщины слоя пироуглерода для оценки его вклада в свойства данного материала (прочность, псевдопластичность и т.д.) недостаточно.

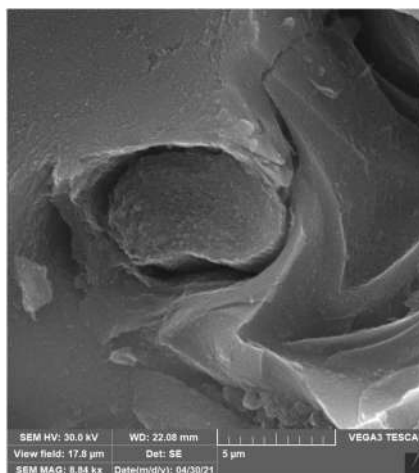
Перспективным направлением исследований является анализ текстуры получаемого пироуглеродного покрытия с целью ее классификации. Как отмечалось ранее данную классификацию можно провести на основе оптической анизотропии [84-87]. В зависимости от оптической активности в плоско поляризованном свете различают анизотропный и изотропный ПУ. Далее происходит более детальная градация анизотропного ПУ в зависимости от значения угла анализатора относительно поляризатора, при котором в определенном секторе мальтийского креста появляется минимальная яркость (понятие угла экстинкции A_e). Выделяют три основных типа ПУ: с высокой (НТ, $A_e=15-23^\circ$), средней (МТ, $A_e=10-14^\circ$) и низкой (ЛТ, $A_e=10-5^\circ$) текстурой.

Кроме этого, среди НТ (high textured) пироуглерода различают также груболаминарную (Rough lamina, RL) и регенеративно-ламинарную (Regenerative lamina, ReL) текстуры, которые при проведении анализа методом рамановской спектроскопии дают различную ширину пика (FWHMD). Так, например, у ReL ПУ выше плотность структурных дефектов, о чем свидетельствует более широкая FWHMD [87].

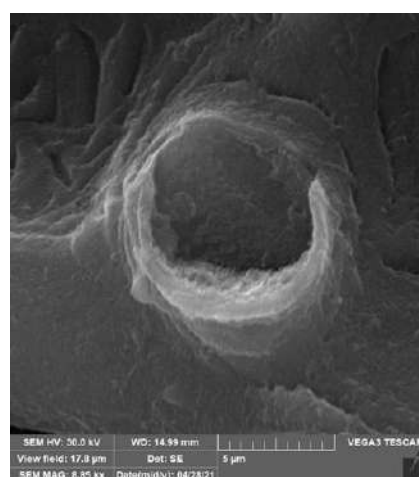
При этом текстурные характеристики, которые определяются посредством оптической, электронной и рамановской микроскопии не зависят от структурных характеристик (межплоскостного расстояния d_{002} , степени графитации g , высота кристаллитов L_c). В связи с чем, как отмечают авторы работы [88], для полного описания структуры матрицы требуется проведения рентгенофазового анализа.

4.3.2 Особенности уплотнения пироуглеродом углерод-углеродного материала на пековых матрицах для создания комбинированной матрицы

Исследование микроструктуры материала до и после пироуплотнения показало, что после циклов пропитки и карбонизации под давлением в структуре материала остаются открытые поры, а также зазоры между волокном и матрицей (рисунок 29 «а»). Пироуглерод заполняет зазоры между волокном и матрицей (рисунок 29 «б»), и как результат обеспечивает более высокую прочность при сжатии. Стоит отметить, что степень заполнения пироуглеродом зависит от начального размера пор и зазоров между волокном и матрицей.



«а»



«б»

Рисунок 29 — «а» - образец плотностью $1,89 \text{ г/см}^3$ после циклов пропитки и карбонизации под давлением без пироуплотнения; «б» - образец плотностью $1,92 \text{ г/см}^3$ после циклов пропитки и карбонизации под давлением и дополнительного цикла пироуплотнения

Пироуглерод также осаждается на стенках пор слоем толщиной 0,03-0,06 мкм с округлыми глобулярными образованиями (рисунок 30).

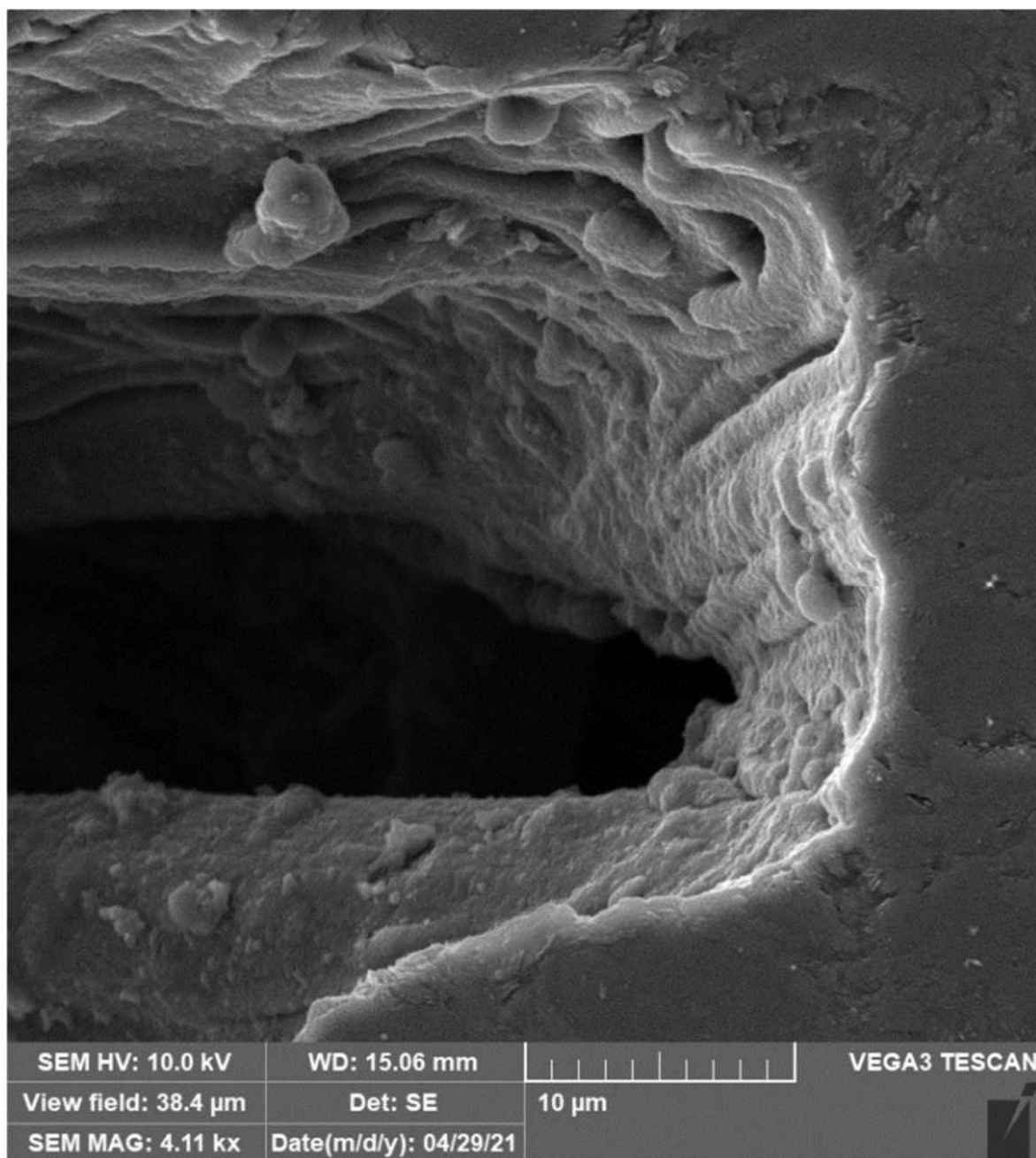


Рисунок 30 — Пора образца после циклов пропитки и карбонизации под давлением и дополнительного цикла пироуплотнения

Исследования подтвердили, что после проведения процесса пиролитического уплотнения у образцов исследуемого материала возрастает плотность, твердость, а также предел прочности при сжатии. Полученные данные по образцам различной плотности до и после процесса пироуплотнения приведены в таблице 4.

Таблица 4. Данные по образцам до и после пироуплотнения

№	До пироуплотнения			После пироуплотнения			$\Delta\rho$, %	$\Delta\sigma$, %	$\Delta HR5/60$, %
	ρ , г/см ³	σ , МПа	HR5/60	ρ , г/см ³	σ , МПа	HR5/60			
1	1,84	152,18	72,5	1,9	168,53	99,7	3,26	10,74	37,52
2	1,85	156,06	86,8	1,9	173,2	104,4	2,70	10,98	20,28
3	1,86	173,64	79,5	1,9	190,34	101,6	2,15	9,62	27,80
4	1,87	167,3	87,5	1,91	193,58	104,1	2,14	15,71	18,97
5	1,89	176,41	91,2	1,92	201,26	104	1,59	14,09	14,04
6	1,89	174,42	90,1	1,92	194,75	105,7	1,59	11,66	17,31
7	1,92	202,57	96	1,94	214,22	102,3	1,04	5,75	6,56
8	1,93	200,65	96	1,94	210,24	108,8	0,52	4,78	13,33
9	1,94	208,58	98,7	1,95	219,06	108,1	0,52	5,02	9,52

Где

ρ - кажущаяся плотность, г/см³;

σ – предел прочности при сжатии, МПа;

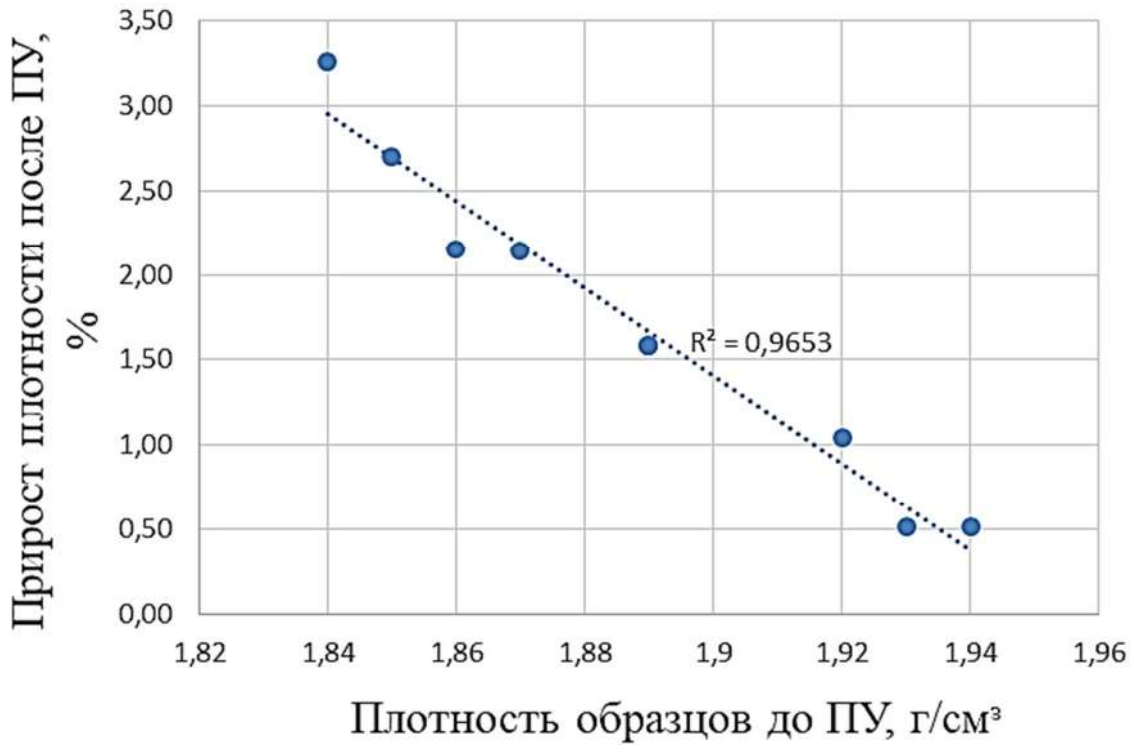
HR5/60 – твердость по Роквеллу;

$\Delta\rho$ - прирост кажущейся плотности, %;

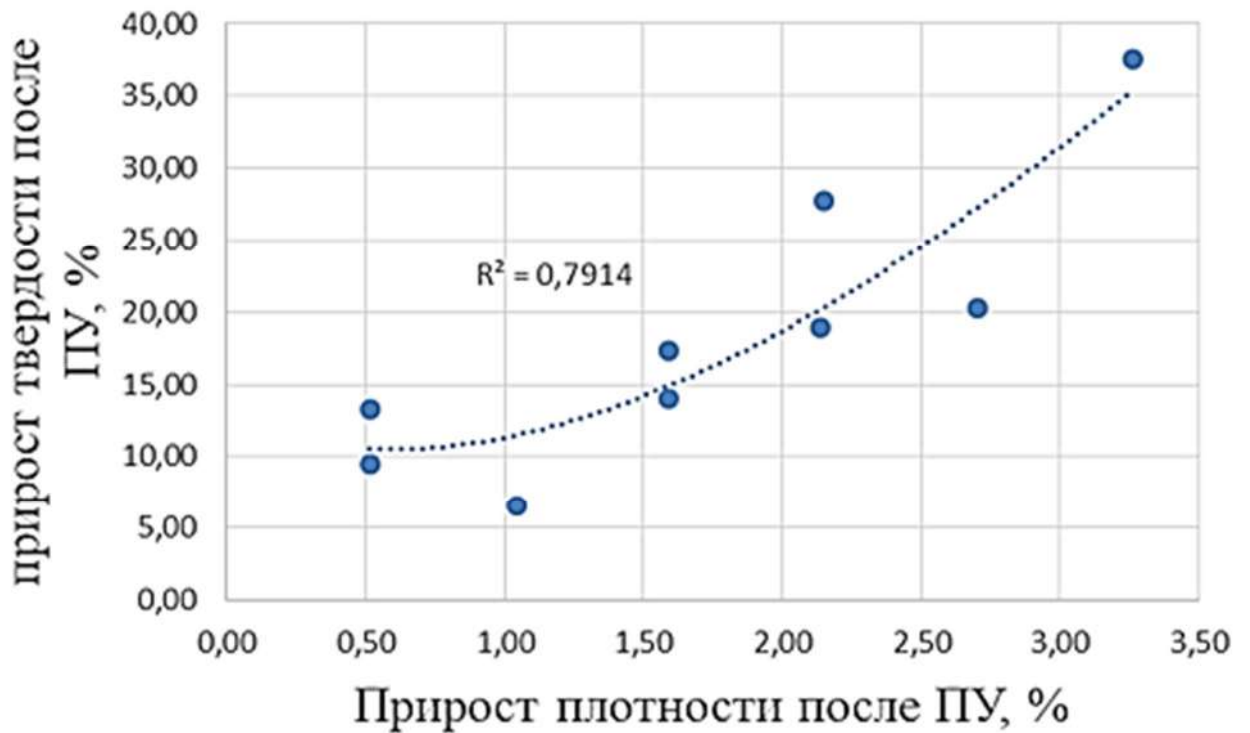
$\Delta\sigma$ – прирост предела прочности при сжатии; %

$\Delta HR5/60$ – прирост твердости.

На основании данных таблицы 4 были построены зависимости прироста плотности и твердости после процесса пиролитического уплотнения (рисунок 31).



«а»



«б»

Рисунок 31 — Зависимости прироста плотности («а») и твердости («б») после процесса пироуплотнения

На рисунке 31 «а» видно, что наибольший прирост плотности после пироуплотнения происходит на образцах, изначально характеризующихся наименьшим значением плотности, тогда как на образцах более высокой плотности ее прирост минимален, вероятно, это связано с низкой пористостью более плотных образцов. Также показано, что после пироуплотнения зависимость прироста твердости от прироста плотности материала имеет практически линейный характер (рисунок 31 «б»), это объясняется тем, что пироуглерод имеет повышенное значение твердости и, его осаждается больше в образцах, обладающих более высоким значением пористости.

На рисунке 32 «а» приведена микрофотография матрицы материала после жидкофазного уплотнения и последующей карбонизации. Матрица характеризуется наличием множества коксовых чешуек на поверхности. После процесса пироуплотнения (рисунок 32 «б») пироуглерод заполняет области между коксовыми чешуйками и откладывается, утолщая их, тем самым заполняя собой свободное пространство.

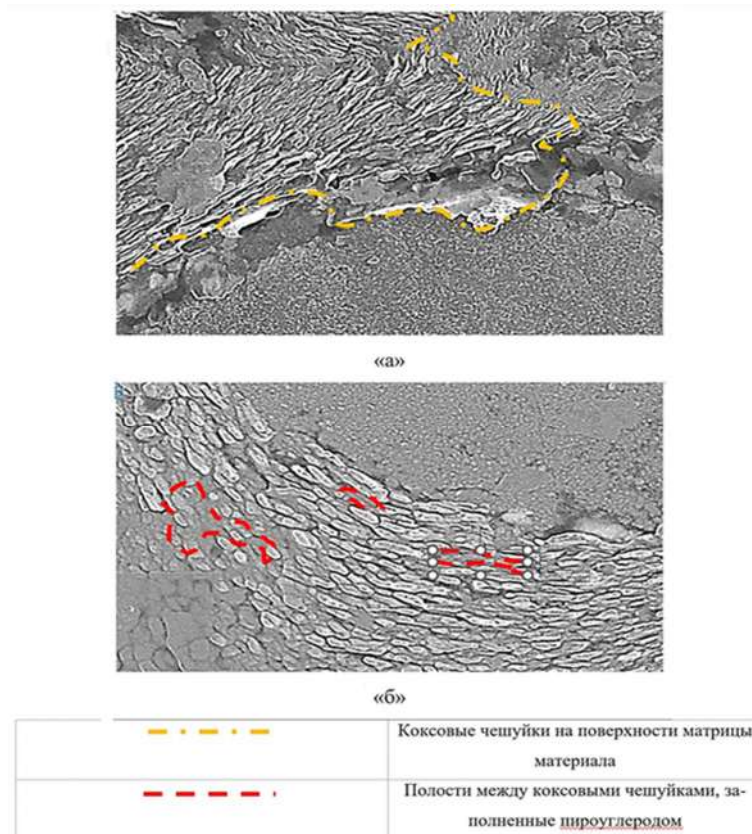


Рисунок 32 — Микрофотографии участков матрицы, (а) - до пироуплотнения; (б) – после пироуплотнения

Зависимость прироста прочности при сжатии от прироста плотности после пироуплотнения показана на рисунке 33. По форме данной кривой можно сделать вывод, что пироуплотнение наиболее эффективно повышает прочность на сжатие на 12-16 % образцов плотностью 1,87 - 1,89 г/см³ в области II на рисунке 33 при приросте плотности 1,5 - 2 %, что подтверждает ранее высказанное предположение, что у данных образцов пироуглерод заполняет преимущественно зазор между волокном и матрицей, а также микродефекты материала. У данных образцов в большей степени выражен эффект поверхностного упрочнения. Как результат материал становится более монолитным, и при разрушении в структуре присутствует меньше концентраторов напряжения.

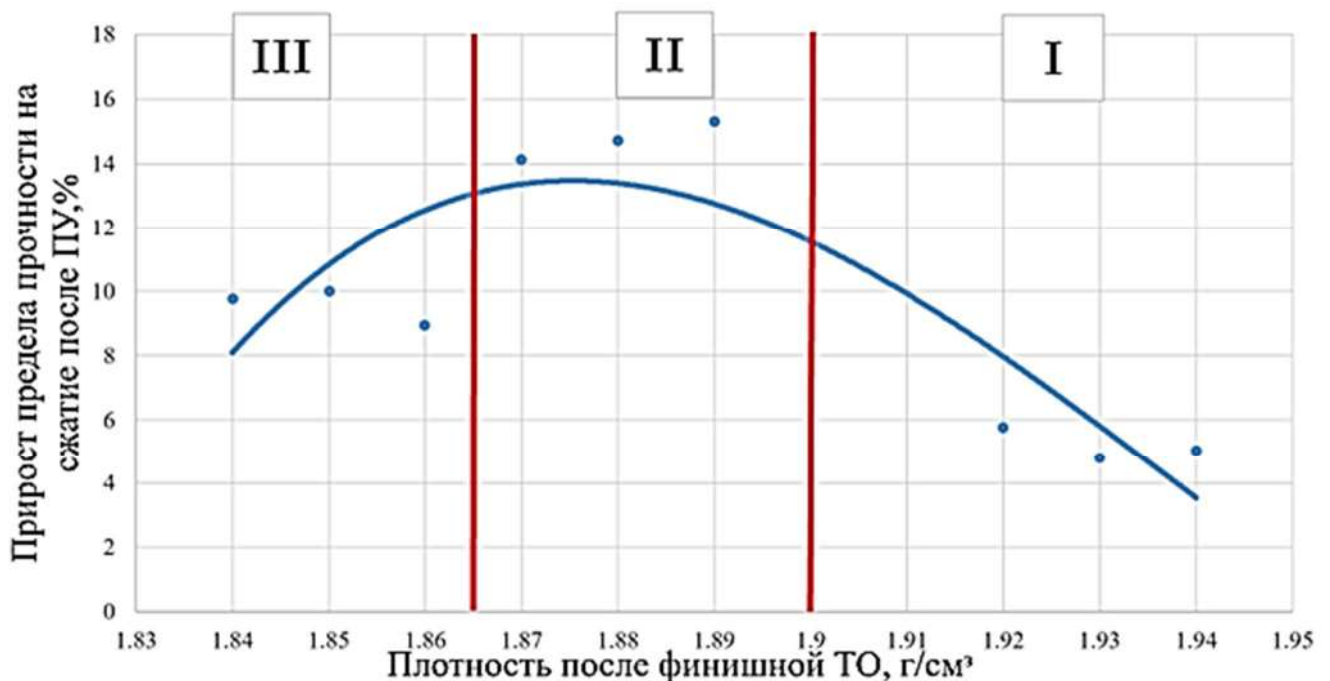
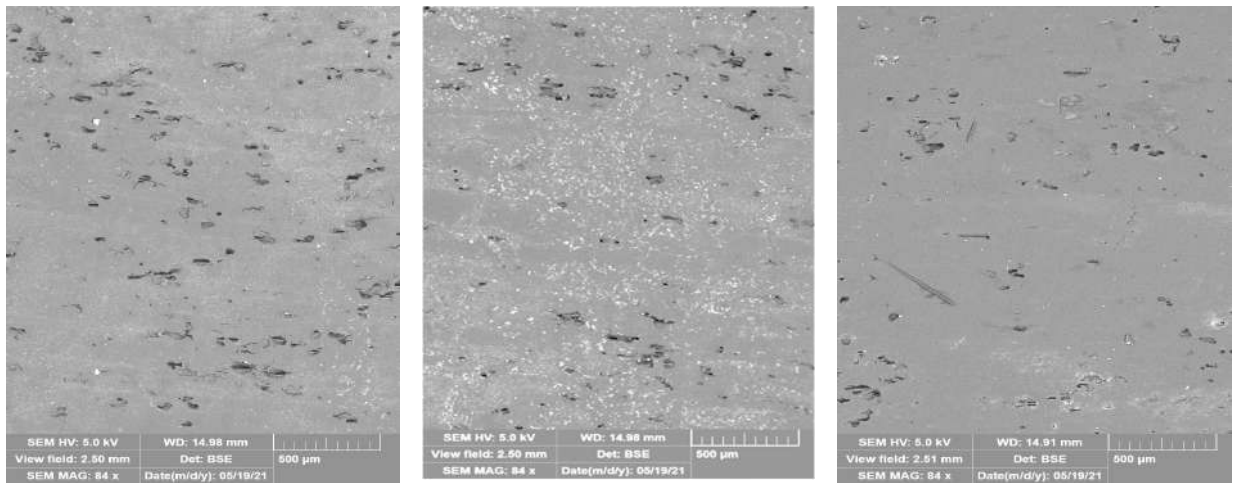


Рисунок 33 — Зависимость прироста прочности при сжатии от прироста плотности после пироуплотнения: область III — образцы начальной плотности 1,84-1,86 г/см³, область II — образцы начальной плотности 1,87-1,89 г/см³, область I — образцы начальной плотности 1,93-1,94 г/см³

При помощи сканирующей электронной микроскопии были получены данные о распределении пор в материале в зависимости от его плотности. Следует отметить, что пористость материала определяется его структурой, заложенной на предыдущих технологических переделах.

Иллюстрации распределения открытой пористости на поверхности шлифа в соответствии с плотностью образца представлена на рисунке 34. Образцы, обладающие плотностью (1,84-1,86 г/см³), отличаются высокой пористостью, процентное содержание пор составляет 3,72% (рисунок 34 «а»). В свою очередь образцы изначально высокой плотности (1,93-1,94 г/см³) обладают низкой пористостью и прирост плотности за счет пироуглерода минимален, процентное содержание пор 1,99% (рисунок 34 «в»). Материал плотностью 1,87 - 1,89 г/см³ (рисунок 34 «б») характеризуется относительно невысокой пористостью, (процентное содержание пор – 3,01%), и небольшим диаметром пор.



а) Пористость 3,72%

Ср. значение: 19,01 мкм

Мин. – 10,8 мкм

Макс. – 38 мкм

б) Пористость 3,01%

Ср. значение: 17,64 мкм

Мин. – 9,6 мкм

Макс. – 32,2 мкм

в) Пористость 1,99%

Ср. значение: 7,50 мкм

Мин. – 4,44 мкм

Макс. – 14 мкм

Рисунок 34 — Микрофотографии образцов различной плотности до пироуплотнения: «а» - 1,85 г/см³, «б» - 1,87 г/см³, «в» - 1,92 г/см³

По полученным данным также можно оценить эффективность жидкофазной (пеком) пропитки и газофазного уплотнения (пироуглеродом) образцов различной плотности и структуры.

При небольшом приросте плотности порядка 0,5 - 1% после пироуплотнения на образцах изначально высокой плотности 1,93 - 1,94 г/см³ не наблюдается ощутимого прироста прочности. Как отмечалось ранее, это связано прежде всего со структурой полученных образцов — поры малого диаметра и небольшой зазор

между волокном и матрицей. В данном случае при жидкофазной пропитке высокотемпературный пек, обладая малой смачиваемостью и высокой вязкостью, не может эффективно проникать в мелкие поры.

Образцы, обладающие плотностью 1,84 - 1,86 г/см³, характеризуются порами большего диаметра, чем остальные рассматриваемые образцы. По приведенным на рисунке 35 гистограммам видно, что для образцов данной плотности для достижения высоких значений предела прочности при сжатии более эффективным является дополнительный цикл пропитки и карбонизации под давлением.

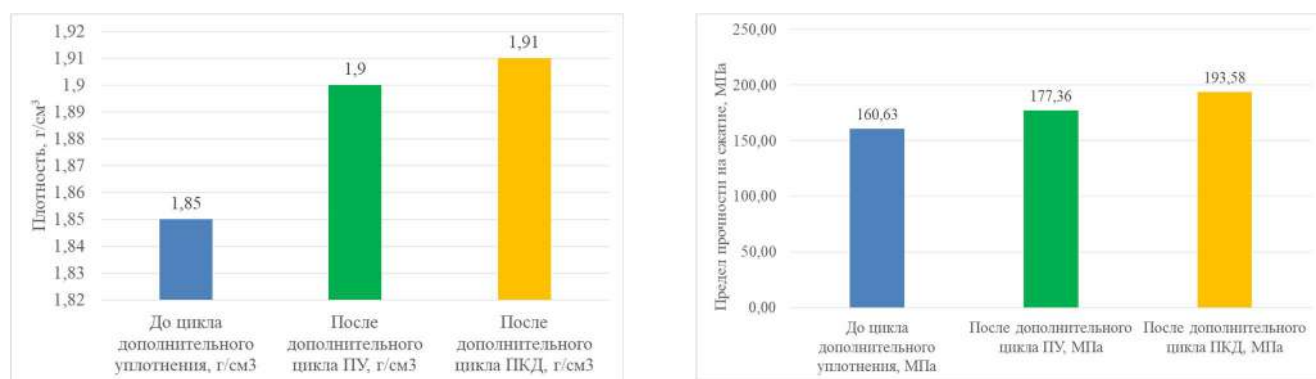


Рисунок 35 — Плотность и предел прочности при сжатии образцов плотностью 1,84-1,86 г/см³ после пироуплотнения и после дополнительного цикла пропитки и карбонизации под давлением

4.4 Выводы о влиянии режима процесса пиролитического уплотнения на свойства и структуру углерод-углеродных композиционных материалов

1. Зная механизм осаждения пироуглерода на поверхности подложки, и применяя комплексный подход в изучении характеристик образующегося пироуглерода на поверхности композиционного материала, можно получить широкое представление о его характеристиках, что необходимо для оценки влияния ПУ на физико-механические свойства композита, которые существенно меняются в зависимости от природы созданного ПУ покрытия.

2. Установлено, что выбор способа уплотнения высокоплотных УУКМ зависит от плотности и структуры материала. Показано, что материалы плотностью

1,84 - 1,86 г/см³ эффективнее уплотнять путем пропитки пеком и карбонизации под давлением. Для материалов плотности выше 1,87 г/см³ наиболее оптимальным способом уплотнения является насыщение материала пиролитическим углеродом из газовой фазы.

3. Показано, что для образцов плотностью 1,87 - 1,89 г/см³ уплотнение из газовой фазы способствует большему приросту на 12-16 % предела прочности при сжатии, чем для других образцов различной плотности.

4. Установлено, что твердость после пироуплотнения более интенсивно увеличивается на образцах с плотностью 1,84 - 1,86 г/см³, что свидетельствует о повышении однородности структуры материала.

5. Методом СЭМ показано, что структура пироуглерода имеет низкую степень текстурирования.

Глава 5. ПРИМЕНЕНИЕ МЕТОДОВ НЕРАЗРУШАЮЩЕГО КОНТРОЛЯ ДЛЯ ГОТОВЫХ ИЗДЕЛИЙ ИЗ УГЛЕРОД-УГЛЕРОДНЫХ МАТЕРИАЛОВ НА БАЗЕ КАРКАСА ИЗ УГЛЕРОДНОГО ВОЛОКНА И ПЕКОВОЙ МАТРИЦЫ

5.1 Применение твердости для оценки физико-механических свойств

В результате проведенных анализов установлено, что зависимость твердость-предел прочности на изгиб для рассматриваемого материала носит убывающий характер (рисунок 36). Данная зависимость объясняется исходя из микроструктуры материала. Поскольку материал хаотично армирован, в нем присутствуют неразделенные жгуты углеродного графитированного волокна. Чем меньше в зоне удельное наполнение волокном и чем больше в ней процент жгутов, тем ниже значения твердости в поперечном сечении и на поверхности трения. Таким образом, можно сделать вывод, что твердость, в некотором приближении, отражает характер армирования материала и с ее помощью можно получить представление о микроструктуре материала. Данная зависимость подчиняется следующему уравнению:

$$HR\ 5/60 = -0,001 \cdot \sigma_{\text{изгиб}}^2 + 0,136 \cdot \sigma_{\text{изгиб}} + 99,682 \quad (17)$$

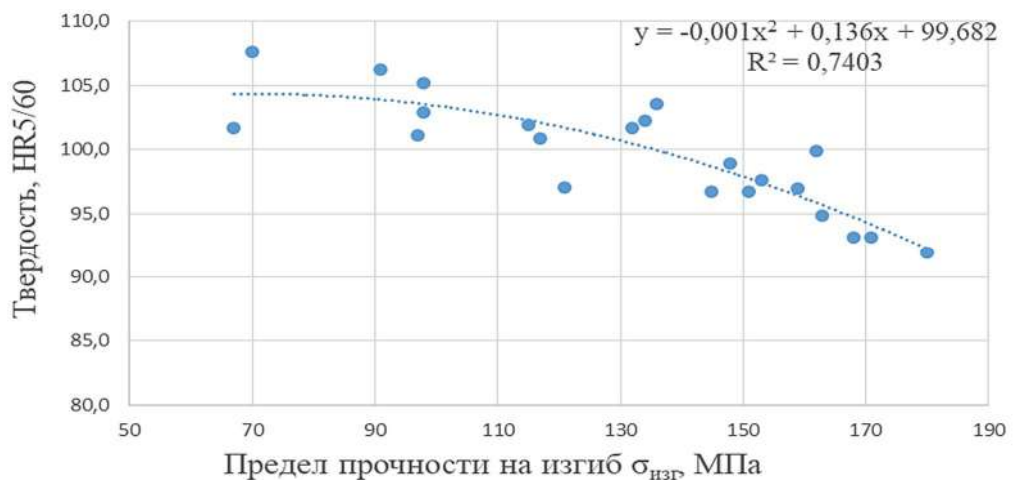


Рисунок 36 — График зависимости твердости от предела прочности на изгиб УУКМ на пековых матрицах

Были проведены исследования по влиянию складок на твердость материала. На рисунке 37 приведен исходный вид вышеуказанной зависимости. Выделенные точки, не попадающие в основную зависимость, характеризуют образцы со складками.

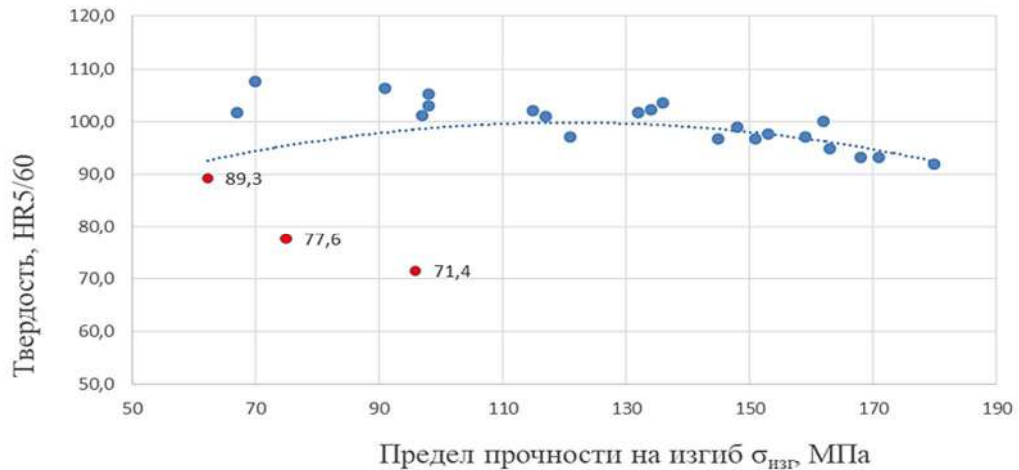


Рисунок 37 — График зависимости твердости от предела прочности на изгиб УУКМ на пековых матрицах с учетом значений образцов со складками

Можно предположить, что различия в твердости обусловлены анизотропией наполнителя, ведь складка — это изменение ориентации волокна. На рисунке 38 представлена фотография складки. На ней видно ярко выраженное различие между направлением армирующего наполнителя внутри складки и за ее пределами. Таким образом, значения, значительно отклоняющиеся от зависимости, приведенной на рисунке 37, характеризуют образцы со складками и пониженным значением предела прочности на изгиб.

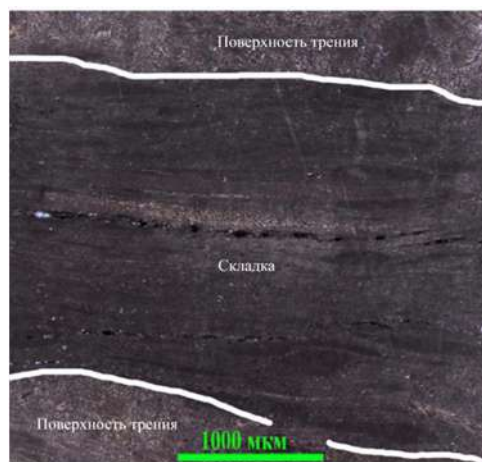


Рисунок 38 — Фотография складки УУКМ на базе каркаса из углеродного волокна

Зависимость твердость-предел прочности на сжатие имеет возрастающий характер (рисунок 39). Данная зависимость подчиняется следующему уравнению:

$$HR\ 5/60 = 40,698 \cdot \sigma_{\text{сжатие}}^{0,1829} \quad (18)$$

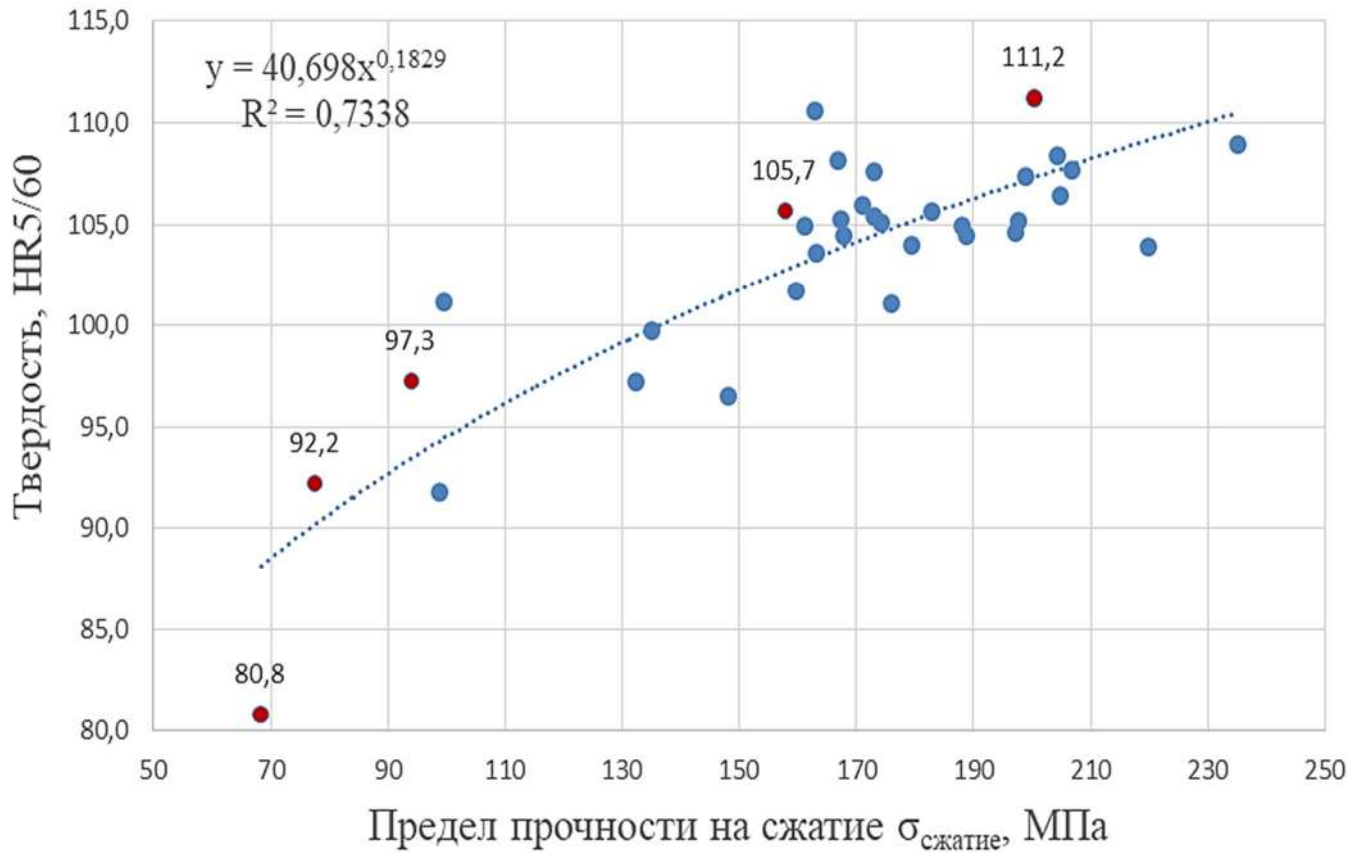


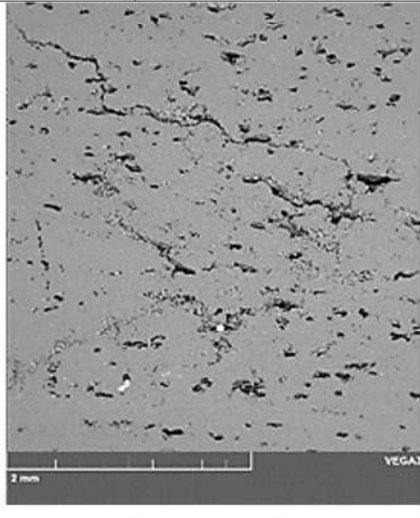
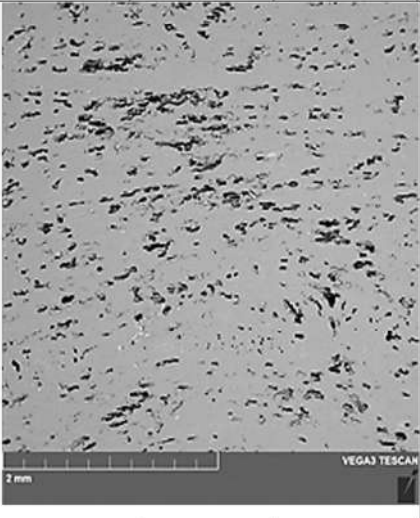
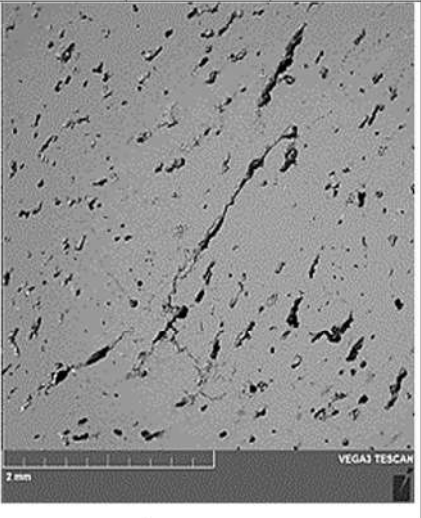
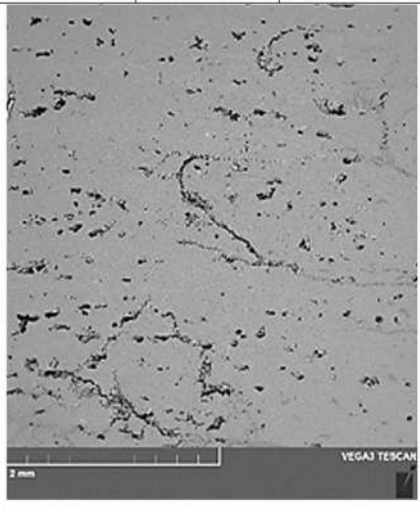
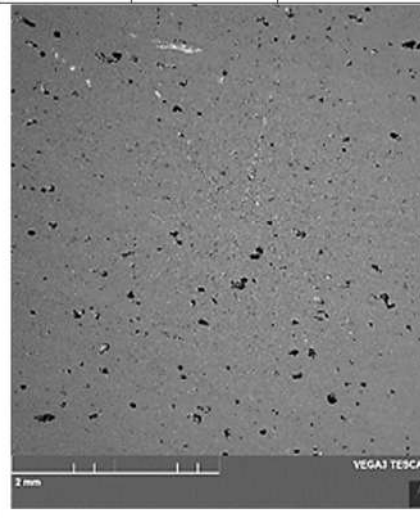
Рисунок 39 — График зависимости твердости от предела прочности на сжатие УУКМ на пековых матрицах

Армирующий наполнитель представлен в материале в двух структурных образованиях: жгуты и монофиламенты. В свою очередь зоны с высокой твердостью, характеризуются высоким армированием монофиламентами и небольшим процентом жгутов, и, следовательно, высоким значением предела прочности на сжатие. Для зон с низкой твердостью ситуация противоположная. Однако, наличие неразделенных жгутов, нарушающих плоскость укладки волокон, может привести к образованию пустот в межжгутовом пространстве, существенно снизив предел прочности на сжатие.

На значение предела прочность на сжатие материала оказывают влияние множество факторов: пористость, наличие микродефектов и т.д. В диапазоне значений предела прочности на сжатие от 80 до 115 МПа были отобраны несколько

образцов и проведен их микроскопический анализ и измерение твердости. Результаты исследований приведены в таблице 5 и на рисунке 40.

Таблица 5. Значения пористости и твердости образцов в различных диапазонах предела прочности на сжатие

Микрофотографии структуры образцов								
$\sigma_{\text{сжатие}}$, МПа	HR 5/60	П, %	$\sigma_{\text{сжатие}}$, МПа	HR 5/60	П, %	$\sigma_{\text{сжатие}}$, МПа	HR 5/60	П, %
68,3	80,8	6,11	77,57	92,2	5,73	94	97,3	5,63
								
$\sigma_{\text{сжатие}}$, МПа	HR 5/60	П, %	$\sigma_{\text{сжатие}}$, МПа	HR 5/60	П, %			
157,83	105,7	4,68	200,34	111,2	1,73			
								

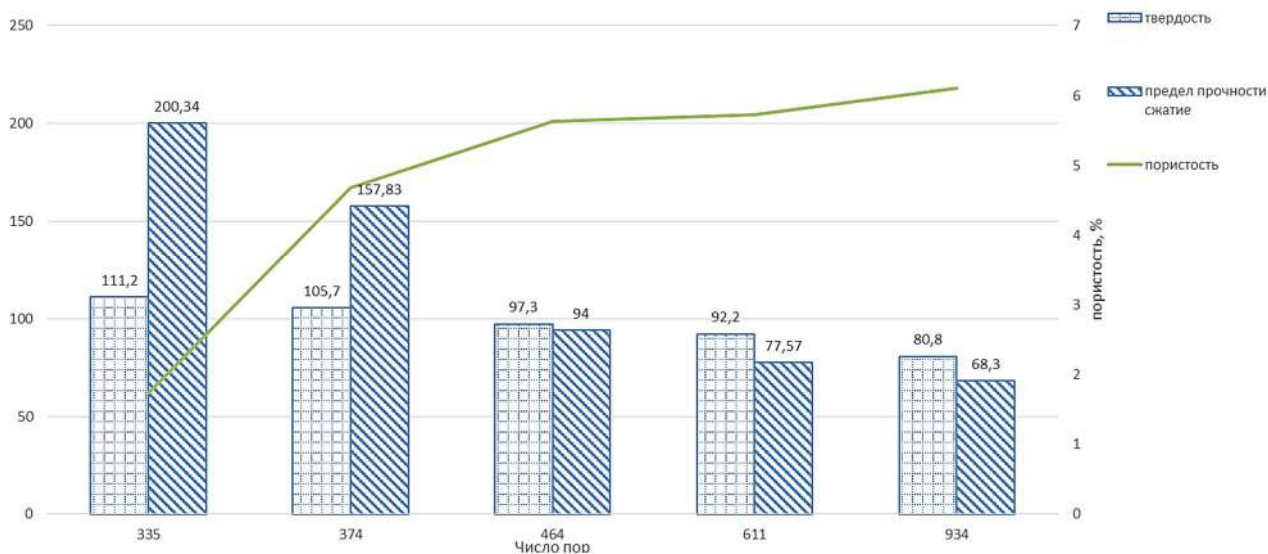


Рисунок 40 — Связь между твердостью и пределом прочности при сжатии в зависимости от пористости материала

Полученные зависимости показывают, что образцы материалов, обладающих высокими значениями пористости (более 5%), а также характеризующиеся большим количеством пор обладают низкими значениями предела прочности на сжатие. На фотографиях структуры видно, что поры являются концентраторами напряжений при разрушении, значит, пористость является величиной, по которой также можно оценивать прочность материала, в частности, при сжатии.

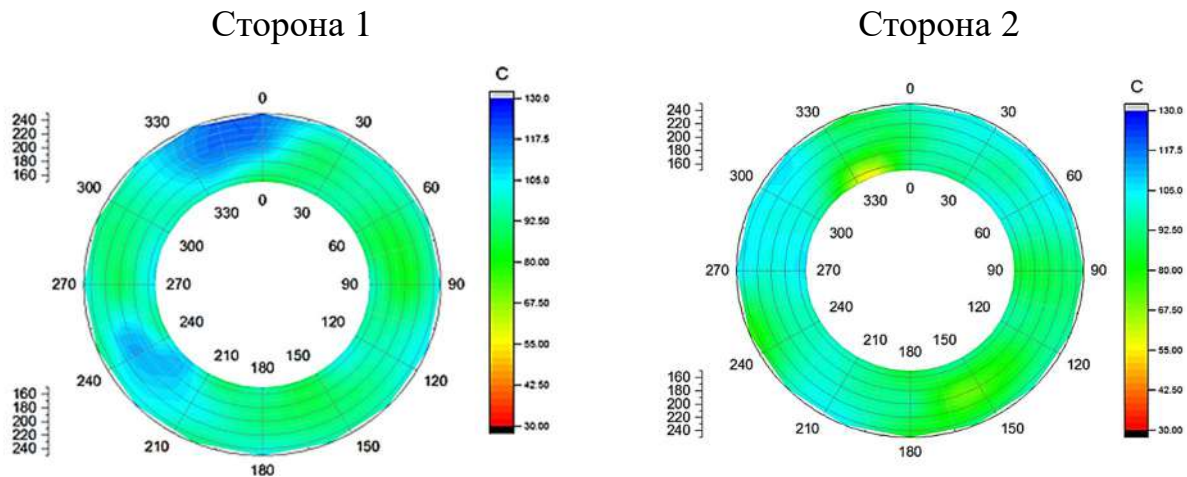
5.2 Выводы по оценке применения твердости, как неразрушающего метода контроля

Таким образом, поскольку твердость напрямую связана со структурой материала, имея массив статистических данных зависимости прочности, плотности, теплопроводности от твердости исследуемого материала, можно оценить его свойства, не прибегая к длительному процессу подготовки образцов для испытаний, и не проводя разрушающий контроль.

Так для проведения контроля готовой продукции можно использовать метод построения карты твердости. Для построения карты твердости использовался

программный пакет OriginPro. Диск разделяется на 16 равных секторов, и на каждом секторе производится по 3 замера твердости на одинаковом расстоянии. Каждому интервалу значений твердости присваивается цвет, отражающий его значение. На рисунке 41 приведены примеры карт твердости. Средние значения твердости диска 1 находятся в пределах 100-110, без значительных областей значений ниже 80. Исходя из ранее полученных данных, можно сделать вывод, что данный диск обладает высокими прочностными характеристиками. В свою очередь на карте твердости диска 2 выявлены большие области, со значениями твердости 30 и ниже. Данные области характеризуются низкими значениями прочности, и при эксплуатации данное изделия может разрушиться именно в этих областях.

Диск 1



Диск 2

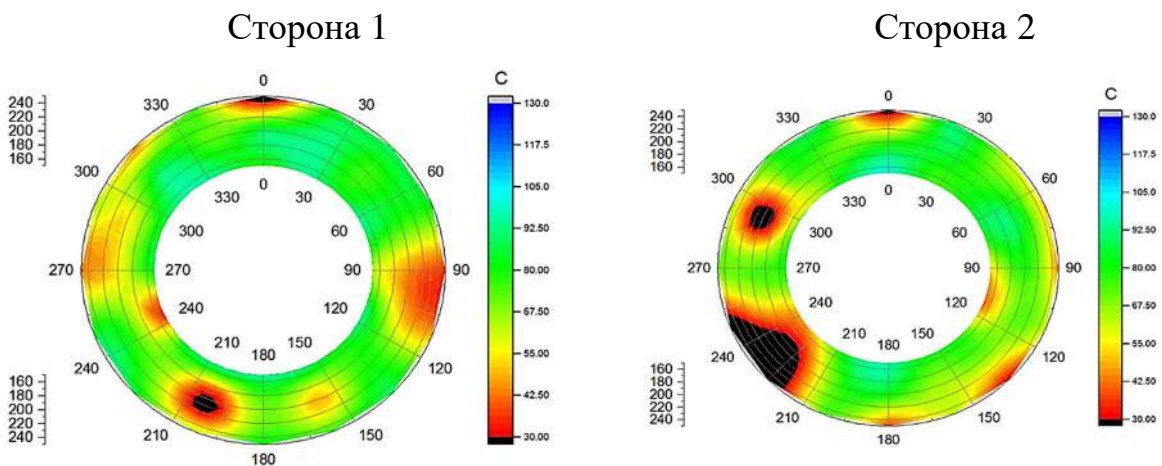


Рисунок 41 — Карта твердости 2х дисков

5.3 Применение спектроскопии комбинационного рассеяния для оценки свойств углерод-углеродных материалов на базе каркаса из углеродного волокна и пековой матрицы

На рисунке 42 представлены спектры рассматриваемого УУКМ на базе графитированного волокна и пековой матрицы.

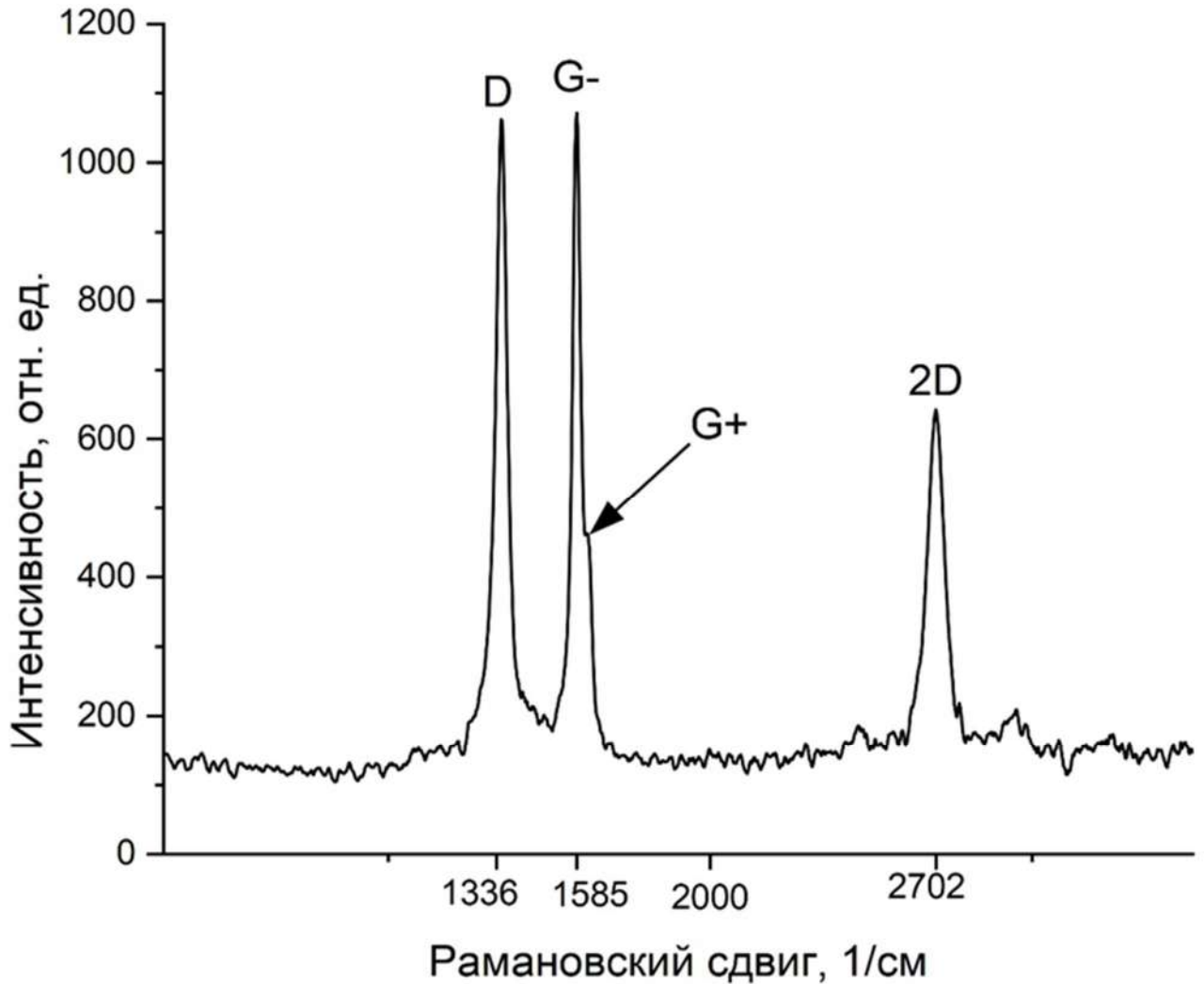


Рисунок 42 — КР спектр УУКМ на базе графитированного волокна и пековой матрицы

Спектры УУКМ обладают рядом характеристических линий, из которых обычно выделяют линии первого порядка G при 1580–1595 1/см и D при 1320–1340 1/см. На спектре также присутствуют линии второго порядка: D, 2D и G при 2440–2460 1/см, 2690–2730 1/см, и 2940–2960 1/см соответственно. Ширина и относительная интенсивность линии G характеризует степень графитизации УУКМ, при этом у линии G может присутствовать «плечо» G+. Это свойственно

для УУКМ, поскольку наполнителем и связующим для данных материалов могут выступать также различные УМ (в данном случае углеродные волокна и пеки). В рассматриваемом материале линия G+ отвечает за наличие пековой матрицы в композите.

О степени совершенности структуры можно судить по ширине и по отношению площадей под линиями G и D, а также по данным характеристикам для 2D линии. Как отмечалось ранее, линия G соответствует колебаниям в графитоподобных структурах, а линия D — дефектам и дислокациям в углеродной матрице. Узкие аналитические линии свидетельствуют о более упорядоченной кристаллической структуре, тогда как широкие указывают на высокую степень аморфности или дефектности [89-90].

При повышении температуры термообработки происходит реструктуризация углеродного материала, что приводит к уменьшению количества дефектов и увеличению упорядоченности кристаллической решетки. Эти изменения можно отслеживать с помощью рамановской спектроскопии, наблюдая изменения в линиях G, D и 2D.

Так, было подготовлено несколько образцов рассматриваемого УУКМ, отличающихся конечной температурой термообработки (ТО), после получения КР спектров определено отношение интенсивностей аналитических линий D/G (таблица 6).

Таблица 6. Образцы и температура финишной ТО

№ образца	Конечная температура высокотемпературной обработки, °С	Отношение интенсивностей D/G
1	1900	1,365
2	2050	1,064
3	2150	1,03
4	2300	1
5	2400	0,98

На рисунке 43 приведены спектры УУКМ, полученных при различных финишных температурах высокотемпературной обработки.

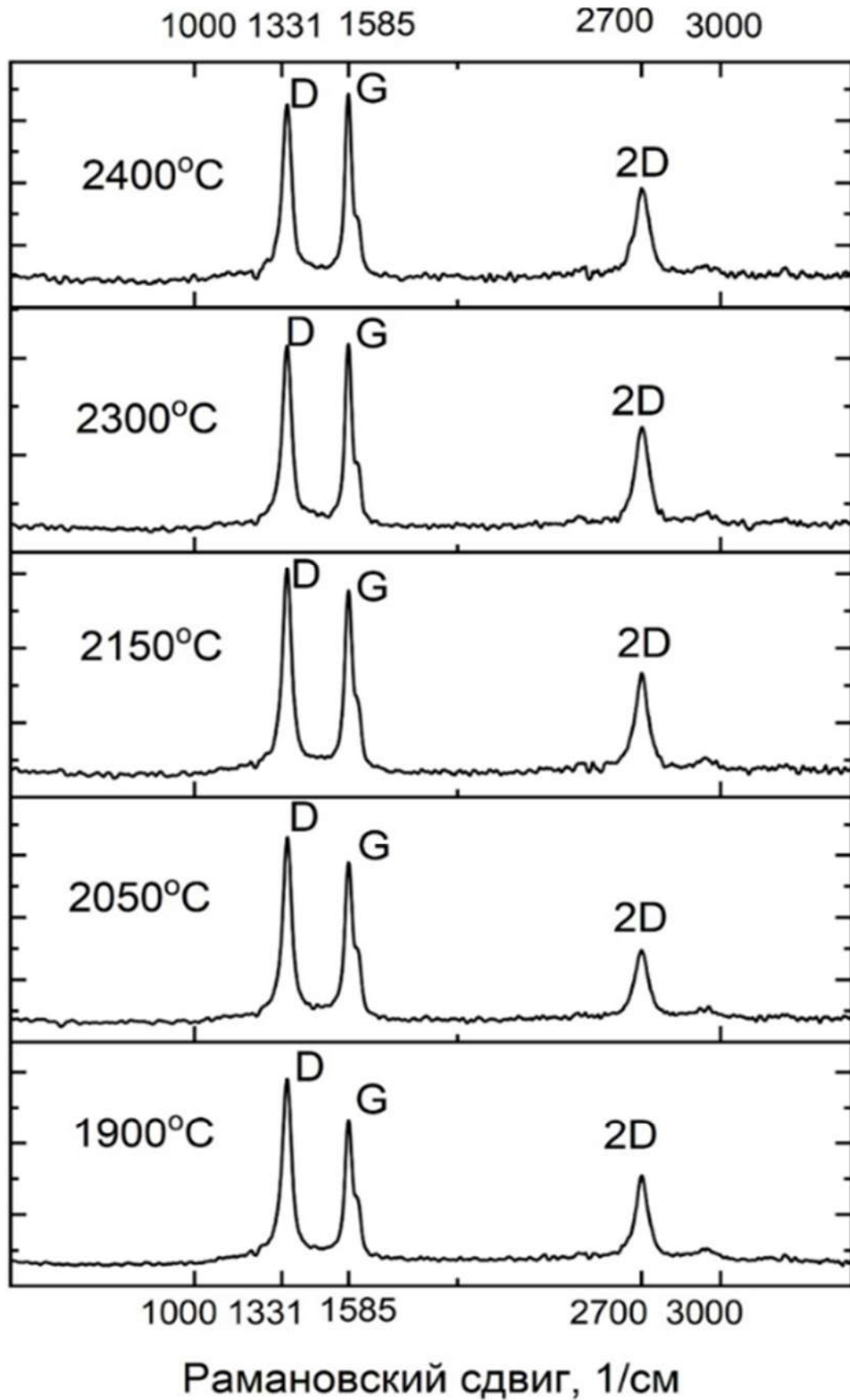


Рисунок 43 — КР спектры УУКМ при разных ТО

Действительно, у наблюдаемых спектров отношение интенсивностей аналитических линий D/G уменьшается с ростом конечной температуры

высокотемпературной обработки, что как раз свидетельствует о процессе совершенствования структуры материала.

5.4 Выводы по оценке применения рамановской спектроскопии, как неразрушающего метода контроля

Исходя из полученных данных можно сделать вывод, что спектроскопия комбинационного рассеяния является мощным и перспективным методом для идентификации как самих УМ, так и их свойств.

Ширина и относительная интенсивность линии G характеризует степень графитизации УУКМ. О степени совершенности структуры можно судить по ширине и по отношению площадей под линиями G и D, а также по данным характеристикам для 2D линии.

Таким образом, по полученным рамановским спектрам можно определить наличие отклонений от режимов финишной высокотемпературной обработки, а также предсказать значения прочности изделий в партии, прошедших совместно высокотемпературную обработку.

Рамановская спектроскопия также может быть использована для анализа текстуры пироуглеродного покрытия.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

На основании результатов проведенных исследований сформулированы следующие **выводы**:

1. Теплопроводность в направлении перпендикулярно поверхности УУКМ на пековых матрицах возрастает с увеличением температуры финишной термообработки в интервале температур 1800-2400°C. Кривая имеет s-образную форму, что свидетельствует о том, что наиболее важные структурные изменения в материале происходят в интервале температур 1900-2200°C.

2. Установлено, что характер разрушения образцов из рассматриваемого УУКМ определяется структурными изменениями материала, заложенными на стадии финишной высокотемпературной обработки.

3. Установлено, что наблюдаемое снижение предела прочности на сжатие при увеличении температуры финишной термообработки объясняется структурными изменениями в материале (стремительное повышение степени графитации при термообработке выше 2100°C), а также усадкой материала, приводящей к образованию микродефектов, по которым и происходит разрушение материала.

4. Для достижения наиболее высоких показателей физико-механических характеристик композитов на базе пековых матриц дискретно и хаотично армированных графитированными волокнами, отвечающих требованиям для их практического применения, требуется проводить финишную высокотемпературную обработку при 2100°C.

5. Предложенный режим ПКД направлен на замедление процесса в интервале температур 400-550°C для формирования анизотропной структуры матрицы за счет полных мезофазных превращений пека.

6. Установлено, что выбор способа уплотнения высокоплотных УУКМ зависит от структуры материала, в частности размера пор и их количества, наличия зазора между волокном и матрицей.

7. При повышении температуры термообработки происходит реструктуризация углеродного материала, что приводит к уменьшению количества дефектов и увеличению упорядоченности кристаллической решетки. Использование рамановской спектроскопии позволяет адекватно оценить изменения в структуре материала.

8. Отношение интенсивностей аналитических линий, полученные при обработке спектров комбинационного рассеяния, корреляции твердости и физико-механических и теплофизических характеристик можно применять для сквозного неразрушающего контроля заготовок материала в технологических партиях.

Список использованной литературы

- 1 Комарова Т.В., Вержичинская С. В. Углеродные материалы: Учебное пособие - М.: РХТУ им. Д.И. Менделеева, 2012. – 192 с.
- 2 Композиционные материалы на основе углерода: Сб. науч. тр. НИИГрафита / Гос. НИИ конструкционных материалов на основе графита; [Редкол.: Костиков В. И. (гл. ред.) и др.]. - Москва: М-во металлургии СССР, 1991. - 158 с.
- 3 Мелешко А.И., Половников С.П. Углерод. Углеродные волокна. Углеродные композиты. — М.: САЙНС-ПРЕСС, 2007 — 320 с.
- 4 Композиционные материалы / Под ред. В. В. Васильева и Ю.М. Тарнопольского - Машиностроение, 1990 — 512 с.
- 5 Буланов И.М., Воробей В.В. Технология ракетных и аэрокосмических конструкций из композиционных материалов. - М.: Изд. МГТУ им. Н.Э. Баумана, 1998 — 257 с.
- 6 Cawley, J., Moore, D.R., Matthews, F.L. Mechanical properties of carbon-carbon composites and carbon-fiber reinforced carbon-matrix composites // Composites Science and Technology. — 1993. — Vol. 48, Issue 1-4. — P. 195-203.
- 7 Chung, D.D.L. Carbon fiber composites // Butterworth-Heinemann, 2012. — 706 p.
- 8 Chawla, K.K. Composite Materials: Science and Engineering // Springer, 2019/ Fourth edition — P. 259-282.
- 9 Han, L., Shi, X., Han, X. et al. Preparation and deposition mechanism of pyrolytic carbon by CVI using 3D Ni/wood-carbon catalyst. Carbon Lett. 32, 143–151 (2022). <https://doi.org/10.1007/s42823-021-00261-2>
- 10 Kumar, D., Gomati, N., Agarwal, D.K., Santhosh, B. (2023). The Behavior of Pyro-Carbon Matrix Synthesized Through Isothermal Chemical Vapor Infiltration (I-CVI) Process. In: Pramod P., B., Desai, U.B., Goel, S. (eds) Advances in Material Science

and Metallurgy. Lecture Notes in Mechanical Engineering. Springer, Singapore. P. 137-149. https://doi.org/10.1007/978-981-19-4918-0_14

11 Appleyard, Stephen & Rand, B. & Ahearn, C. (1995). Processing, structure and properties of pitch-based carbon-carbon composites. P. 40-48.

12 Liu, Hui-chao & Zhu, Sheng & Chang, Yun-Zhen & Hou, Wen-Jing & Han, Gao-Yi. (2023). Pitch-based carbon materials: a review of their structural design, preparation and applications in energy storage. *New Carbon Materials*. №38. P. 459-473. 10.1016/S1872-5805(23)60743-7.

13 Yue, Z., Vakili, A. Activated carbon-carbon composites made of pitch-based carbon fibers and phenolic resin for use of adsorbents. *J Mater Sci* 52, P. 12913–12921 (2017). <https://doi.org/10.1007/s10853-017-1389-7>

14 Lu, Xue-feng. (2016). Effect of in situ grown carbon nanotubes on the structure and mechanical properties of unidirectional carbon/carbon composites. 10.13140/RG.2.1.2624.0085.

15 Liang, Song & Ma, Qing & Liu, Hai-Tao. (2015). Microstructures and Mechanical Properties of Three-Dimensional Braided Carbon Fiber Reinforced Mullite Composites with Different Sols as Raw Materials. *Materials Science Forum*. 816. P 27-32.

16 Sayam, A., Rahman, A.N.M.M., Rahman, M.S. et al. A review on carbon fiber-reinforced hierarchical composites: mechanical performance, manufacturing process, structural applications and allied challenges. *Carbon Lett*. 32, P. 1173–1205 (2022). <https://doi.org/10.1007/s42823-022-00358-2>

17 Agrawal, Mayank. (2020). Effect of Fiber Sizing on Mechanical Properties of Carbon Reinforced Composites: A Review. *Organic Polymer Material Research*.

18 Macias, J.D., Bante-Guerra, J., Cervantes-Alvarez, F. et al. Thermal Characterization of Carbon Fiber-Reinforced Carbon Composites. *Appl Compos Mater* 26, P. 321–337 (2019). <https://doi.org/10.1007/s10443-018-9694-0>

19 Li, K., Ni, X., Wu, Q. et al. Carbon-Based Fibers: Fabrication, Characterization and Application. *Adv. Fiber Mater*. 4, P. 631–682 (2022). <https://doi.org/10.1007/s42765-022-00134-x>

20 Farhan, Shameel & LI, Ke-Zhi. (2007). Novel thermal gradient chemical vapor infiltration process for carbon-carbon composites. *New Carbon Materials*. 10.1016/S1872-5805(07)60020-1.

21 Tzeng, S., & Pan, J. (2001). Densification of two-dimensional carbon/carbon composites by pitch impregnation. *Materials Science and Engineering A-structural Materials Properties Microstructure and Processing*, 316, P. 127-134.

22 Wu, Xiaowen & Luo, Rui-ying. (2011). Mechanical properties investigation of carbon/carbon composites fabricated by a fast densification process. *Materials & Design - MATER DESIGN*. 32. 2361-2364. 10.1016/j.matdes.2010.11.061.

23 Sharma, R., Ravikumar, N.L., Dasgupta, K., Chakravartty, J.K., Kar, K.K. (2017). *Advanced Carbon–Carbon Composites: Processing Properties and Applications*. In: Kar, K. (eds) *Composite Materials*. Springer, Berlin, Heidelberg. https://doi.org/10.1007/978-3-662-49514-8_10

24 Romanenko, A. & Simonov, Pavel. (2007). Углеродные материалы и их физико-химические свойства (Carbon materials and their physicochemical properties). *Промышленный катализ в лекциях [Industrial Catalysis in lectures]*. P. 7-111.

25 Структура, свойства и применение углеродных волокнистых материалов [Текст]: Сборник науч. трудов / Под ред. А. А. Конкина; Всесоюз. науч.-исслед. ин-т искусств. волокна. (ВНИИВ). - Мытищи: 1975. 50 с.

26 Композиционные материалы: учебное пособие для вузов / Д. А. Иванов, А. И. Ситников, С. Д. Шляпин; под редакцией А. А. Ильина. — Москва: Издательство Юрайт, 2019. — 253 с.

27 Усанов Д. А., Скрипаль А. В., Романов А. В. Электрофизические свойства композитов с включениями в виде углеродных нанотрубок, частиц мелкодисперсного графита и ферритовых микрочастиц // *Известия вузов. Электроника*. 2010. №5 (85).

28 Фиалков А.С. Углеграфитовые материалы. —М.: Энергия 1979.—320с

29 Ю. В. Соколкин, А. М. Вотинов, А. А. Ташкинов и др. *Технология и проектирование углерод-углеродных композитов и конструкций* - Москва: Наука: Изд. фирма "Физ.-мат. лит.", 1996. – 238 с.

30 К. И. Сысков, Н. А. Лапина, В. С. Островский. Роль сорбции в процессах спекания углеродных материалов - Москва: 1976. - 9 с.

31 Фиалков А. С. Углерод, межслоевые соединения и композиты на его основе. —М.: Аспект Пресс, 1997.—718с.

32 Насибулин А. В., Антипов, Е. А., Бейлина, Н. Ю., Догадин, Г. С., Макаров, Н. А. Влияние модификации пека на плотность углерод-углеродных композиционных материалов // Новые огнеупоры. - 2017- № 1. - С. 63-66.

33 Гуняев Г.М., Гофин М.Я. Углерод-углеродные композиционные материалы // Авиационные материалы и технологии. 2013. №S1.

34 П.О. Буковский, А.В. Морозов, В.В. Кулаков, А.К. Голубков, Н.Б. Родионов, А.Н. Кириченко. Триботехнические свойства углерод-углеродных фрикционных композитов при высоких температурах. Трение и износ. 2022. – Т. 43, № 5. – С. 491–501. DOI: 10.32864/0202-4977-2022-43-5-491-501

35 В. И. Костиков, А. Н. Варенков/ Сверхвысокотемпературные композиционные материалы / - Москва: Интермет Инжиниринг, 2003 (ППП Тип. Наука). – 558 с.

36 Химия природных энергоносителей и углеродных материалов: Учеб. пособие / Т. В. Бухаркина, Н. Г. Дигуров; М-во общ. и проф. образования РФ. Рос. хим.-технол. ун-т Д. И. Менделеева (РХТУ им. Д. И. Менделеева). Изд. центр. - М.: Рос. хим.-технол. ун-т им. Д. И. Менделеева, 1999 - 133 с.

37 Чалых Е.Ф. Технология и оборудование электродных и электроугольных предприятий М.: Металлургия - 1971 - 440с.

38 Колокольцев, С. Н. Углеродные материалы. Свойства, технологии, применения: Учебное пособие / С. Н. Колокольцев. - Долгопрудный: Интеллект, 2012. - 296 с.

39 Бурдонов А.Е. Композиционный материал на основе термореактивных смол и золы уноса для теплоизоляции трубопроводов: автореферат диссертации кандидата технических наук: 05.23.05. Санкт-Петербург: 2014.

40 Пат. 2808969 Российская Федерация, МПК С04В35/532, С04В35/83. Способ пропитки и карбонизации под давлением пористых углерод-углеродных

заготовок на основе пековых связующих / Кулаков В.В., Лучкин М.С., Панков М.И., Шмелев Д.С., Курасов Р.С., Шатохин В.С.; заявитель и патентообладатель Публичное акционерное общество «Авиационная корпорация «Рубин» - № 2022135335; заявл. 30.12.2022; опубл. 05.12.2023 — 12 с.

41 Ильющенко А. Ф., Прохоров О. А., Кривуленко Н. В. Повышение эффективности уплотнения в технологиях изготовления высокоплотных углерод-углеродных композиционных материалов. Доклады Национальной академии наук Беларуси. 2022. Т. 66, № 5. С. 544–551.

42 Morgan P. Carbon fibers and their composites / P. Morgan. – Boca Raton, 2005. – 1131 p. <https://doi.org/10.1201/9781420028744>

43 Ceramic- and Carbon-matrix Composite / ed. by V. I. Trefilov – London, 1995. – 444 p. <https://doi.org/10.1007/978-94-011-1280-2>

44 Golecki I. Rapid vapor-phase densification of refractory composites / I. Golecki // Materials Science and Engineering: R: Reports. – 1997. – Vol. 20, N 2. – P. 37–124.

45 Гурин, В. А. Газофазные методы получения углеродных и углерод-углеродных материалов / В. А. Гурин, В. Ф. Зеленский // Вопросы атомной науки и техники. – 1999. – № 4(76). – С. 13–31.

46 Искусственные углеродные материалы / А. Г. Щурик. – Пермь, 2009. – 342 с.

47 Авиационные тормоза с углеродными фрикционными дисками / Е. И. Крамаренко, В. В. Кулаков, А. М. Кенигфест [и др.] // Трение и износ. – 2006. – Т. 27, № 3. – С. 290-298.

48 Зверев И.И., Коконин С.С. Проектирование авиационных колес и тормозных систем. М.: Машиностроение, 1973

49 Blanco C., Bermejo J., Marsh H., Merendez R. Chemical and physical properties of carbon as related to brake performance // J. Wear v.213 1997. p. 1-12.

50 R.I. Longley, J.W. Midgley, A. Strang, D.O. Teer, Mechanism of the frictional behaviour of high, low and non-graphitic carbon. Lubrication and Wear Convention. 1963

- 51 L. Stimson, R. Fisher. Philos. Trans. R. Soc. London A294 (1980) 583-590.
- 52 O. Savage, Carbon-Carbon Composites, Applications of Carbon-Carbon composites, The Properties of Carbon-Carbon Composites, Chapman & Hall, London, 1993, pp. 323-346.
- 53 Степашкин А.А., Мозолев В.В., Мостовой Г.Е. «Оценка ресурса углерод-углеродных тормозных дисков авиаколёс с учетом механических свойств материала»; материалы 77-1 международной научно-технической конференции ААИ «Автомобиле- и тракторостроение в России: приоритеты развития и подготовка кадров»
- 54 Пирогов В.И. «Разработка технологии получения термоантрацита в печах графитации»: диссертация канд. техн. наук: 05.17.11: защищена 28.12.2004; М., 2004. — 224 с.
- 55 Zhi-Hai Feng, Zhen Fan, Qing Kong, Xiang Xiong, Bo-Yun Huang/ Effect of high temperature treatment on the structure and thermal conductivity of 2D carbon/carbon composites with a high thermal conductivity// NEW CARBON MATERIALS /Volume 29, Issue 5, Oct 2014/Online English edition of the Chinese language journal.
- 56 Композиционные материалы: Справочник/В. В. Васильев, К63 В. Д. Протасов, В. В. Болотин и др.; Под общ.ред. В. В. Васильева, Ю. М. Тарнопольского. — М.: Машиностроение, 1990. — 512 с.
- 57 Xue-Song Liu, Qian-Gang Fu, Hui Wang, Qiang Song/Microstructure, Thermophysical Property and Ablation Behavior of High Thermal Conductivity Carbon/Carbon Composites after Heat-treatment/20 June 2019/Chinese Journal of Aeronautics/PII:S1000-9361(19)30284-5/DOI: <https://doi.org/10.1016/j.cja.2019.07.017>
- 58 Manocha, L.M. High performance carbon-carbon composites. Sadhana 28, 349-358 Department of Materials Science, Sardar Patel University, 388 120, Vallabh Vidyanagar, India (2003). <https://doi.org/10.1007/BF02717143>
- 59 Chong-Jin Ahn1. Formation of Isotropic Carbon Matrix in Carbon/Carbon Composites Derived from Pitch / Chong-Jin Ahn1, In-Seo Park and Hyeok-Jong Joo1// Carbon Letters.- 2010.- Vol. 11.- No. 4.- pp. 304-314.

- 60 В.С. Островский, Ю.С. Виргильев, В.И. Костиков, Н.Н. Шипков. Искусственный графит. М.: Metallurgy, 1986. 272с.
- 61 П.А. Теснер. Образование углерода из углеводородов газовой фазы. М. «Химия», 1972.
- 62 Филимонов, А.С. Механизм образования пироуглерода на поверхности технического углерода / А.С. Филимонов, Б.В. Пешнев, Н.Ю. Асилова // Вестник МИТХТ. - 2013. - т.8. - №3. - С. 112-116
- 63 Hu, Chenglong & Zhao, Rida & Ali, Sajjad & Wang, Yuanhong & Pang, Shengyang & Li, Jian & Tang, Sufang. (2021). Deposition kinetics and mechanism of pyrocarbon for electromagnetic-coupling chemical vapor infiltration process. *Journal of Materials Science & Technology*. 101. 10.1016/j.jmst.2021.06.020.
- 64 Hu, Chenglong & Zhao, Rida & Ali, Sajjad & Wang, Yuanhong & Pang, Shengyang & Li, Jian & Tang, Sufang. (2021). Deposition kinetics and mechanism of pyrocarbon for electromagnetic-coupling chemical vapor infiltration process. *Journal of Materials Science & Technology*. 101. 10.1016/j.jmst.2021.06.020.
- 65 Park, J.-H., et al. (2020). One-Step Densification of Carbon/Carbon Composites Impregnated with Pyrolysis Fuel Oil-Derived Mesophase Binder Pitches. *C*, 6(1), 5. DOI: 10.3390/c6010005.
- 66 Zhang, L., & Yue, Z. (2023). Impregnation and Carbonization Processes for High-Density Carbon/Carbon Composites. *Carbon Letters*, 34(2), 345-352.
- 67 Guo, X., et al. (2019). Mechanisms of Densification in Carbon/Carbon Composites: A Review of Liquid Phase Impregnation. *Journal of Materials Science*, 54(5), 4120-4132.
- 68 Anilas, Karimpilakkal & Surendranathan, A.O. (2018). Carbon-Carbon Composites – A Review.
- 69 Non-destructive testing and evaluation of composite materials/structures: A state-of-the-art review // *Composite Structures*. — 2000. — Vol. 50, No. 4. — P. 447–460.
- 70 Дерусова Д.А. Неразрушающий контроль ударных повреждений в углерод-углеродном композите методом ультразвуковой ИК-термографии /

Д.А. Дерусова, А.О. Чулков // Международный научно-исследовательский журнал - 2014. - №1 (20).

71 Чертов Д.М. Вихретоковые методы комплексного неразрушающего контроля изделий из углеродных композиционных материалов: диссертация канд. техн. наук: 05.11.13 / Д.М. Чертов. Санкт-Петербург - 2013. - 142 с.

72 Addepalli, S., et al. Non-destructive evaluation of localized heat damage occurring in carbon composites using thermography and thermal diffusivity measurement // Composites Part A: Applied Science and Manufacturing. — 2022. — Vol. 145. — Article No. 106351. — DOI: 10.1016/j.compositesa.2021.106351.15:42

73 ISO/FDIS 14577-1:2002; Metallic materials - Instrumented indentation test for hardness and materials parameters

74 Богданов С.П. Рентгеноструктурный анализ углеродистых материалов: методические указания. СПб.: СПбГТИ. – 2013 - 26 с.

75 Tuinstra F., Koenig J. L. Raman Spectrum of Graphite // Journal of Chemical Physics. 1970. Т. 53. С. 1126-1130.

76 Dennison J., Holtz M. Raman spectroscopy of carbon materials // Spectroscopy. 1996. Т. 11. С. 38-46.

77 Kawahara, I. Effects of interfacial strength on tensile fracture mechanism of C/C composites /I. Kawahara, H. Hatta, and I. Shiota // Proceedings of the Eighth Japan International SAMPE Symposium. – Tokyo, 2003. – P. 18-21.

78 Hatta, H. Tensile strength of carbon/carbon composites / H. Hatta, T. Aoi, I. Kawahara, Y. Kogo, and I. Shiota // J. Compos. Mater. – 2004. – V. 38. – N. 19. – P. 1667-1689.

79 Hull, D. An Introduction to Composite Materials / D. Hull. - Cambridge: Cambridge University Press, 1981. – P. 154-163.

80 Piggot, M.R. A theoretical framework for the compressive properties of aligned fiber composites / M.R. Piggot // J. Mater. Sci. – 1981. – V. 15. – P. 2523-2538.

81 Кулаков В.В., Кенигфест А.М., Голубков А.К., Шмелев Д.С., Зинин А.В. Влияние пористости на некоторые свойства углерод-углеродного композита с пековой и комбинированной пеко-пироуглеродной матрицей/ Журнал:

«Материаловедение» Номер: 10 Год: 2019 Страницы: 40-48/ Издательство: ООО «Наука и технологии» г. Москва.

82 Волокнистые и дисперсноупрочненные композиционные материалы / Отв. ред. Н.В. Агеев. — М.: Наука, 1976. — 214 с.

83 Vallerot J.-M. De pyrocarbone: propri'et'es, structure et an-isotropie optique. L'universite Bordeaux I. 2004. 276 p.

84 Jean-Marie Vallerot, Xavier Bourrat. Pyrocarbon optical properties in reflected light. Carbon, Elsevier, 2006, 44, pp.1565-1571.

85 Zhang M., Su Z., Xie Z., Chen J., Huang Q. Microstructure of Pyrocarbon with Chemical Vapor Infiltration. Proc. Eng. 2012. V. 27. P. 847–854. DOI: 10.1016/j.proeng.2011.12.530.

86 Xavier Bourrat. Pyrocarbon performances and characterization. World Conference on Carbon, Jun 2009, Biarritz, France. 10 p.

87 Папкина М.В., Магнитский И.В., Тащилов С.В., Дворецкий А.Э. Определение характеристик пироуглеродной матрицы в углерод-углеродных композиционных материалах. Изв. вузов. Химия и хим. технология. 2021 Т. 64 Вып. 5 С. 44-49

88 Tuinstra F., Koenig J. L. Raman Spectrum of Graphite // Journal of Chemical Physics. 1970. Т. 53. С. 1126-1130.

89 Ferrari A. C. Raman spectroscopy of graphene and graphite: Disorder, electron–phonon coupling, doping and nonadiabatic effects // Solid State Communications. 2007. Т. 143. С. 47-57.

90 Ferrari A. C., Robertson J. Interpretation of Raman spectra of disordered and amorphous carbon // Physical Review B. 2000. Т. 61. С. 14095-14107.

91 Т. В. Бухаркина, Н. Г. Дигуров, А. Б. Юмашев. Химическая кинетика гетерогенных и гетерофазных процессов: учебное пособие - М: РХТУ. Издат. центр, 2006. - 79 с: ил. - Библиогр.: с. 79.