



**НАУЧНО-ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКОМУ
ИНСТИТУТУ КОНСТРУКЦИОННЫХ
МАТЕРИАЛОВ НА ОСНОВЕ
ГРАФИТА – 55 ЛЕТ**

Сборник статей

**Научные технологии
Москва, 2015**

Редакционная коллегия:

**Маянов Е.П., Елизаров П.Г., Бейлина Н.Ю., Бубненко И.А.,
Колесников С.А., Проценко А.Н., Фирсова Т.Д.**

Рецензент:

доктор физико-математических наук, ученый секретарь Государственной корпорации по атомной энергии «Росатом» А.К. Будыка

Научно-исследовательскому институту конструкционных материалов на основе графита – 55 лет. Сборник статей. М.: Научные технологии, 2015 - 246 с.

ISBN 978-5-4443-0073-2

В сборнике представлены статьи сотрудников АО «НИИГрафит», посвященные исследованию и разработке конструкционных углеродных материалов и изделий нового поколения, использующихся в атомной энергетике, авиа-космической отрасли, металлургии, медицине и многих других отраслях промышленности.

Издание предназначено для специалистов, занимающихся созданием и использованием конструкционных материалов на основе углерода, преподавателей материаловедческих специальностей университетов, магистров и аспирантов.

© НИИГрафит, 2015

© Научные технологии, 2015

СОДЕРЖАНИЕ

К 55-летию образования НИИГрафит	4
<i>Е.П. Маянов, А.К. Проценко, С.А. Колесников</i> Создание производственного комплекса выпуска продукции из углерод-углеродных композиционных материалов АО «НИИГрафит» на площадке филиала в г. Пенза.	9
<i>А.К. Проценко, С.А.Колесников</i> Разработка углерод-углеродных технологий и перспективы их развития..	31
<i>Д.Н. Черненко, Н.Ю. Бейлина, Н.М. Черненко</i> Технологический комплекс изготовления углеродных тканей непрерыв- ным методом из гидратцеллюлозного волокна различной природы	60
<i>В.С. Островский</i> Сырьевые материалы для реакторного графита	67
<i>Н.Ю. Бейлина, А.В. Петров, Ю.В. Лаганова, А.М. Петров, Б.Г. Остронов</i> Опытно-промышленный технологический комплекс производства конструкционных графитов нового поколения	76
<i>В.М. Самойлов, А.В. Николаева, Е.А. Данилов, Д.В. Пономарева, И.А. Шаронов, Э.Р. Разяпов, И.А. Породинский</i> Получение и применение водных суспензий графеновых частиц	83
<i>Ю.И. Кошелев, И.А. Бубненко</i> Роль капиллярных процессов при жидкофазном силицировании углеродных материалов	121
<i>Г.Е. Мостовой, А.А Конюшенков</i> К определению модуля сдвига слоистых композиционных материалов ..	154
<i>Е.Г. Чеблакова</i> Испытательный центр АО «НИИГРАФИТ»	166
<i>Г.М. Бутырин</i> О возможности использования существующих материалов и определение направлений разработки их новых типов (обзор)	179
<i>П.И. Золкин</i> Разработка углеродных медицинских изделий и их внедрение в клиническую практику	218

К 55-ЛЕТИЮ ОБРАЗОВАНИЯ НИИГРАФИТ

Государственный научно-исследовательский институт конструкционных материалов на основе графита «НИИГрафит» был образован Постановлением Совета Министров РСФСР от 01.10.1960 г. №1505/181 и распоряжением Совета народного хозяйства Московского (городского) экономического административного района от 23 ноября 1960 года для всестороннего изучения и разработки специальных видов углеродных материалов и изделий из них, внедрения их в серийное производство, координации научно-исследовательских и проектно-конструкторских работ заводов и организаций РСФСР по профилю и тематике института.

В течение 55 лет Институт является ведущей организацией в СССР и далее на территории России и стран СНГ в области разработки и получения широкого круга материалов на основе углерода для различных отраслей промышленности: авиационно-космической техники, металлургии, машиностроения, в том числе химического и нефтяного, электроники, энергетики, строительства, транспорта, медицины и др.

За годы эффективной и плодотворной работы Института создано и освоено производство более 200 материалов и изделий, спроектировано и построено несколько крупных заводов, а также более 150 производственных участков.

Обладая сочетанием уникальных свойств (высокими удельной прочностью и удельным модулем упругости, эрозионной стойкостью и стойкостью в агрессивных средах, самосмазываемостью) конструкционные материалы на основе углерода позволяют создавать более совершенные машины, агрегаты, конструкции с повышенными техническими и эксплуатационными характеристиками, в т.ч. по прочности, массогабаритным

характеристикам, позволяющим заменить высоколегированные стали, дорогостоящие цветные, редкие и благородные металлы.

Без разработок Института было бы невозможным реализовать такие знаковые масштабные сверхзадачи СССР как «Атомный проект» (первые уран-графитовые ядерные реакторы), создание стратегических баллистических ракетных комплексов, аэро-космическая система многоразового использования «Буран» и т.д.

В настоящее время Институт, преодолев трудности, вызванные переходным периодом в жизни страны конца 1990-х - начала 2000-х годов, находится в состоянии устойчивого развития. Прежде всего это является заслугой того уникального коллектива сотрудников Института, благодаря энтузиазму, творчеству, верности делу и безграничной уверенности в успехе которых удалось сохранить научно-технические компетенции в переходный период.

Сегодня АО «НИИГрафит» входит в контур управления Государственной корпорации по атомной энергии «Росатом». Институт является одним из активных драйверов роста Химико-технологического блока АО «Наука и инновации», входящего в состав Блока по управлению инновациями Госкорпорации «Росатом», руководимого д.т.н., профессором В.А. Першуковым.

Институт успешно решает задачи как в области обеспечения производства ранее разработанных им углеродных материалов, в т.ч. в интересах безопасности Российской Федерации, так и в направлении проведения исследований и разработки новых конструкционных и функциональных материалов и изделий в интересах атомной и других отраслей промышленности, с учетом последних достижений науки в области нанотехнологий.

Институт успешно решает не только актуальные прикладные научно-технические, технологические и производственные задачи, но и активно проводит фундаментальные, поисковые исследования в области разработки углеродных композиционных материалов с принципиально новыми свойствами, привлекая при этом в кооперацию ведущие ВУЗы и институты Российской академии наук. В институте большое внимание

уделяется подготовке научных кадров высшей квалификации: действует аспирантура, создается отраслевая кафедра. Сотрудники Института активно участвуют в международных и российских отраслевых выставках, конференциях, семинарах, представляют перспективные разработки Института в МАГАТЭ и других межправительственных организациях. В составе Института создан и функционирует сертифицированный испытательный центр, который оснащен современным испытательным и исследовательским научным оборудованием и позволяет определять свойства и оценивать работоспособность углеродных материалов на высоком научно-техническом уровне.

С учетом современной экономической ситуации в Российской Федерации, требований, которые предъявляют внутренний и внешний рынки, а также актуальных прогнозов социально-экономического развития экономики в Институте разработана Программа инновационного развития, которая направлена на обеспечение устойчивой динамики развития, роста научно-технических и финансово-экономических показателей предприятия. Программа рассчитана на период до 2025 – 2030 гг. и разработана на основе целевых показателей по бизнес-планированию, определенных Госкорпорацией «Росатом».

В соответствии с Программой инновационного развития Института определены и реализуются в настоящее время следующие наиболее перспективные направления.

- «Создание производства конструкционных графитов, УУКМ, УККМ и изделий на их основе».
- Планируется создать на современном технологическом уровне и имеющейся отечественной сырьевой базе производство широкой номенклатуры конкурентоспособных на мировом рынке материалов: конструкционных графитов, антифрикционных материалов, углерод-углеродных, углерод-керамических, углепластиковых композиционных материалов и изделий для обеспечения потребностей оборонных и гражданских отраслей промышленности Российской Федерации. Сроки реализации проекта – 2009–2025 годы.

- «Строительный кластер».
- Институт впервые приступает к созданию производства композиционных строительных материалов. Расширение применения композиционных материалов и технологий в строительной отрасли Российской Федерации (строительство и ремонт зданий и сооружений, в т.ч. АЭС, транспортное (дорожное) строительство, подземные сооружения и коммуникации и др. направления) обеспечивается за счет конкурентных преимуществ, которыми обладают композиционные материалы и технологии, по сравнению с применяемыми сегодня традиционными материалами и технологиями. Сроки реализации проекта — 2013–2025 годы.
- «Создание производства композиционных материалов для медицины».

Планируется создать производство углеродных волокон и тканей на основе гидратцеллюлозы (вискозы) для материалов и изделий медицинского назначения: атравматических, антисептических салфеток (повязок) для лечения ран и ожогов; долговечных, биосовместимых углеродных имплантатов, протезов и синтактической углеродной пены для операционного лечения травм и костных дефектов: нанопористых углеродных волокон для лечения глаукомы. Сроки реализации проекта — 2009–2025 годы.

- «Создание производства фуллеренов, фуллероидных материалов и изделий с их применением».

Планируется создать производство фуллеренов, фуллероидных материалов по современной высокоэффективной конкурентоспособной технологии и изделий с их применением. Расширение применения фуллеренов и фуллероидных материалов в качестве добавок (присадок), модификаторов, позволяет получать продукцию с повышенными техническими характеристиками и новыми свойствами для различных отраслей российской промышленности (химическая, медицинская, фармацевтическая, строительная и др.). Сроки реализации проекта — 2014–2017 годы.

Сегодня АО «НИИГрафит», несмотря на экономический кризис и санкции, остается на передовых рубежах науки и техники и продолжает устойчиво и планомерно развиваться.

По итогам 2014 года АО «НИИГрафит» признано самым эффективным предприятием года среди всех предприятий, входящих в контур управления Госкорпорации «Росатом».

*Директор ЗАО «Наука и инновации» -
управляющей организации АО «НИИГрафит»
Е.П. Маянов*



СОЗДАНИЕ ПРОИЗВОДСТВЕННОГО КОМПЛЕКСА ВЫПУСКА ПРОДУКЦИИ ИЗ УГЛЕРОД-УГЛЕРОДНЫХ КОМПОЗИЦИОННЫХ МАТЕРИАЛОВ АО «НИИГРАФИТ» НА ПЛОЩАДКЕ ФИЛИАЛА В Г. ПЕНЗА.

Е.П. Маянов, А.К. Проценко, С.А. Колесников

Развитие техники ставит в повестку дня повышение требований к работоспособности углерод-углеродных композиционных материалов (УУКМ) объемного армирования в высокотемпературных узлах. Основные лидирующие в своем прогрессе области применения относятся к созданию гиперзвуковых летательных аппаратов [1,2], развитием программ дальних космических исследований с аварийным или плановым возвратом аппаратов со второй космической скоростью [3,4], фрикционных материалов с повышенными моментами торможения [5,6].

Во всех этих случаях повышается температура эксплуатации узлов из УУКМ, которым в этих условиях нет альтернативы. В перечисленных областях применения резко возрастает скорость окисления или время эксплуатации в экстремальных условиях, что также обуславливает требование к повышению окислительной стойкости [7,8].

Анализ вопросов работоспособности деталей из углеродных материалов в АО «НИИГрафит» привел сотрудников института Ю.И.Звягина и Т.А.Бовину к разработке фундаментальной модели физических процессов, сопровождающих окисление в высокоэнтальпийных потоках. В настоящее время уже общепринятый [9,10] подход к оценке скорости уноса углеродных материалов (m) от условий окисления имеет вид:

$$m^* = (1 - \eta)^{-1} \frac{\alpha}{C_p} B; \quad (1)$$

где η – коэффициент доли механического уноса поверхности, зависящий от прочности материала и его усталостной прочности при механическом воздействии;

$\frac{\alpha}{C_p}$ – коэффициент тепломассообмена набегающего потока;

B – эффективный окислительный потенциал среды, см. выражение (2).

$$B = \frac{1}{2 \frac{M_c}{M_e} \Omega} \left(\sqrt{\left(\frac{M_c}{M_e} \Omega + 1 \right)^2 + 4B_m \frac{M_c}{M_e} \Omega} - \left(\frac{M_c}{M_e} \Omega + 1 \right) \right),$$

где M_e , M_c – молекулярные массы углерода и средняя молекулярная масса компонент-окислителей среды;

B_m – мольная доля окислителя;

Ω – комплексный параметр, имеющий вид:

$$\Omega = \frac{T_w \frac{\alpha}{C_p} \exp\left(\frac{E}{RT_w}\right)}{1,465 \times \left(1 - \frac{k-1}{k+1}\right)^{\frac{k}{k-1}} k_* P_k}; \quad (3)$$

T_w – температура поверхности;

E – энергия активации процесса окисления с учетом набора химических реагентов и преобладающего механизма процесса переноса;

K – адиабатический коэффициент рабочего газа;

P_k – давление среды;

k_* – эффективная константа равновесия кинетического процесса окисления материала поверхности.

В выражениях 1-3 свойства углеродного материала определяют показатели z , связанные с его механической прочностью, и множитель k_* , отражающий влияние природы углеродного вещества, в т.ч. кристаллической, надмолекулярной структуры и химического состава.

Для удовлетворения повышающихся требований современной техники к углеродным материалам институтом с начала XXI века проведены НИОКР, направленные на создание новых типов и усовершенствование технологии ранее разработанных углерод-углеродных композиционных материалов [11,12]. Материалы такого класса, получаемые по технологии НРНТ, впервые в РФ разработаны И.А.Пеньковым, Г.В.Беловым и В.И.Костиковым в НИИГрафит и применены в ряде изделий [13].

В результате работ последнего десятилетия достигнуто существенное повышение механической прочности промышленно выпускаемых марок материалов.

Таблица 1

**Физико-механические и теплофизические
показатели материала 4КМС-Л***

Характеристика материала	Направление армирования	Норма по ТУ 1916-183-00200851-2009**	Среднее значение (результаты 2012 г.)
Кажущаяся плотность, г/см ³	-	не менее 1,9	1,93
Предел прочности при растяжении, МПа	Z	не менее 88	137
Предел прочности при сжатии, МПа	Z	не менее 125	190
Модуль упругости при сжатии, ГПа	Z	не более 45	35
Предел прочности при изгибе, МПа	X(Y,R) Z	не менее 80 не менее 95	145 180
Средний коэффициент теплопроводности, Вт/м·К	Z	не более 70	53

Примечание: направления X, Y, R, Z указывают ориентацию вырезки образцов из заготовки.

* Область применения [13].

** Значения, установленные на начальных этапах отработки.

В таблице 1 приведены результаты определения основных характеристик углерод-углеродного композиционного материала 4КМС-Л. Уровни основных свойств материала повысились на 17...30%. Пропорционально достигнутому понижается доля механического уноса (выражение 1). Повышение качественных характеристик связано с усовершенствованием передела НРНТ – технология изостатического прессования при высоких давлениях и температурах. В настоящее время УУКМ объемного армирования стали базовыми конструкционными материалами отечественной техники [14].

Дальнейшее повышение механических характеристик, в первую очередь, рабочих поверхностей, реализуется уменьшением ячейки КМ за счет использования малоразмерных стержней структуры материалов 3D и 4 D-L схем армирования. Согласно современным представлениям [15], совершенствование макроструктуры в этом направлении понижает коэффициент теплообмена в пограничном слое набегающего потока $\frac{\alpha}{C_p}$, что в соответствии с выражениями 1 и 2 значительно повышает работоспособность. Свойства таких материалов приведены **в таблице 2**.

Исследование влияния состава и надмолекулярной структуры на константу скорости окисления углеродных материалов систематически проводилось в институте [16]. В последнее время проведено обобщение результатов исследований сопротивления окислению углерод-углеродных композиционных материалов в диапазоне температур диффузионного торможения [17,18]. Исследовались факторы, влияющие на кинетику молекулярного процесса взаимодействия углеродной поверхности УУКМ с газообразными окислителями. В комплексной форме роль этих механизмов оценивается множителем (k_*) уравнения Аррениуса, на базе которого получено выражение 3.

Таблица 2

**Физико-механические и теплофизические
показатели мелкоячеистых УУКМ**

Характеристика материала	Направление армирования	3D УУКМ			4D УУКМ	
		ВМН-4	УКН-М-3К	ВМН-4	ВМН-4	УКН-5000
Марка волокна	-	ВМН-4	УКН-М-3К	ВМН-4	ВМН-4	УКН-5000
Диаметр стержней, мм	-	0,7	0,76	0,92	0,95	0,95
Кажущаяся плотность, г/см ³	-	1,98	1,94	1,935	1,97	1,98
Предел прочности при растяжении, МПа	X	118,06	136,88	175,74	117,96	-
	Z	102,17	132,61	159,92	135,5	-
Модуль упругости при растяжении, ГПа	X	49,9	63,69	74,45	41,99	45
	Z	48,33	69,49	71,23	60,2	-
Предельная деформация при растяжении, %	X	0,25	0,21	0,24	0,31	-
	Z	0,21	0,20	0,22	0,27	-
Предел прочности при сжатии, МПа	X	239,05	218,19	244,71	228,91	-
	Z	234,0	215,22	229,45	197,68	193,95
Модуль упругости при сжатии, ГПа	X	29,37	40,54	38,96	33,02	-
	Z	-	-	-	-	-
Предел прочности при изгибе, МПа	X	158,62	158,58	171,51	138,83	152,4
	Z	157,01	159,9	-	175,01	-

В случае УУКМ, как и для конструкционных графитов, установлена зависимость скорости окисления от удельного сопротивления. Еще работами В.Г.Нагорного в НИИГрафит показано, что этот параметр может служить промышленным экспресс-методом оценки степени совершенствования кристаллической структуры углеродных материалов. В НИИГрафит на этапе разработки П.Ф.Лаврухиным и Г.Н.Багровым мелкозернистых конструкционных графитов МПГ уровень удельного электрического сопротивления для конструкционных графитов, предназначенных к эксплуатации в высокоэнергетических окислительных потоках, нормирован

ограничением – не более 15 мкОм.м. Среди промышленных углеродных материалов наиболее близкую структуру к структуре монокристалла графита имеет пиролитический графит УПВ-1, разработанный в НИИГрафит Е.Н.Люкшиным и внедренный в промышленное производство в различных модификациях. Уровень удельного электрического сопротивления (с, мкОм.м) выбранного эталонного материала - пиролитического графита может быть принят ~ 5 мкОм.м. В работе [17] предлагается ранжировать по показателю, связанному со степенью кристаллического совершенства, УУКМ по потенциальной стойкости к окислению в температурной области диффузионного режима окисления до 3000 К в виде

$$\dot{m} = \left[\dot{m} \right]_{\text{эталон}} \frac{\exp^{0,0933\rho_{\text{промышленный образец}}}}{\exp^{0,0933\rho_{\text{эталон}}}}; \quad (4)$$

где $\left[\dot{m} \right]_{\text{эталон}}$ – скорость окисления эталонного материала (пиролитического графита по оси «С» графена) для определенного температурного интервала испытаний в выражении (1).

\dot{m} – скорость окисления в тех же условиях испытываемого вновь предлагаемого изготовителем промышленного образца;

В НИИГрафит в работах В.С.Островского и В.Г.Нагорного экспериментально установлена связь скорости окисления углеродных материалов с их надмолекулярной структурой. А.С.Котосоновым в НИИГрафит введено понятие коэффициента связности, который позволяет ранжировать степень совершенства надмолекулярной структуры и прогнозировать упругие и теплофизические свойства углеродных материалов, основанные на совершенстве их кристаллической и электронной структуры. А.С.Котосоновым также предложено для технической оценки коэффициента связности в ЦЗЛ использовать выражение, состоящее из просто определяемых параметров $\frac{\gamma_{\text{истинная}}}{\gamma_{\text{кристаллическая}}}$

В работе [17] предлагается оценивать УУКМ по потенциальной стойкости к окислению от коэффициента связности, найденного из уровней кажущейся и истинной плотности в температурной области диффузионного режима окисления до 3000 К в виде

$$\left[\begin{array}{c} \bullet \\ m \end{array} \right]_{\text{пром.материал}} = \left[\begin{array}{c} \bullet \\ m \end{array} \right]_{\text{эталон}} \frac{\exp^{-12,514 \left(\frac{\gamma_{\text{пром.материал}}}{\gamma_{\text{пром.материал}}^{\text{истинная}}} \right)}}{\exp^{-12,514 \left(\frac{\gamma_{\text{эталон}}}{\gamma_{\text{эталон}}^{\text{истинная}}} \right)}}; \quad (5)$$

где $\left[\begin{array}{c} \bullet \\ m \end{array} \right]_{\text{эталон}}$ – скорость окисления эталонного углеродного материала, например, пиролитического графита в условиях испытания (см. аппроксимирующее выражение 1);

\dot{m} – скорость окисления в тех же условиях испытываемого вновь предлагаемого изготовителем промышленного образца УУКМ.

При этом кристаллическая плотность пиролитического графита максимальна из всех промышленных видов искусственных углеродных материалов и составляет $\sim 2,235 \text{ г/см}^3$.

В НИИграфит в работах Ю.Н.Васильева показана роль зольных примесных элементов в ускорении окисления графита на 1,5..2,0 порядка величины. Предложен механизм ингибирования каталитических примесей полифосфатными соединениями. Метод реализован при организации промышленного выпуска материалов АТГ и ПУМА-С для антифрикционных узлов трения газотурбинных авиационных двигателей. Затем при создании В.В.Кулаковым материалов ТЕРМАР этот технологический прием промышленно применен для УУКМ фрикционных авиационных узлов. При испытаниях УУКМ установлена зависимость скорости уноса поверхности и в диффузионном режиме окисления с содержанием зольных примесей. Т.А.Бовиной и Ю.В.Звягиным в НИИграфит показано, что результаты испытаний в лабораторном газодинамическом стенде достоверно моделируют результаты эксплуатации в натуральных газогенераторах.

Поэтому на основании изложенного для описания закономерностей влияния на скорость окисления углеродных материалов содержания зольных примесей в первом приближении и в натуральных условиях для практических целей в работе [17] принят степенной закон в виде

$$\dot{m} = \left[\dot{m}_{\text{эталон}} \right] \left(\frac{C_{\text{промышленный}}}{C_{\text{эталон}}} \right)^{0,465}; \quad (6)$$

где C – соответственно, содержание примесных элементов (общая зольность). Для пиролитического графита эта величина 0,005%.

Зависимости 4...6 могут служить технологическим инструментом при разработке рекомендаций при создании новых типов УУКМ или воспроизведении технологии на вновь создаваемом производстве. Например, при создании по поручению предприятия ОАО «Корпорации «Росатом» ФГУП «РФЯЦ-ВНИИЭФ» г. Саров эрозионностойкого конструкционного материала корпуса РИТ космического назначения проведен комплекс работ и получен новый вариант УУКМ марки КМ-ВМ-4ДТ [11].



Рисунок 1. Внешний облик и свойства материала КМ-ВМ-4Д (на основе стержневых каркасов структуры 4D-L) с различным коэффициентом теплопроводности*

Таблица 3

Коэффициент теплопроводности, Вт/м·К (300 К)	Кажущаяся плотность, г/см ³	Предел прочности при растяжении (ось Z), МПа	Предел прочности при сжатии (ось Z), МПа
34	1,94	124	160
57	1,94	117	155
67	1,91	115	150
86	1,88	70	105
130	1,88	47	72
139*	1,94**	85**	137**
** – после дополнительного уплотнения			

*) Целевое применение: Теплозащитные корпуса тепловых блоков РИТ и РИТЕГ космических аппаратов.

В таблице 3 приведены результаты достижения требуемых характеристик по прочности и теплопроводности материала при отработке технологических операций ПП (пропитка каменноугольными пеками) и КРБ (карбонизация) с целью повышения плотности и прочности и ВТ (высокотемпературная обработка) с целью трехмерной кристаллизации углеродного вещества.

УУКМ разработки АО «НИИГрафит» находят в настоящее время устойчивый спрос. Причем промышленная потребность в углерод-углеродных материалах разработки АО «НИИГрафит», в первую очередь, объемного армирования, превосходят имеющиеся производственные возможности института. Поэтому Госкорпорация «Росатом» приняла решение о создании научно-производственного филиала института в г. Пенза.

Создание планируемого производства призвано обеспечить потребности РФ в высококачественной углеродной продукции с учетом необходимости полной независимости страны от импорта.

Для обеспечения потребителей РФ в структуре Госкорпорации «Росатом» на базе промышленного филиала института АО «НИИГрафит»

в г. Заречный (общая территория с ПО «Старт») во исполнение ФЦП «Матрица» и «База» создается также комплекс оборудования для производства углеродных тканей. Предприятием ОАО «ГИПРОИВ» г. Мытищи выполнены проекты размещения оборудования, разработана проектно-сметная документация строительно-монтажных работ, приобретено и размещается основное оборудование

Предполагается создание производства по технологиям CVD (изотермическое осаждение пиролитического углерода в поровом объеме углеродных заготовок) и НРНТ (изостатические технологии карбонизации прекурсоров при получении углеродных матриц).

Наиболее обобщенная схема производственных операций представлена на **рисунке 2**. Исходные углеродные наполнители не предполагается производить настоящим производством. В некоторых случаях поставляемые углеродные ткани и волокна могут иметь недостаточную температуру обработки для последующего изготовления УУКМ. Эти углеродные материалы, как правило, производят для последующего выпуска углепластиковых деталей, для которых высокотемпературная подготовка наполнителей не производится. Технологическая цепочка включает процессы переработки термореактивных и термопластичных высокомолекулярных веществ. Основу настоящей технологии составляют пиролитические технологии карбонизации жидких, газообразных или твердых углеводородных веществ. Существенным элементом процессов является проведение высокотемпературных процессов формирования в углеродном и графитовом состоянии матриц композиционных материалов. Продукция предполагаемого производства применяется в особо ответственных изделиях и технологических процессах. Поэтому производство оснащается современным контрольным оборудованием и высококвалифицированным персоналом для проведения выходных испытаний материала и деталей из них.

Общий вид продукции из этих материалов представлен на **рисунках 3 и 4**.

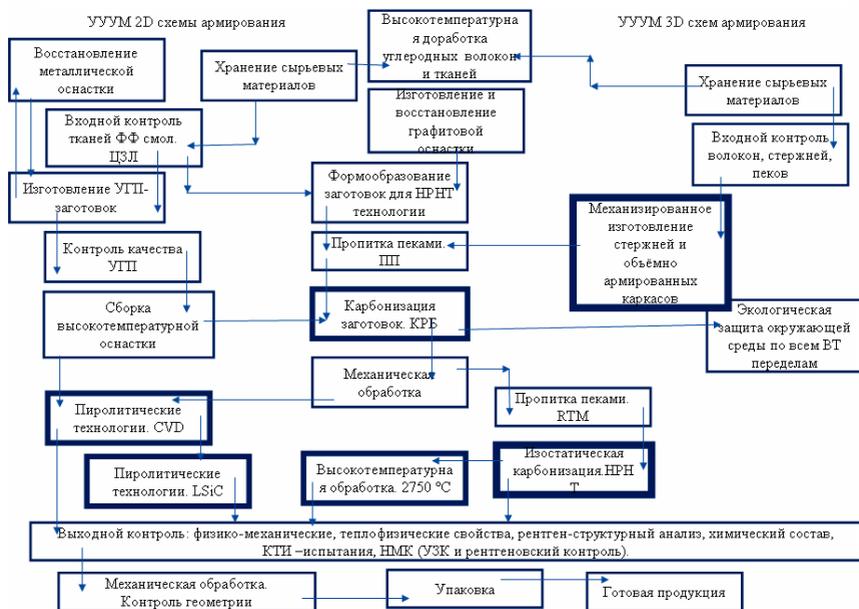


Рисунок 2. Общая технологическая схема промышленных технологий АО «НИИГрафит» в производственном филиале

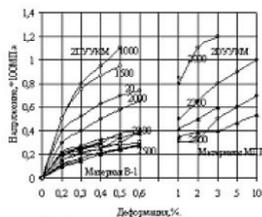
На рисунке 3 представлены образцы продукции из двумерно армированных композиционных материалов. Как видно из этих материалов, возможно изготовление терморезисторов газовой металлургии, оснастки в высокотемпературных кристаллизационных процессах, конструкций печей синтеза специальных кристаллов и сплавов, интегральных конструкций высокотемпературных газовых атомных реакторов [18]. Технические трудности создания ВТГР для производства водорода связаны, прежде всего, с очень высоким уровнем рабочих температур всех компонентов и узлов реакторной установки. Это усложняет обоснование выбора, применение и разработку конструкционных материалов, особенно для конструкций, работающих под давлением гелиевого теплоносителя. Так, для некоторых несущих элементов конструкции активной зоны реактора

Углерод-углеродные композиты для печей синтеза «солнечного» кремния.

Пример двухфазного подового терморезистора



«Первая стенка» теплоизоляционного комплекта



Пример трёхфазного терморезистора с горизонтальной загрузкой садки

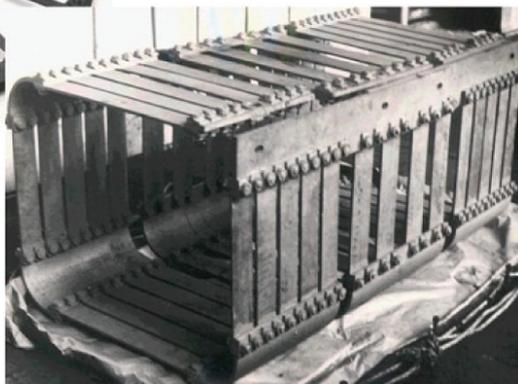


Рисунок 3. Типовая продукция из 2D УУ-композиционных материалов

предполагается использование углерод-углеродных композитных материалов. Такие материалы являются существенно более прочными, имеют более высокую жесткость и плотность, чем обычные графиты. Эффекты их повреждения под действием нейтронного облучения изучались применительно к проектам термоядерных реакторов типа Токамак. Программой НИОКР предусмотрена аттестация этих материалов для использования в данном реакторе [18].

На рисунке 4 представлены образцы продукции из углеродкерамических композиционных материалов на основе SiC матрицы. На рисунке представлен общий вид химических высокотемпературных реакторов, пиролитической переработки коррозионно активных хлоридов, сернистых веществ. Изделия из таких материалов могут служить теплообменниками или реакторами в процессах получения кремния из моносилана,



*Рисунок 4. Образцы продукции из УУКМ и УККМ.
Длина мерительной линейки 1000 мм.*

например, «Гиредмет» -, «Сименс» - или Schmid Silicon Technology GmbH – процессы [19,20,21].

Приведенные примеры далеко не исчерпывают известные области применения углеродных композиционных материалов.

В настоящее время решаются перечисленные ниже основные научно-технические проблемы создания производственного комплекса производства продукции из углерод-углеродных композиционных материалов АО «НИИГрафит» на площадке филиала.

1. Развитие спроса на предполагаемую продукцию

Одним из перспективных направлений задействия производства может стать организация на базе промышленного филиала института в г. Заречный производственного участка по технологиям выпуска материалов и оснастки для захоронения радиоактивных отходов.

Организация долговременного хранения радиоактивных отходов все в большей степени базируется на применении для консервации высокоактивных отходов (ВАО) кристаллизующихся керамик [22.23]. Такие продукты (Synroc) получают спеканием при температурах более 1500°C в течение продолжительного времени – более 5 часов [24].

Современные технологические процессы ФГУП «Радон», ПО «Маяк» ориентируются на высокотемпературные процессы спекания, высокотемпературное прессование, индукционное плавление в холодном тигле (ИПХТ) или на термитные процессы (СВС-технологии) [25]. Наиболее высокотемпературные процессы могут проводиться методом ИПХТ. Однако этому методу присущ унос компонентов, нестабильная работа холодного тигля, неоднородность блока по объему [26].

Известны [27,28] примеры использования углеродных материалов для совершенствования технологических процессов долговременного хранения ВАО. При этом используются такие известные свойства углеродных материалов как:

- радиационная стойкость графитов в кладке уран-графитовых реакторов или углеродных шаровых ТВЭЛ ах с длительными гарантируемыми сроками службы;

- устойчивость природных углеродных руд и отложений каменного угля в течение сотен миллионов лет в геологических структурах;
- достаточно низкая скорость химического взаимодействия с оксидными веществами керамики для иммобилизации ВАО при их температурах спекания.

Создаваемый производственный комплекс может быть использован, прежде всего, в интересах Госкорпорации «Росатом» как полигон развития пиролизических технологий обработки и иммобилизации ВАО.

Технологические цепочки, реализуемые в создаваемом производстве, в соответствии с техническими заданиями и согласно спецификациям проекта предусматривают:

- выпуск углеродных тканей на основе относительно дешевых вязких прекурсоров;
- изготовление на базе упомянутых углеродных тканей углепластиковых и углерод-углеродных заготовок, тигельной продукции, оснастки для высокотемпературных операций спекания или прессования;
- пиролизические процессы керамизации (получение материалов класса C-SiC) настоящей оснастки ее жидкофазным силицированием для исключения взаимодействия оксидных керамики с углеродной конструкционной оснасткой при последующих пиролизических процессах;
- размольные операции при подготовке шихтовых составов с помолом до 10 мкм (возможно, развитие процесса для получения шихт с гранулометрическим составом до 2..5 мкм);
- смесильные операции при подготовке прессмасс в смесителях с подогревом до 140 °С;
- изостатическое прессование шихт керамических смесей при температуре до 1000 °С и давлении до 100 МПа;

- компрессионное прессование в подогреваемых прессформах до 140 °С;
- пиролитические операции осаждения пироуглерода (с целью подавления процессов уноса ВАО при высокотемпературном спекании) в изотермических процессах при температурах до 1200 °С с привесом пироуглерода до 20% за 180 - 270 часов;
- пиролитические процессы спекания керамик всех видов (в том числе тип Synroc) при необходимости в температурном интервале от 1000 до 2200 °С в инертной среде или техническом вакууме (до 360 Па);
- механическая обработка углеродных или графитовых полуфабрикатов, металлических заготовок и силицированного графита;
- упаковку продукции, например, в транспортные контейнеры НЗК-150-1,5П [29], и отправку на различные виды хранения или дополнительные виды обработки;
- специальные экологические защитные мероприятия внутрицехового и внешнего пространства.

Дополнительным целевым назначением выпуска углерод-углеродной продукции в рамках Госкорпорации «Росатом» может стать обеспечение производств Корпорации жаростойкими материалами для противопожарной защиты железнодорожного, автомобильного транспорта или стационарных установок. Углерод-углеродные композиционные материалы сохраняют конструкционные свойства (без потери жесткости и прочности или оплавления) до температур их сублимации. Примером использования этого свойства, наряду с высокой радиационной стойкостью, является их применение в качестве жаростойких контейнеров в конструкциях РИТ и РИТЕГ с рабочей таблеткой из двуокиси ^{238}Pu разработки ФГУП «РФЯЦ-

ВНИИЭФ. Проведенные натурные испытания контейнера в пламени горения ракетного топлива (температура среды 3500 °С, температура поверхности изделия 1560 °С) после штатного времени пожара показали полное сохранение свойств материала при имитации аварии на старте ракетносителя.



Рисунок 5. Общий вид садки пластин из углерод-углеродного композита на основе углеродных тканей из вискозы в объеме электровакуумной печи. Общая масса садки ~ 1000 кг. Размеры до 2000 мм. Толщины от 4 до 12 мм. Садка показана после высокотемпературной технологической обработки при максимальной температуре ~ 1850 °С.

На рисунке 5 показана садка пластин из углерод-углеродного композита на основе углеродных тканей из вискозы общей массой ~ 1000 кг размерами до 2000 мм после их технологической обработки при максимальной температуре ~ 1850 °С. Футеровка настоящими пластинами стенок контейнеров исключит их оплавление

и возникновение короблений при любых видах промышленных пожаров.

2. Экономика. Технологические процессы связаны с большой энергоемкостью и трудоемкостью. Для обеспечения конкурентной способности применения изделий из УУКМ и УККМ, по сравнению с жаростойкими материалами и сплавами, необходима глубокая модернизация высокотемпературного оборудования в направлении снижения энергетических затрат. Необходима специальная программа достижения энергоемкости на кг продукции до уровня продукции из жаростойких металлов и сплавов. В АО «НИИГрафит» ведутся собственные работы по обеспечению печного оборудования филиала высокоэффективной углеродной теплоизоляцией. Для массового производства создается оборудование, механизмирующее сборку каркасов. Расширяются технологий RTM вместо автоклавных, и применение ЧПУ-технологий при механической обработке.

3. Экология. Современное производство нуждается в постоянном привлечении работников. Традиционное производство конструкционных графитов и УУКМ связано с переработкой больших объемов веществ, создающих экологический дискомфорт на производстве и в окружающей среде. Для предотвращения последующих конфликтов с местными властями, населением и рядом размещенных высокочистых производств необходимы опережающие разработки экологически благополучного производства [30]. Эти работы предстоит выполнить уже созданному коллективу специалистов филиала института.

4. Подготовка кадров. В г. Пенза никогда не развивались технологии масштабного углеграфитового производства. Пиролитические технологии находятся на стыке многих отраслей знаний. Химия высокомолекулярных соединений, получение заготовок-прекурсоров из углепластика, углеродное производство карбонизации и пропитки пеками, высокотемпературные процессы термической обработки и газофазные процессы осаждения пиролитического углерода, механика керамических и композиционных материалов.

Применение продукции из УУКМ происходит в высокоответственных областях техники и поэтому производство оснащается оборудованием, оснасткой и персоналом, например, для осуществления КТИ – контрольно-технологических испытаний, моделирующих условия эксплуатации, НМК – технологии неразрушающего контроля (рентгеновского, рентгеномографического) и УЗК – ультразвукового контроля (частный случай НМК) крупногабаритной продукции.

Другие города РФ в настоящей ситуации не смогут оказать длительной кадровой помощи. Поэтому в высшем учебном заведении города, аспирантуре при АО «НИИГрафит» и на специализированных кафедрах МИФИ проводится обучение специалистов разного квалификационного уровня.

Список литературы:

1. Advanced Hypersonic Weapon. http://ru.wikipedia.org/wiki/Advanced_Hypersonic_Weapon
2. Б.В.Обносков. Гиперзвуковая скорость начинается после 4,5 Маха. Сегодня речь идет о доступных 6–7 Махах. Следующий этап 10–12. А потом дойдет и до 14. http://nvo.ng.ru/armament/2014-06-06/10_hyper.html
3. Гиперзвуковые и ракетно-космические двигатели. Разработка средств и систем летных и стендовых испытаний. 6 февраля 2015 г. ЦИАМ им. Баранова; http://www.sonbi.ru/tsiam/research/VRD/GPVRD/GPVRD_4.htm
4. Федеральная космическая программа на 2016 - 2025 годы; <http://21russia.ru/news/army/2012-07-19/580>
5. Е.И. Крамаренко, В.В. Кулаков, А.М. Кенигфест, С.А. Ситников, В.В. Мозалев. Получение и свойства фрикционных углерод-керамических материалов класса C/SiC//Известия Самарского научного центра Российской академии наук, т. 13, №4(3), 2011. Механика и машиностроение. С. 759 – 764.

6. Karen Wood Friction products: Carbon fiber stopping power // <http://www.compositesworld.com/articles/friction-products-carbon-fiber-stopping-power>
7. Минпромторг РФ финансирует разработку нового РДТТ с кардинально улучшенными энергетическими характеристиками 18.08.12 13:31 <http://pda.warandpeace.ru/ru/news/view/72092/>
8. G.P. Sutton, O. Biblarz Rocket Propulsion Elements. 2001 by John Wiley&Sons, Inc. New York. p. 764. http://www.ewp.rpi.edu/hartford/~ernesto/S2013/EP/MaterialsforStudents/Lee/Sutton-Biblarz-Rocket_Propulsion_Elements.pdf
9. Бояринцев В.И, Звягин Ю.В. Исследование разрушения углеграфитовых материалов при высоких температурах // Техника высоких температур, 1975. т.13. №5.с. 1045 – 1051.
10. Савенков А.В, Тихонов А.А., Петрикевич Б.Б. Особенности разрушения УУКМ при взаимодействии с высокоэнтальпийными химически активными газовыми потоками с. 165 – 175. Ракетно-космическая техника: фундаментальные и прикладные проблемы. 2-ая Международная научная конференция. 18 – 21 ноября 2003 г. М.: изд. МГТУ им Н.Э.Баумана. 2005.
11. Углерод-углеродные композиционные материалы разработки АО «НИИГрафит». УУКМ марок «Десна-4», КМ-ВМ-4Д, КМ-ВМ-2Д и «Десна Т-1» <http://www.Niigrafit.ru>
12. А.И.Соколов, А.К.Проценко, С.А.Колесников. Многомерно армированные углерод-углеродные композиционные материалы. // Новые промышленные технологии. 2009. №3. с. 29 – 32.
13. В. Додин, В.Л. Клейман, И.М. Крымский. Применение композиционных материалов типа 4КМС-Л в разработках КБ им. Академика В.П.Макеева. <http://makeyev.msk.ru/pub/msys/1994/composit.html>
14. Конструкции и отработка ракетных двигателей на твердом топливе: учебное пособие / А.В. Яскин; Алт. гос. техн. ун-т, БТИ. – Бийск: Изд-во Алт. гос. техн. ун-та, 2010. – 200 с.

15. О.Н.Дементьев, Г.Ф.Костин, Н.Н.Тихонов, Б.М.Тюлькин Оценка влияния механически уносимых частиц тепловой защиты гиперзвуковых летательных аппаратов на устойчивость течения в пограничном слое и теплообмен. // Вестник Челябинского государственного университета. – 2012. №14(268). Физика. Вып. 13. С. 9 – 13.
16. Ю.С.Елисеев, В.В.Крымов, С.А.Колесников, Ю.Н.Васильев Неметаллические композиционные материалы в элементах конструкций и производстве авиационных газотурбинных двигателей: Учебное пособие для вузов / М.: Изд. МВТУ им. Н.Э.Баумана, 2007. – 368. с.: ил. <http://www.twirpx.com/file/114852/>
17. А.К.Проценко, С.А.Колесников Окисление углеродных материалов в диффузионной области. Восьмая Международная конференция «Углерод: функциональные проблемы науки, материаловедение, технология». Сборник тезисов докладов. 25-28 сентября 2012 г. г.Троицк. С.387...390; <http://www.ruscarbon.com/docs/Carbon%20Conference%202012%20Web.pdf>
18. С.А.Колесников Соппротивление окислению углерод-углеродных композиционных материалов в диапазоне температур диффузионного торможения. Девятая Международная конференция «Углерод: функциональные проблемы науки, материаловедение, технология». Сборник тезисов докладов. 04-08 ноября 2014 г. г.Троицк. С. 222...289; http://www.tisncm.ru/news/doc/14_11_05/Carbon_2014-Thesis.pdf
19. Гиредмет процесс. <http://www.eapatis.com/ruSearch/ms.exeData/EAPO/eapo2009/PDF/011971.pdf>
20. Сименс процесс [http://www.giredmet.ru/netcat_files/file/%D0%94%D0%B8%D1%81%D1%81%D0%B5%D1%80%D1%82%D0%B0%D1%86%D0%B8%D1%8F_%D0%A1%D1%83%D1%85%D0%BE%D0%B2%D0%B0\(1\).pdf](http://www.giredmet.ru/netcat_files/file/%D0%94%D0%B8%D1%81%D1%81%D0%B5%D1%80%D1%82%D0%B0%D1%86%D0%B8%D1%8F_%D0%A1%D1%83%D1%85%D0%BE%D0%B2%D0%B0(1).pdf)
21. Schmid Silicon Technology GmbH - технологии; <http://www.schmid-silicon.com/index.php?id=7&L=1D-72250>
22. Allison Macfarlane Immobilization of Excess Weapon Plutonium: A Better Alternative to Glass. Science and Global Security, 1997, Volume 7, pp.

- 271 – 309; <http://scienceandglobalsecurity.org/ru/archive/sgrs07macfarlane.pdf>
23. П.П.Полуэктов, Л.П.Суханов, Ю.И.Матюнин Научные подходы и технические решения в области обращения с жидкими высокоактивными отходами. // Рос. Хим. ж. (Ж.Рос. хим. общества им. Д.И.Менделеева). 2005. т.XLIX №4. с.23-45. <http://www.chem.msu.su/rus/jvho/2005-4/29.pdf>
 24. С.В.Стефановский, Ю.М.Куляко, С.В.Юдинцев, А.В.Очкин, С.В.Ровный Керамика для иммобилизации актиноидных отходов.// Вопросы радиационной безопасности – 2002. - №1. – с.15 – 27.
 25. С.А.Перевалов Инкорпорирование актиноидов в минералоподобные матрицы // Рос. Хим. ж. (Ж.Рос. хим. общества им. Д.И.Менделеева). 2005. т.XLIX №2. с.107-114.
 26. Метод индукционной плавки в холодном тигле (ИПХТ) <http://www.vniitvch.ru/catalog.php?cID=52>
 27. Г.И.Бабаянц Контейнер на основе углеродного композита и SiC для долговременного хранения или захоронения радиоактивных отходов, обладающий высокими защитными свойствами в потоке флюидов. Патент 2146402 от 10.03.2000. Класс G21F5/005 <http://ru-patent.info/21/45-49/2146402.html>
 28. И.В.Гурин, В.А.Гурин, С.Ю. Саенко, В.В.Гуйда, Е.В.Гурина овозможности использования пироуглеродной матрицы для обратимой иммобилизации радиоактивных отходов. Национальный научный центр «Харьковский физико-технический институт», Харьков, Украина. http://vant.kipt.kharkov.ua/ARTICLE/VANT_2013_5/article_2013_5_74.pdf
 29. Контейнер железобетонный защитный невозвратный для твердых и отвержденных радиоактивных отходов. <http://www.345mz.ru/ru/page/n104.html>
 30. Руководство по охране окружающей среды, здоровья и труда для литейного производства http://www.ifc.org/wps/wcm/connect/3b4240004885590b81dcd36a6515bb18/Foundries%2B-%2BRussian%2B-%2BFinal_.pdf?MOD=AJPERES&CACHEID=3b4240004885590b81dcd36a6515bb18

РАЗРАБОТКА УГЛЕРОД-УГЛЕРОДНЫХ ТЕХНОЛОГИЙ И ПЕРСПЕКТИВЫ ИХ РАЗВИТИЯ

А.К. Проценко, С.А. Колесников

НИИГрафит имеет длительные традиции в разработке конструкционных материалов на основе углерода [1]. Основное применение углеродные материалы находили в цветной металлургии [2], атомной технике [2] и позднее в ракетно-космической и авиационной технике [4].

На базе электродного производства и разработок конструкционных графитов на предприятиях отрасли институтом «НИИГрафит» впервые в стране проведена разработка углерод-углеродных технологий. Исследование свойств и радиационной стойкости нового поколения углеродных материалов (одномерного, двумерного, трехмерного и четырехмерного углерод-углеродных композиционных материалов) показало их применимость в атомных технологиях и в ряде случаев предпочтительность, по сравнению с конструкционным графитом [5]. Одновременно выявлена их уникально высокая термическая прочность при высокоскоростных тепловых режимах [6]. Для разработанных материалов открылись широкие возможности применения.

Разработанный двумерно армированный композиционный материал КУП-ВМ-ПУ (карбонизованный углепластик, высоко модульный, уплотненный, схема армирования 2D) применен в серийных межконтинентальных ракетных комплексах 15Ж60 (двигатель 15Д291) и 15Ж61 (двигатели 15Д339 и 15Д291) в качестве сопел РДТТ [7,8].

Разработка ракетных комплексов 15Ж60 и 15Ж61 проводилась в сжатые временные сроки в связи с международной обстановкой. Поэтому решение технологических проблем осуществлялось в производственных цехах. Работы проводились совместно с КБ «Южное», НПО «Искра», ФГУП

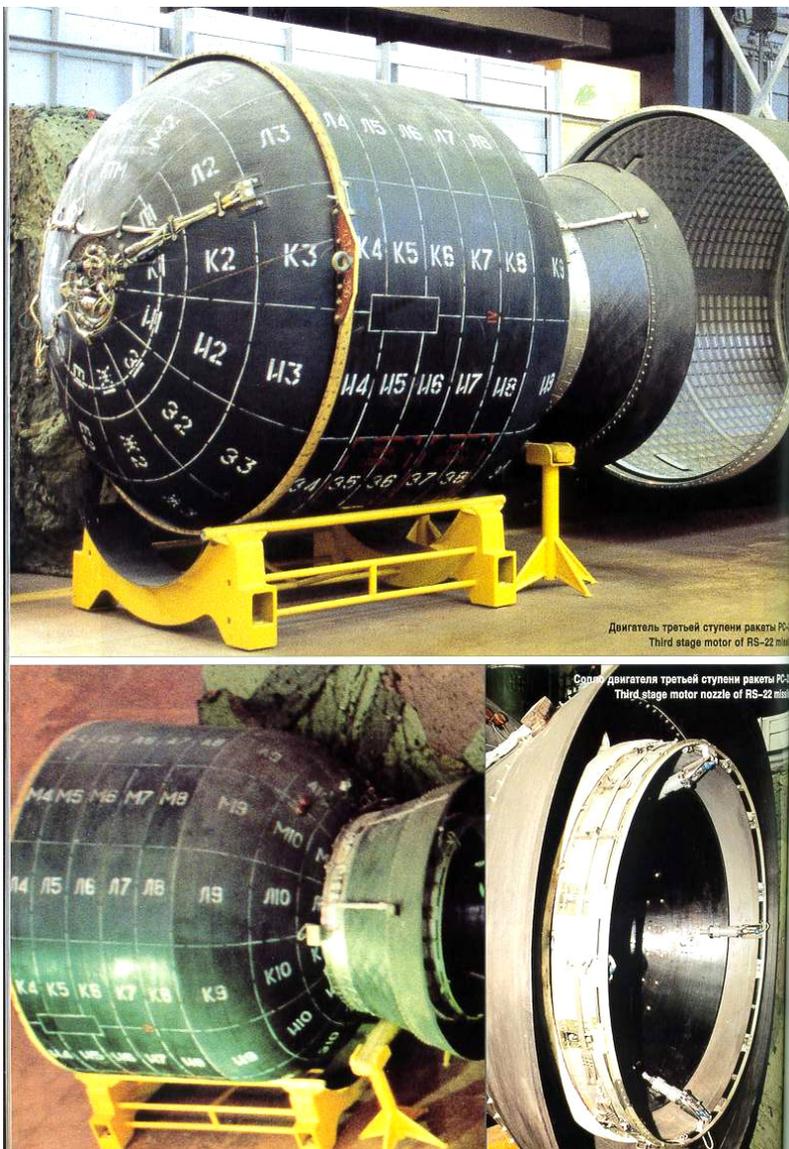


Рисунок 1. Общий вид двигателя 15Д291 с сопловым телескопическим насадком из материала КУП-ВМ-ПУ. На внешней поверхности проступают особенности многозаходной намотки [7].

«УНИИМК» и рядом других организаций. **На рисунке 1** представлен общий вид двигателя 15Д291, входящего в комплектацию третьих ступеней ракетных комплексов 15Ж60 и 15Ж61. Насадок сопла из материала КУП-ВМ-ПУ наибольшим диаметром конуса в ~ 2000 мм по длине выступает за внешний контур изделия. В эксплуатационный период насадок нагреет до $1700\text{ }^{\circ}\text{C}$, выдерживает внутреннее давление потока, сопротивляется эрозионному и окислительному разрушению, а в экстремальных условиях сопротивляется факторам ядерного взрыва.

Особенностью данной продукции для обоих типов двигателей был масштабный фактор деталей. Тонкостенные оболочки (отношение толщины к диаметру 0,0044) при больших абсолютных размерах - диаметр до 2250 мм требовали придания им высокой жесткости в широком интервале температур. После проведенных работ в РФ углерод-углеродные детали таких габаритов не изготавливаются. В процессе организации серийного производства решены следующие научно-технические проблемы:

- разработана схема армирования двумерно армированного композитного материала на основе многозаходной геодезической намотки, обеспечивающая минимальные коробления геометрических форм и минимальное развитие расслоений при последующих высокотемпературных процессах от 140 до $2100\text{ }^{\circ}\text{C}$ [9];
- впервые в отрасли в РФ разработаны и внедрены в производство высокопроизводительные процессы намотки углеродной лентой, автоклавного формования углепластиковых заготовок, карбонизации, высокотемпературной обработки и объемного осаждения пиролитического углерода [10];
- разработаны научно-технические основы в форме директивных требований к исполнению процессов и гарантирующих на каждом предшествующем переделе успешное исполнение последующего [9];
- внедрены современные технологические решения управления процессом пиролитического осаждения с автокорректировкой процесса по результатам контроля состояния реакционной среды в крупнога-

баритном оборудовании, специально разработанном в НИИГрафите и впервые с тех пор принятом в эксплуатацию в России [9];

- разработаны новейшие к тому времени методы контроля качества и структуры материала, геометрии крупногабаритных деталей, ее прочности, гарантирующей вероятность безотказной эксплуатации с нормой надежности 0,99995;
- в заключение полностью обеспечено выполнение Гособоронзаказа, изготавливались до 100 заготовок в год для комплектации двигателей 15Д339 и 15Д291;
- исследованы вопросы противодействия факторам ядерного взрыва и экспериментально показана устойчивость высокоэнергетическому импульсу конструкций сопел из разработанных материалов, выступающих за внешние контуры общего изделия;
- по всей программе натурных испытаний полноразмерных деталей и контрольно-технологических натурных пусках ракетных комплексов (всего более 30) от Министерства обороны не зафиксировано никаких замечаний к данной продукции, разработанной НИИГрафит.

Одним из примеров успешных конструкторско-технологических решений в проведенной работе может служить устранение развития расслоений в материале заготовок в температурном интервале их изготовления от 140 до 2100 °С [11,12].

Инициирование расслоений при карбонизации углепластиковых прекурсоров углерод-углеродных заготовок является следствием возникновения радиальных напряжений по толщине детали в результате анизотропии перемещений по поверхности и по толщине. Условием обеспечения ситуации, когда отсутствуют предпосылки возникновения растягивающих межслойных напряжений найдено выражение [13]

$$\frac{\beta_{\kappa,o}}{\beta_r} \geq \frac{h}{R}; \quad (1)$$

где $\beta_{\kappa,o}$ – усадка в кольцевом или осевом направлении по поверхности заготовки в результате карбонизации;

v_r – усадка в радиальном направлении (по толщине заготовки);

h – местная толщина стенки заготовки (оболочки);

R – местный гауссовый радиус кривизны.

В двумерно армированном материале усадка по толщине материала намного превосходит величину усадки в плоскости армирования углеродным волокном. В результате проведенных исследований получено кинетическое уравнение для развития величины радиальной усадки в твердом теле карбонизирующегося материала в зависимости от температуры, времени процесса, скорости нагрева и коксового числа связующего. Например, для случая армирования высокомодульным углеродным волокном (материал КУП-ВМ-ПУ) при содержании связующего ~38% получено [12]

$$\beta_r = \frac{K}{\exp\left(\frac{1350}{T}\right)} \left\{ 1 - \frac{0,0087 \exp(4,75 \cdot 10^{-3} T)}{\exp\left[\frac{t}{b} \frac{18,5 \exp(4,1 \cdot 10^{-3} t)}{725 \exp\left(\frac{750}{T}\right)}\right]} \right\}; \quad (2)$$

где K – коксовое число полимерного связующего углепластика прекурсора углерод-углеродной заготовки;

T – температура, К;

t – температура, °С;

b – скорость нагрева град/мин.

Для сопел двигателя 15Д339 соблюдение условия (1) по всей поверхности детали (~6,2 м²) обеспечивалось изменением параметров материала и режимов карбонизации согласно выражению (2).

На опытно-боевое дежурство первые МБР комплекса РТ 23 УТТХ, который комплектовался новыми двигателями, были поставлены с 19 ав-

густа 1988 года в 46-й Нижнеднепровской Краснознаменной ордена Октябрьской Революции ракетной дивизии (г. Первомайск, Николаевская область, УССР) [8]. Развертывание шло быстрыми темпами - к концу года на боевом дежурстве находилось уже 20 ракет. Считают выдающимся достижением тот факт, что при начальном отставании уровня разработок в 10 лет и более МБР 15Ж60 была поставлена на боевое дежурство менее, чем с двухлетним отставанием от американской МБР МХ (LGM-118А). В 1989 году развертывание в первом позиционном районе было продолжено, в том же году было начато развертывание новой МБР во втором позиционном районе - в 60-й Таманской Краснознаменной ордена Октябрьской Революции ракетной дивизии имени 60-летия СССР (г. Татищево, Саратовская область, РСФСР). Новая ракета сменяла в обоих районах развертывания МБР УР-100Н УТТХ (15А35). 28 ноября 1989 года комплекс был принят на вооружение Советской Армии. К концу 1989 года в обоих позиционных районах было развернуто уже 56 ракет (46 в 46-й и 10 в 60-й дивизиях) [9].

Последующая разработка институтом углерод-углеродного материала «Граурис» на основе объемно прошивного каркаса из средне модульной углеродной ткани (схема армирования после дополнительной прошивки - 2,5D) проводилась в обеспечение программы создания МББР «Барк». Работы проводились совместно с НПО «Искра», ФГУП «УНИИКМ» и рядом других организаций. На двигателях 2-й (ЗД05) и 3-й (ЗД06) ступеней комплекса Р-39 (УТТХ) морского базирования использованы сопловые блоки с двойными раздвижными телескопическими насадками [14].

В комплектацию данного изделия были приняты и вкладыши критического сечения сопла РДТТ из объемно армированного композиционного материала «Десна Т-1» на основе принципиально новой на тот период технологии изостатической карбонизации.

На рисунке 2а представлен общий вид изделия Р-39УТТХБарк, а на рисунке 2б дан общий вид двигателя второй ступени этого комплекса. Насадок сопла изготовлен из материала «Граурис». В настоящем изделии с целью повышения массовой эффективности понижены абсолютные

толщины углеродной детали и возросли технологические трудности обеспечения геометрических параметров деталей при высокотемпературных операциях углеродных технологий [15].



Рисунок 2а. 3М91 / Р-39УТТХ “Барк” летное изделие №3 перед отправкой на полигон Ненокса, 1998 г. (СКБ-385, КБ Машиностроения, ГРЦ “КБ им. академика В.П.Макеева”). [14].

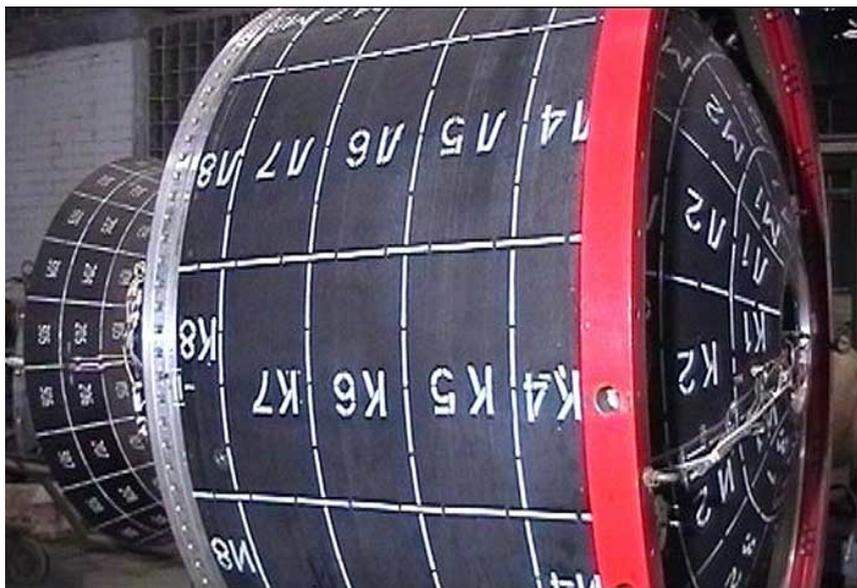


Рисунок 2б. Двигатель 2-й ступени БРПЛ Р-39УТТХ “Барк” (<http://www.novosti-kosmonavтики.ru>). [14] Слева выступающий за габариты изделия сопловой насадок из материала «Граурус».

При разработке технологий изготовления деталей из материала «Граурис» решены следующие научно-технические проблемы:

- разработка объемно прошивной схемы армирования заготовки полностью исключившей появление расслоений на всех высокотемпературных переделах;
- разработка способа формования углепластиковой заготовки методом пропитки под давлением (аналог позднее разработанных RTM технологий);
- разработка высокотемпературных процессов стабилизации геометрических параметров тонкостенной оболочки применением высокотемпературной оснастки из углерод-углеродных материалов с максимальным согласованием термического расширения элементов сборки;
- массовая оптимизация конструкции при сохранении надежности безотказной работы.

Введением радиального армирования (материал «Граурис») объемная доля наполнителя в радиальном направлении подобрана такой, чтобы условие (1) выполнялось по всей поверхности детали выдвижного насадка сопла двигателя 15Д291 (~4,95 м²) и в результате развитие расслоений при выпуске более сотни деталей было исключено.

Для изготовления вкладышей критического сечения сопел РДТТ в данном изделии применили специально разработанный объемно армированный композиционный материал, марки «Десна Т-1» [16,17]. **На рисунке 3** представлен общий вид продукции из материала «Десна Т-1». Видна структура объемного армирования.

При разработке технологий изготовления деталей из трехмерно армированного материала «Десна Т-1» решены следующие научно-технические проблемы:

- впервые в России разработана технология трехмерного стержневого армирования крупногабаритных заготовок;
- впервые в России разработана технология изостатической карбонизации крупногабаритных высокоплотных углеродных композитов



*Рисунок 3. Общий вид продукции из материала «Десна Т-1».
Видна структура трехмерного армирования.*

объемного армирования (до настоящего времени заготовки более крупных размеров в РФ не выпускаются);

- получен углерод-углеродный композиционный материал с уровнем термостойкости, обеспечивающий и в настоящее время все условия эксплуатации высокотемпературных узлов;
- впервые в РФ разработаны методики расчетных оценок работоспособности углеродных материалов, композитов и графита в условиях высокотемпературных эрозионных потоков, которые и в настоящее время являются рабочими методами в ведущих предприятиях ракетно-авиационной техники [18,19];
- получено развитие физических представлений о структуре углеродных композитов и графита в форме представлений о связности

графитовых структур, что открыло новые возможности повышения качества продукции, а также новых методов технологического контроля исполнения и степени завершения технологических операций [20];

- впервые в РФ получен базисный комплекс физико-механических, теплофизических, радиационных свойств и результатов эксплуатационных испытаний в наиболее напряженных узлах ракетной техники, разрабатываемых совместно с предприятиями, в том числе и атомной промышленности [16,17,21].

С декабря 1993 г. по август 1996 г. проведено по 4 огневых испытания двигателей 2-й и 3-й ступеней комплекса Р 39УГТХБарк, выпущено Заключение о допуске к летным испытаниям. При натурных испытаниях двигатели 2-ой и 3-ей ступеней с комплектующими из материалов «Граурис» и «Десна Т-1» отработали штатно без замечаний.

В последние годы разработанный материал «Граурис» нашел применение в качестве сопла в жидкостном ракетном двигателе верхней ступени ракетоносителя 11Д58М, примененном в ряде космических программ.

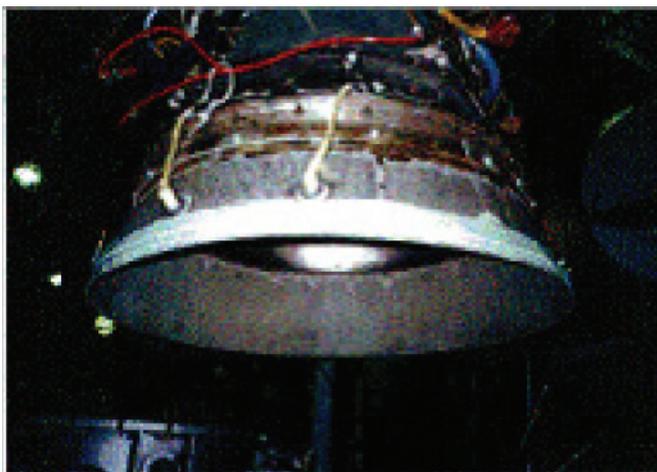


Рисунок 4. Насадок сопла двигателя 11Д58М радиационного охлаждения из материала «Граурис» [22]. Диаметр на срезе сопла ~1000 мм.

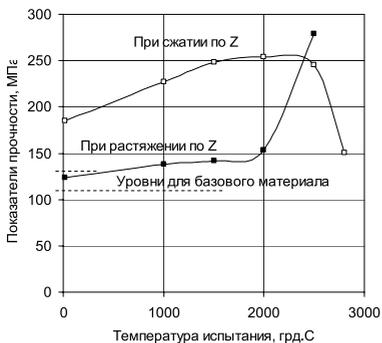
На рисунке 4 представлено сопло в конструкции разгонного блока ракетного комплекса Zenit-SL [22]. Сопла ракетных двигателей, предназначенных для работы высотных ракетных ступеней в вакууме [23], отличаются большим коэффициентом расширения с целью достижения их максимальной эффективности. Это делает сопловую часть наиболее “габаритной” частью двигателя, которую следует скрывать под обтекателем контейнера полезной нагрузки многоступенчатой ракеты-носителя. Использование выдвигаемого соплового насадка в данном случае позволяет заметно снизить массу и размеры головной части, которая должна нести все нагрузки в ходе старта.[24] По этой причине такие сопловые насадки используются, например, в отмеченном российском ЖРД РД-58М и на американском ЖРД RL-10.[25,26]

Этот материал после передачи директивной технологии в настоящее время производится НПО «Искра» и ФГУП «УНИИКМ» (г. Пермь), имеющих большой опыт в создании сопел для РДТТ. Для перспективного российского безгенераторного ЖРД РД-0146 также планируется использование соплового насадка из материала «Граурис» [25].

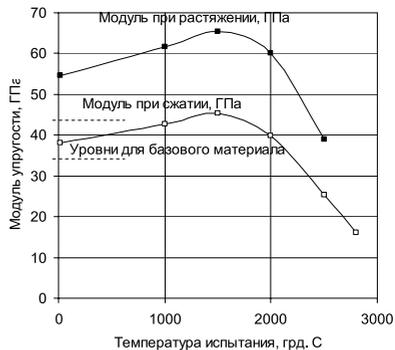
Разработка материала «Граурис» явилась базовой для последующей разработки целого ряда УУКМ такой схемы армирования уже на основе высокомолекулярных углеродных тканей.

Современные углерод-углеродные высокоплотные композиционные материалы [27], марок «Десна Т-1», «Десна-4», 4КМС-Л, 3КМС, КМ-ВМ-4Д (схемы армирования 3D и 4DL) нашли применение в различных узлах высокотемпературной техники. Для этих материалов в институте проведен широкий комплекс физико-механических, теплофизических, структурных исследований.

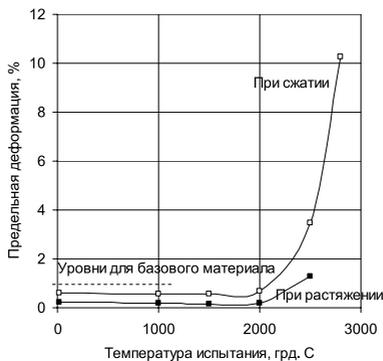
Так на **рисунке 5** представлены зависимости изменения прочности, модуля упругости и предельной деформации разрушения при растяжении одной из разновидностей объемно армированного углеродного композита. Для проведения таких испытаний в НИИГрафит создан специальный испытательный комплекс с рабочей камерой и оснасткой с захватами и



5.1



5.2



5.3

Рисунок 5. Результаты высокотемпературных испытаний четырехмерно армированного композита. 1- определение прочности, МПа, 2- модуля упругости, ГПа, 3- предельной деформации разрушения, %

опорными поверхностями из углеродных объемно армированных материалов с жаростойкостью до 3000 °С.

Производство институтом деталей из современных материалов осуществляется в статусе серийной продукции.



Рисунок 6. Образцы продукции из четырехмерно армированного углеродного композита «Десна-4» (схема армирования 4DL), полученного на основе углеродной матрицы из каменноугольного пека

На рисунке 6 представлен комплект деталей из материала «Десна-4» В институте внедрена и действует система менеджмента и качества в соответствии с требованиями ГОСТ ИСО -9001, ГОСТ РВ 15.002-2003, СРППВТ и ОСТ 134-1028-2006.

На рисунке 7 представлен пример карты стабильности воспроизведения в продукции из трехмерно армированного углеродного композита. Аналогично проводится статистический контроль качества при входном контроле сырьевых материалов (каменноугольного пека, углеродной нити и основных вспомогательных материалов), воспроизведения таких характеристик продукции, как теплопроводности, среднего коэффициента термического линейного расширения, динамического и статического модуля упругости, предела прочности при изгибе, растяжении, рентгеновского и ультразвукового контроля внутренней дефектности заготовок и деталей.

Разработанные углерод-углеродные технологии изготовления термостойких крупногабаритных заготовок и деталей из них представляют интерес в настоящем и будущем для атомных технологий.

В первую очередь речь может идти о развитии высокотемпературных гелиевых реакторов третьего поколения (ВТГР) [28].

Эти реакторы имеют кольцевую активную зону, состоящую из графитовых тепловыделяющих блоков, охлаждаемых циркулирующим под давлением гелиевым теплоносителем. Выполнение активной зоны целиком из графитовых и углерод-углеродных материалов (включая органы управления цепной реакцией деления), исключает возможность ее плавления в любых авариях.

Проблема НИОКР в части отработки опытных технологий изготовления графитовых заготовок натуральной величины и опытных партий углерод-углеродных композиционных материалов (УУКМ), с разработкой КД на их оснастку, изготовление и исследование пилотных партий графитовых заготовок и изделий из УУКМ уже стоит в повестке дня Госкорпорации «Росатом» [28]. Размеры натуральных графитовых заготовок должны быть диаметром не менее 600 мм и высотой 1 000 мм, которые

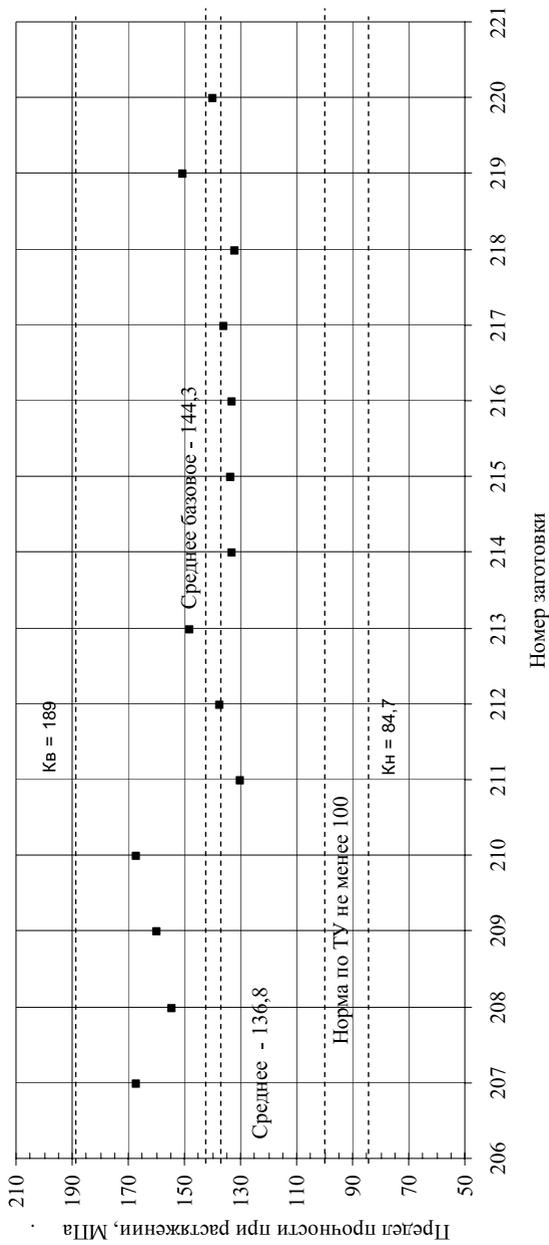


Рисунок 7. Карта оцінки стабільності виробництва продукції
 из трехмерно армированного углеродного
 композита. «Десна Т-1»

могут быть обеспечены технологией углерод-углеродных композитных материалов.

Так, для некоторых несущих элементов конструкции активной зоны реактора уже предполагается использование углерод-углеродных композитных материалов [29]. Такие материалы являются существенно более прочными, имеют более высокую жесткость и плотность, чем обычные графиты. Эффекты их повреждения под действием нейтронного облучения изучались применительно к проектам термоядерных реакторов типа Токамак (проблема первой стенки). Конструкции ВТГР должны иметь арочные крупногабаритные, тонкостенные формы. Максимальная температура графита в кладках реакторов РБМ-К-1000 и РБМ-К-1500 соответственно лежит в интервалах температуры 500-600⁰ и 600-700⁰С. В проектируемых реакторах МКЭР-1000 и МКЭР-1500 температура графитовых блоков кладки составит 590 и 650⁰С, а в ВГЭРС - до 750⁰С.

Рабочая температура графитовых элементов реактора ГТ-МГР предусмотрена от 500 до 1200⁰С и в аварийных режимах - до 1600⁰С. При этом максимальное значение флюенса нейтронов ($s E > 0,1$ МэВ), достигаемое у блоков верхнего отражателя, составит $1,7 \cdot 10^{22}$ нейтр/см².

Длительное сопротивление при 950 – 1000⁰С механическим нагрузкам без короблений и необратимых деформаций могут обеспечить только высокопрочные и жесткие материалы. Подобные тем, что применяются в вышеупомянутых соплах РДТТ.

Практическая реализуемость разработанных технологий по выпуску крупногабаритных заготовок видна из **рисунка 8**, где представлена садка пластин из углерод-углеродного материала общей массой ~ 980 кг. Процесс проведен при участии специалистов АО «НИИГрафит» в разработке технологического режима. Данная продукция представляла собой тонкостенные пластины максимальным размером 2000x1600x4...20 мм.

Возможность развития на базе таких реакторов водородных технологий [30,31] потребует применения ранее разработанных технологий создания на базе двумерно армированных углерод-углеродных композитов с



*Рисунок 8. Общий вид размещения пластин из двумерно армированного углеродного композита в электровакуумной печи на технологической операции осаждения пироуглеродной матрицы в поровом объеме углеродного каркаса.
(Общая высота нагревателей и обрабатываемых заготовок ~2000 мм).
Фото предоставлено ФГУП «УНИИКМ»*

карбид кремниевыми покрытиями, как это было осуществлено с участием института при создании материалов для космического челнока «Буран», а также последующего использования этих разработок в химических или авиационных технологиях.

На рисунке 9 представлен общий вид фрагментов химических реакторов аммонолиза люизита. Конструкция выполнялась из сочетания углерод-углеродных композиционных материалов с двумерной и трехмерной схемой армирования и графита. Герметичность стыков реакторов обеспечивалась прокладочными материалами на основе терморасширенного графита. Рабочая температура непрерывно действующего реактора ~780 °С, рабочая среда пары люизита, азот, соляная кислота и хлор.



Рисунок 9. Фрагменты химического реактора из углерод-керамического композита и силицированного графита. (Диаметр наибольшего фланца 400 мм.)

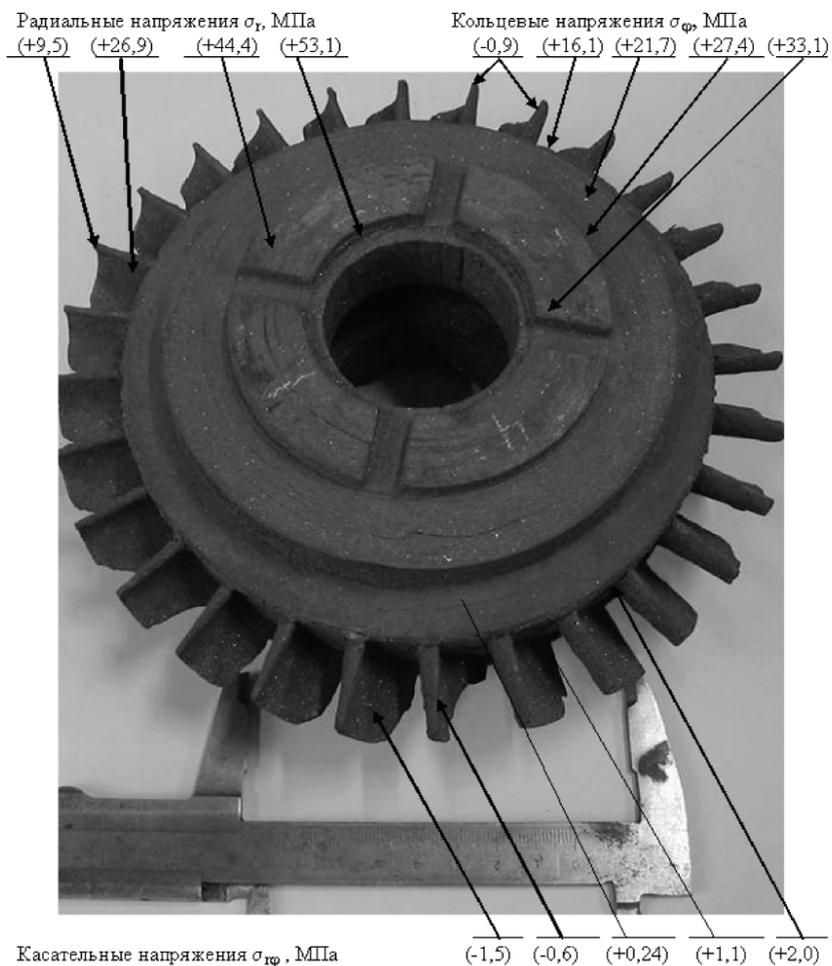


Рис. 10. Общий вид колеса турбины высокого давления малогабаритного газотурбинного двигателя. В поле рисунка приведены распределения максимальных расчетных радиальных, кольцевых и касательных напряжений.

На рисунке 10 представлено после 15-часового стендового испытания рабочее колесо турбины высокого давления малогабаритного и низкоресурсного газотурбинного двигателя. Колесо изготовлено из единой заготовки объемно армированного углерод-углеродного композиционного материала. В поле рисунка приведены расчетные уровни нагрузок при частоте вращения до 2000 об/мин [32].

Таблица 1

Основные физико-механические характеристики материала «Десна-4» для деталей типа «втулка»

№№ п.п.	Свойства материала «Десна-4» из заготовок типа «втулка»	Направление осей армирования	Уровни свойств			Число испытанных образцов
			Среднее значение	Стандартное отклонение	Коэфф. вариации, %	
1	Предел прочности при растяжении, МПа	X,	104,8	7,65	7,3	32
		Z	110,6	13,3	11,8	51
2	Модуль упругости при растяжении, ГПа	X,	41,1	1,55	7,7	22
		Z	44,2	4,15	9,3	48
3	Предельная деформация при растяжении, %	X,	0,24	0,014	5,6	22
		Z	0,23	0,031	13,5	50
4	Предел прочности при сжатии, МПа	X,	98,7	5,71	5,8	15
		Z	110,6	13,3	11,8	51
5	Модуль упругости при сжатии, ГПа	X,	28,3	0,176	6,2	12
		Z	37,7	5,39	14,3	18
6	Предельная деформация при сжатии, %	X,	0,79	0,071	8,9	12
		Z	0,82	0,101	10,1	18
7	Предел прочности при изгибе, МПа	Z	143,6	10,79	7,5	15

№№ п.п.	Свойства материала «Десна-4» из заготовок типа «втулка»	Направление осей армирования	Уровни свойств			Число испытанных образцов
			Среднее значение	Стандартное отклонение	Коэфф. вариации, %	
8	Предел прочности при сдвиге, МПа	XY	17,3	0,69	3,9	10
9	Модуль сдвига, МПа	XY	586,0	27,4	4,0	10
10	Коэффициент Пуассона при сжатии	ZX	0,12	0,05	3,7	10
		XZ	0,04	0,03	8,1	10

Обработка зависимостей теплопроводности и температуропроводности от температуры (Т,К) испытания получены в виде:

$$\lambda_T = 22,13 + \frac{9652}{T}; \text{ в } T/\text{м.К}$$

$$a \cdot 10^{-6}, \frac{\text{м}^2}{\text{сек}} = -23,28 + \frac{17915}{T} + 0,02084T - 6.69 \cdot 10^{-6} T^2 + 7,926 \cdot 10^{-6} T^3.$$

В таблице 1 приведены физико-механические и теплофизические свойства такого материала, определенные в условиях сертификационного центра АО «НИИГрафит». Сертификационный центр института оснащен десятками современных методик исследования, позволяющих квалифицированно выдавать заключения о возможности применения разработанных материалов в различных областях техники.

Начиная с космических аппаратов «Космос-84», Луна-17, Луна-21, орбитальной станции «Салют-1» и аппарата «Марс-96» в отечественной космонавтике применяют радиационные источники тепловой и электрической энергии [33]. В космосе РИТЭГ и являются основным источни-

ком электропитания на космических аппаратах, имеющих продолжительную миссию и сильно удаляющихся от Солнца (например Вояджер-2 или Кассини-Гюйгенс), где использование солнечных батарей неэффективно или невозможно.

Pu^{238} в 2006 г. при запуске зонда New Horizons к Плутону нашел свое применение в качестве источника питания для аппаратуры космического аппарата. Радиоизотопный генератор содержал 11 кг высокочистого диоксида Pu^{238} , производившего в среднем 220 Вт электроэнергии на протяжении всего пути (240 Вт в начале пути и 200 Вт к концу) [34].

Зонды Галилео и Кассини были также оборудованы источниками энергии, в качестве топлива для которых служил Pu^{238} [4]. Марсоход Curiosity получает энергию благодаря Pu^{238} . Марсоход использует последнее поколение РИТЭГов, называемое Multi-Mission Radioisotope Thermoelectric Generator. Это устройство производит 125 Вт электрической мощности, а по истечении 14 лет — 100 Вт.

Несколько килограммов $\text{Pu}^{238}\text{O}_2$ использовались на некоторых миссиях Аполлонов для электропитания приборов ALSEP. Генератор электроэнергии SNAP-27 (Systems for Nuclear Auxiliary Power), тепловая и электрическая мощность которого составляла 1480 Вт и 63,5 Вт соответственно, содержал 3,735 кг диоксида Pu^{238} .

Международное внимание к их безопасности возросло после аварий в космосе, связанных с незапланированным повторным входом в атмосферу Земли, случился со спутником «Космос-954» 24 января 1978 года [34]. Радиоактивный материал распылился на 124 000 квадратных километров, но его большую часть собрали аварийные группы США. Тем не менее, остается вероятным, что ядро реактора лежит где-то в вечной мерзлоте Арктики и остается радиоактивным. Если бы спутник совершил еще один облет по орбите, вполне вероятно, что он развалился бы где-нибудь над населенным восточным побережьем США.

В последние годы совместные работы института и ФГУП «ВНИИЭФ-РФЯЦ» г.Саров позволили разработать, провести конструкторско-технологическую обработку, НИОКР, серийное изготовление и поставку заин-

тересованным потребителям узлы радиационных источников тепла (РИТ) и электрической генерации (РИТЕГ) для космических аппаратов дальнего исследования космоса. ФГУП «ВНИИЭФ-РФЯЦ» развило технологические возможности разработки и создания новейших образцов РИТ и РИТЕГ [34] Проведенная отработка по заключению Сертификационной комиссии Главкосмоса РФ полностью отвечает требованиям Организации объединенных наций, предъявляемых к радиационным объектам, выводимым в космическое околоземное пространство. В состав радиационных источников тепла и электроэнергии США (Mars Science Laboratory Curiosity) и Китая (Yutu, кит. 玉兔,) также включены конструкции из трехмерно армированных углерод-углеродных композиционных материалов.

Экспериментально показано, что, в частности, корпус РИТ обеспечивают безопасную эксплуатацию при пожаре ракетносителя на старте (температура среды до 3600 °С, температура поверхности корпуса до 1600 °С), аварийного возврата агрегата без рассеяния Pu^{238} при прохождении плотных слоев атмосферы (температура внешней поверхности до 2200°С), аварийное падение горячего объекта (температура объекта более 1000 °С) в морскую среду. Практическое подтверждение работоспособности защитной системы РИТЕГ получено при аварии космического аппарата «Марс-96», уже поднявшегося на баллистическую орбиту. Международными наблюдателями не зарегистрировано следов радиационного загрязнения воздушной и водной сред.

На рисунке 11 представлен общий вид Корпуса АВБ130 после проведения модельного огневого испытания. Корпус и крышка изготовлены их материала КМ-ВМ-4Д, неразъемность крышки с корпусом обеспечена высокотемпературным клеем по технологии АО «НИИГрафит». Внутри корпуса открылись поверхности теплоизоляционного корпуса из терморасширенного графита. Корпус из графита ГМЗ, металлического корпуса и таблетки, моделирующей $Pu^{238}O_2$, не видны. На внешних поверхностях следы от контакта с металлическими конструкциями в период пожара. Геометрического уменьшения размеров корпуса не установлено.

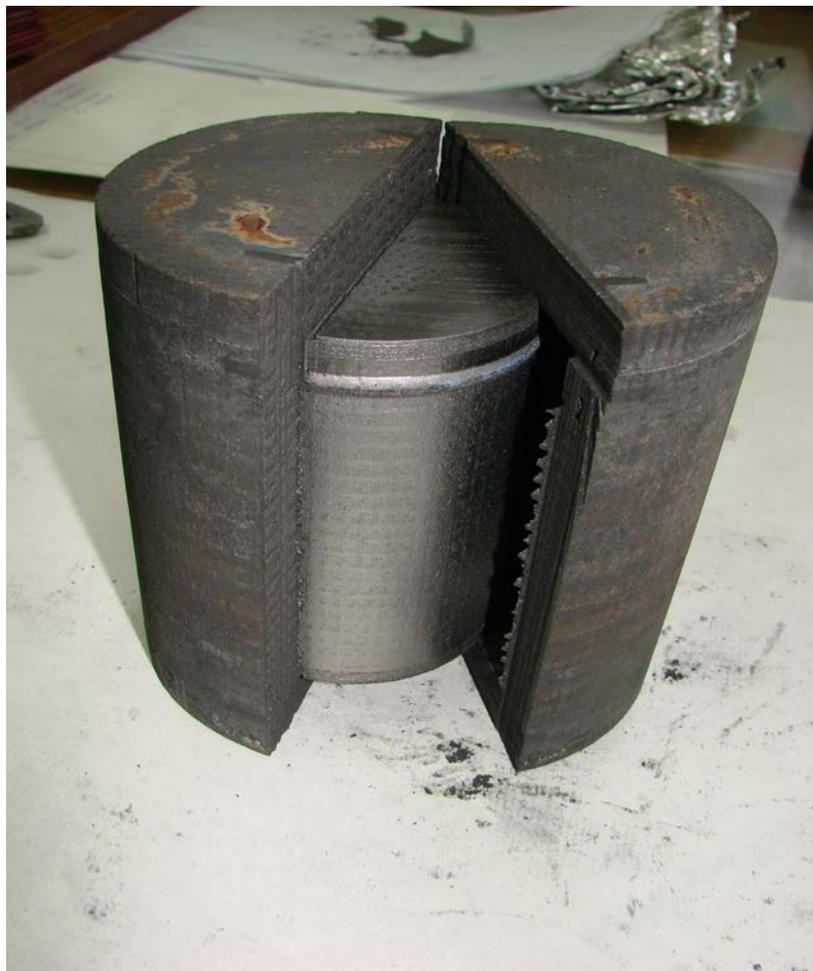


Рисунок 11. Общий вид разрезанного корпуса РИТ АВБ130 из углеродных материалов после испытаний огневых испытаний моделирующих пожар ракетносителя на старте (максимальная температура среды ~3600 °С общее время до 2000 с). Фото предоставлено ФГУП «РФЯЦ-ВНИИЭФ». Корпус и крышка изготовлены их материала КМ-ВМ-4Д, неразъемность крышки с корпусом обеспечена высокотемпературным клеем по технологии АО «НИИГрафит». Внутри корпуса открылись поверхности теплоизоляционного корпуса из терморасширенного графита. Корпус из графита ГМЗ, металлического корпуса и таблетки, моделирующей Rt^{238} , не видны. На внешних поверхностях следы от контакта с металлическими конструкциями в период пожара. Геометрического уменьшения размеров корпуса не установлено. Диаметр корпуса 120 мм.

В настоящее время применение радиационного источника, марки ТБ-8,5, разработки ФГУП «РФЯЦ-ВНИИЭФ» с комплектующими из углерод-углеродных композиционных материалов АО «НИИграфит» марок КМ-ВМ-4Д и КМ-ВМ-2Д, а также графита и теплоизоляционных слоев из терморасширенного графита планируется в космических программах «Экзо-Марс» и «Луна-Ресурс» [37].

Список литературы:

1. В.П.Соседов История развития углеродной промышленности. 1945 – 1990 г.г. – М.: Аспект пресс, 1999. – 264 с.
2. В.С.Островский, Ю.С.Виргильев, В.И.Костиков, Н.Н.Шипков. Конструкционный графит. М.: Металлургия. – 1986. – с.272 с илл.
3. С.Е.Вяткин, А.Н.Деев. В.Г.Нагорный, В.С.Островский, А.М.Сигарев. Г.А.Соккер Ядерный графит. М.: Атомиздат, 1967. – 277 с.
4. Свойства конструкционных материалов на основе углерода. Нагорный В.Г., Котосонов А.С., Островский В.С и др. Справочник. Под ред В.П.Соседова. М.: «Металлургия». – 1975. 336 с. с илл.
5. Ю.С.Виргильев, И.П.Калягина, В.И.Костиков, А.К.Проценко Радиационные изменения структуры и свойств углерод-углеродных композиционных материалов //Физика и химия обработки материалов. 1991.- №4. с. 21 – 28.
6. S.A.Kolesnikov and A.K.Protsenko Carbon composites with multidimensional reinforcement as new class of refractory construction materials. // Refractories and industrial Ceramics. 2007. Vol. 47. No. 4. pp. 241 – 244.
7. М.А.Пашнев Ракетный комплекс 15П960 Молодец с МБР 15Ж60 (РТ-23 УТТХ) <http://rbase.new-factoria.ru/missile/wobb/15g60/15g60.shtml>
8. Боевой железнодорожный ракетный комплекс 15П961 Молодец с МБР 15Ж61 (РТ-23 УТТХ) <http://rbase.new-factoria.ru/missile/wobb/15g61/15g61.shtml>

9. В.И.Костиков, С.А.Колесников, В.Г.Топчиев, В.Д.Карпенко. Крупногабаритные оболочки из двумерно – армированных углерод – углеродных композиционных материалов. Сообщение 1. Технологическая схема изготовления крупногабаритных заготовок./ Материаловедение, 1998 г., №6, с. 39...48.
10. С.А.Колесников, В.И.Костиков. Крупногабаритные сопла из углерод-углеродных композиционных материалов для ракетных двигателей твердого топлива. Авиационная техника и технология. 2006.-№2.- с. 53 – 60.
11. С.А.Колесников, В.Д.Карпенко, А.Г.Ганзен, Л.В.Марчукова, В.И. Костиков. Крупногабаритные оболочки из двумерно – армированных углерод – углеродных композиционных материалов. Сообщение 2. Деформированное состояние заготовок после проведения высокотемпературных технологических операций./ Материаловедение, 1998 г., №8, с. 32...41.
12. С.А.Колесников, В.Г.Топчиев, В.И.Костиков Крупногабаритные оболочки из двумерно-армированных углерод-углеродных композиционных материалов. Сообщение 4. Предотвращение развития разрушения структурных фрагментов углерод-углеродных оболочек при высокотемпературных операциях. // Материаловедение. – 1999. №7. с. 55 - 59.
13. С.А.Колесников, А.Ю.Сташков, Э.Ю.Лукина, В.И.Костиков Изучение кинетики усадочных процессов углепластиков методом дилатометрии. //Химия твердого топлива. – 1992. №2. с. 116 – 123.
14. 14. Комплекс Д-19УТТХ “Барк”, ракета Р-39УТТХ / 3М91 / РСМ-52В / РСМ-52-2 - SS-NX-28 <http://militaryrussia.ru/blog/topic-441.html>
15. С.А.Колесников, В.Д.Карпенко, С.А.Клюев, В.Г.Топчиев, В.И.Костиков. Крупногабаритные оболочки из двумерно – армированных углерод – углеродных композиционных материалов. Сообщение 3. Стабилизация геометрических параметров углерод – углеродных оболочек при высокотемпературных операциях./ Материаловедение, 1998 г., №8, с. 42...51.

16. С.А.Колесников, А.К.Проценко. Углеродные многомерно-армированные композиционные материалы – новый вид огнеупорных конструкционных материалов. Новые огнеупоры.- 2006.- №8.-с.37 – 41.
17. А.И.Соколов, А.К.Проценко, С.А.Колесников. Многомерно армированные углерод-углеродные композиционные материалы. // Новые промышленные технологии. 2009. №3. с. 29 – 32.
18. Бояринцев В.И, Звягин Ю.В. Исследование разрушения углеграфитовых материалов при высоких температурах//Техника высоких температур, 1975.- т.13. - №5.с. 1045 – 1051.
19. Савенков А.В, Тихонов А.А., Петрикевич Б.Б. Особенности разрушения УУКМ при взаимодействии с высокоэнтальпийными химически активными газовыми потоками с. 165 – 175. Ракетно-космическая техника: фундаментальные и прикладные проблемы. 2-ая Международная научная конференция. 18 – 21 ноября 2003 г. г.Москва. м.: изд. МГТУ им Н.Э.Баумана. 2005.
20. А.С.Котосонов: Характеристика макроструктуры искусственных поликристаллических графитов по электропроводности и магнетосопротивлению // Доклады академии наук СССР. – 1982, т. 262. №1. с. 133 – 135.
21. Углерод-углеродные материалы для высокотемпературных узлов в авиакосмической технике. В.И.Костиков, А.К.Проценко, С.А.Колесников, Г.А.Кравецкий. /Авиакосмическая техника и технология, - 2007 - №1, с. 18 – 27.
22. Nozzle extension made from carbon-carbon composite for the 11D58M engine. http://www.kerc.msk.ru/ipg/development/yykm_e.shtml
23. Вакуумные двигатели https://ru.wikipedia.org/wiki/Сопловой_насадок
24. “Ракетно-космическая корпорация “Энергия” имени С.П.Королева. На рубеже двух веков 1996-2001.”, стр.691-693; <http://novostikosmonavtiki.ru/forum/forum13/topic8944/>
25. Обзор применения выдвигаемых сопловых насадок радиационного охлаждения на современных и перспективных ЖРД; http://novostikosmonavtiki.ru/forum/forum13/topic8944/?PAGEN_1=2

26. Аверин И.Н., Егоров А.М., Тупицын Н.Н. Особенности построения, экспериментальной отработки и эксплуатации двигательной установки разгонного блока ДМ-SL комплекса «Морской старт» и пути их дальнейшего совершенствования. <http://www.energia.ru/ktt/archive/2014/02-2014/02-06.pdf>
27. 19.УУКМ марок «Десна-4», КМ-ВМ-4Д, КМ-ВМ-2Д и «Десна Т-1» <http://www.Nii-grafit.ru>
28. <http://www.kadis.ru/texts/index.phtml?id=26780> Распоряжение Правительства РФ от 27 февраля 2008 г. №233-р. См. п. 18. «Переход к 2012 г. исследований и разработок водородных высокотемпературных энергоустановок паротурбинного цикла мощностью до 20 МВт в стадии опытно-конструкторских и опытно-промышленных работ».
29. В.И.Костин. Н.Г.Кодочигов. На пути к атомно-водородной энергетике // Журнал «Атомная стратегия» №24, август 2006 г.; <http://www.proatom.ru/modules.php?name=News&file=print&sid=616>
30. Реакторная установка МГРТ – энергоисточник для комбинированного производства водорода и электроэнергии. <http://www.proatom.ru/modules.php?name=News&file=print&sid=616>
31. В.Ф.Зеленский, Н.П.Одейчук, В.К.Яковлев, В.А.Гурин современное состояние работ по высокотемпературным газоохлаждаемым реакторам (ВТГР) в мире и перспективы их применения в Украине; http://vant.kipt.kharkov.ua/ARTICLE/VANT_2009_4/article_2009_4_247.pdf
32. Неметаллические композиционные материалы в элементах конструкций и производстве авиационных газотурбинных двигателей. Ю.С.Елисеев, В.В.Крымов, С.А.Колесников, Ю.Н.Васильев. – М.: Изд-во МГТУ им. Н.Э.Баумана, 2007 – 368 с. <http://www.twirpx.com/file/114852/>
33. РИТ и РИТЕГ и космических аппаратов «Космос-84», Луна-17 и Луна-21, орбитальной станции «Салют-1» и Марс-96. <http://geek-times.ru/post/231197/>

34. The Multi-Mission Radioisotope Thermoelectric Generator (MMRTG) Ритег в составе Марсоходов США; https://en.wikipedia.org/wiki/Multi-Mission_Radioisotope_Thermoelectric_Generator
35. Аварии в космосе «Космос-954» или «Аполлон-13» <http://hi-news.ru/space/10-radiacionnyx-incidentov-epochi-kosmicheskoi-gonki.html>
36. Ю.К.Завалишин, А.А.Пустовалов, Б.В.Дербунович, И.М.Акимов и В.И.Дьяченко Технологические возможности производства источников тепла на основе плутония-238. http://isjaee.hydrogen.ru/pdf/11_2004_zavalishin.pdf
37. В.В.Хартов, М.Б.Мартынов, А.В.Лукьянчиков и С.А.Алексашкин Проектная концепция дасантного модуля «ЭКЗОМАРС-2018», создаваемого НПО им. С.А.Лавочкина // Вестник НПО имени С.А.Лавочкина (23), №2.- 2014. с 5 – 12; <http://www.laspace.ru/upload/iblock/334/3340d3dbc30b6b5de220d09e7210ea04.pdf>

ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЙ КОМПЛЕКС ИЗГОТОВЛЕНИЯ УГЛЕРОДНЫХ ТКАНЕЙ НЕПРЕРЫВНЫМ МЕТОДОМ ИЗ ГИДРАТЦЕЛЛЮЛОЗНОГО ВОЛОКНА РАЗЛИЧНОЙ ПРИРОДЫ

Д.Н. Черненко, Н.Ю. Бейлина, Н.М. Черненко

Углеродные ткани из гидратцеллюлозы (ГЦ) находят применение в качестве наполнителя углерод-углеродных и углеродкерамических композиционных материалов с высокой термостойкостью, термопрочностью и работоспособностью в агрессивных средах вплоть до 1700 °С.

Углеродные ткани из ГЦ волокон имеют также самостоятельное применение в качестве жаро- и огнестойких материалов, теплоизоляции и теплозащиты аппаратуры различного назначения. Высокая термостойкость и высокие удельные физико-механические и теплофизические характеристики делают их незаменимыми в различных изделиях авиационной, космической и атомной отраслей.

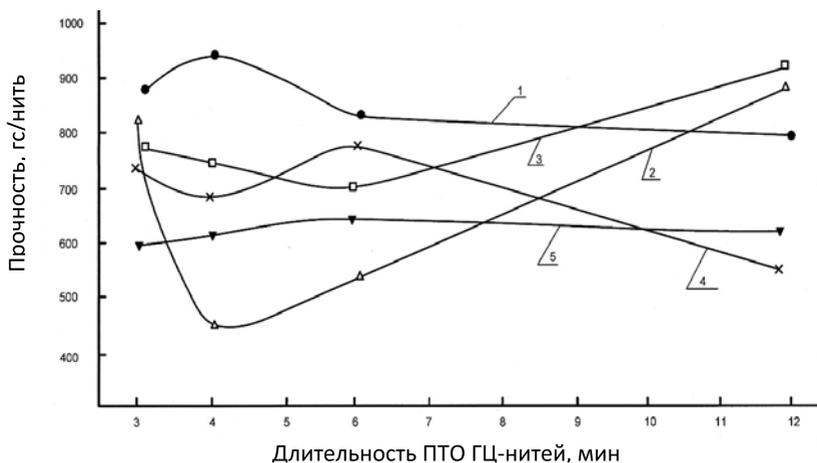
Отсутствие в настоящее время в российской промышленности исходного сырья для ГЦ волокон, нестабильность зарубежных поставок, а также различие качества поставляемого сырья делает актуальной технологию, которая обеспечит получение стабильного и высококачественного углеродного волокна и ткани из ГЦ, независимо от природы и способа получения исходного компонента.

В АО «НИИГрафит» разработан, спроектирован и изготовлен технологический комплекс по производству непрерывным методом углеродной карбонизованной или графитированной ткани, в котором в качестве исходного сырья может быть использована ткань из гидратцеллюлозы различной природы и способа получения.

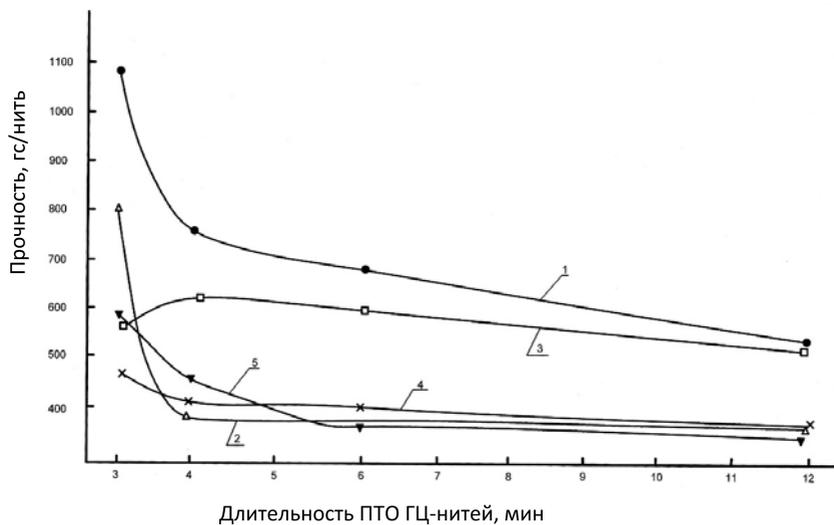
Производственный комплекс состоит из следующих технологических стадий (переделов):



- предварительная термическая обработка (при быстром нагреве происходит самопроизвольное упорядочение аморфных областей структуры волокна, снижение уровня напряжённости исходных ГЦ-волокон, что положительно влияет на стабильность и уровень свойств получаемого продукта);

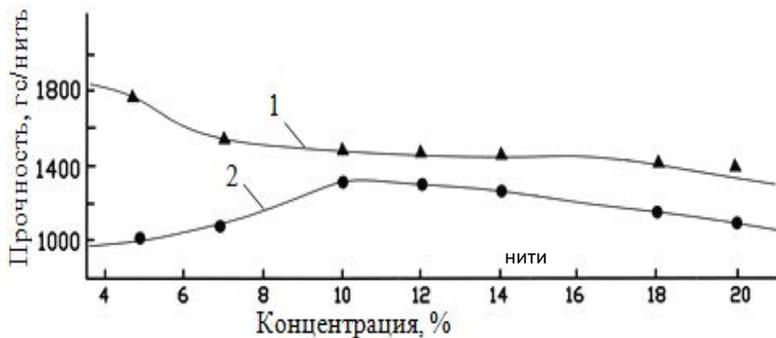


1 – температура ПТО 150°C; 2 – 180°C; 3 – 200°C, 4 – 220°C, 5 – 240°C
 Влияние длительности ПТО ГЦ-нитей на прочность карбонизованных до 450°C нитей



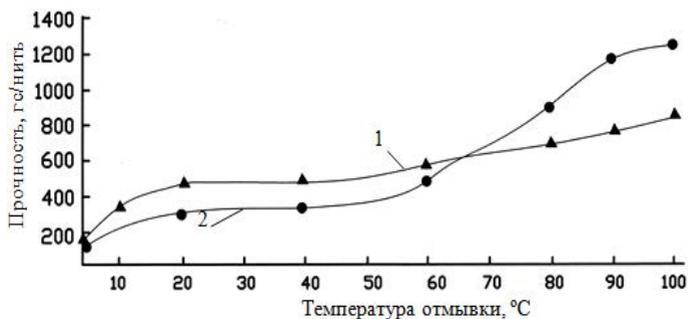
1 – температура ПТО 150°C; 2 – 180°C; 3 – 200°C, 4 – 220°C, 5 – 240°C
 Влияние длительности ПТО ГЦ-нитей на прочность графитированных до 2400°C нитей

- предварительная тепловлажностная обработка (для снятия аппрета, уменьшения уровня НДС, повышения структурной упорядоченности ГЦ-волокна);

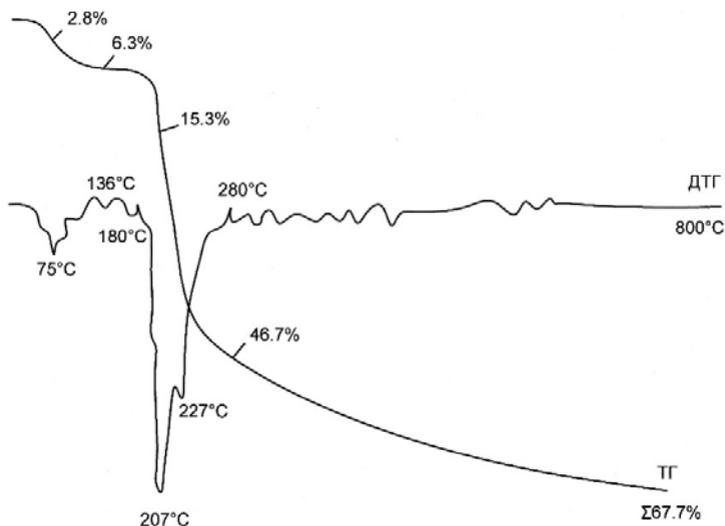


1 - карбонизованные нити; 2 - графитированные

Влияние температуры раствора релаксатора (2) и воды (1) при отмывке вязкого волокна на прочность графитированного волокна

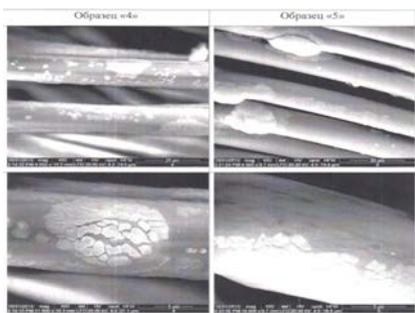


- сушка ткани в вентилируемой камере (волокно освобождается от влаги для обеспечения более глубокой инфильтрации раствора катализатора в объём ткани);

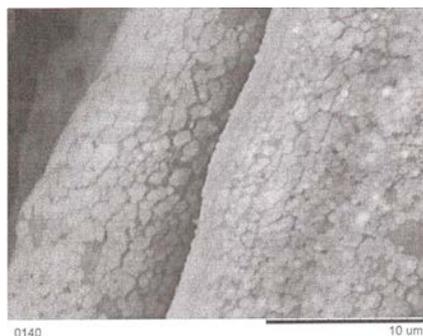


Термогравиметрия отделанной ГЦ-ткани (отварка в растворе релаксатора, сушка, синтез катализатора, сушка, пропарка в 2 стадии)

- нанесение катализатора карбонизации (в разработанном технологическом комплексе для каждого типа исходного сырья можно использовать специально подобранный для данного типа структуры ГЦ-волокна катализатор карбонизации. Специально разработанный катализатор карбонизации снижает температуру инициации пиролиза волокна и потерю массы, что позволяет интенсифицировать процесс карбонизации);
- обработка в перегретой паровоздушной атмосфере и окончательная сушка (осаждение катализатора происходит во всём объёме ткани, в том числе внутри капиллярной системы волокна, а на поверхности ткани осаждение катализатора происходит равномерно в виде аморфной плёнки, что способствует повышению прочности получаемой углеродной ткани);

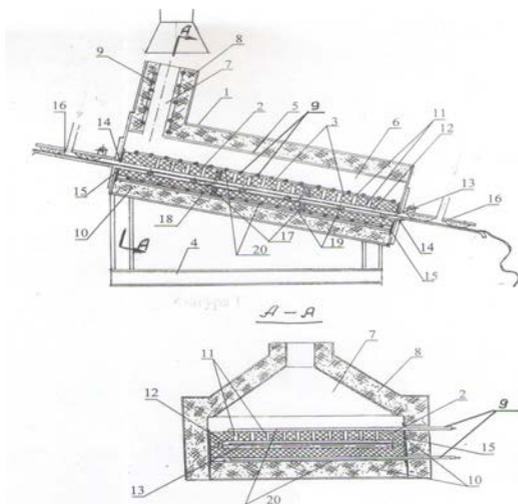


Медленная сушка на воздухе



Обработка в перегретой паровоздушной атмосфере и окончательная сушка

- карбонизация (специально разработанный агрегат карбонизации позволяет интенсифицировать процесс карбонизации не менее чем в три раза, по сравнению с ранее действующим производством, за счёт отличительных конструктивных особенностей, которые позволили: обеспечить удаление летучих продуктов из температурных зон их образования; сократить до минимума время взаимодействия летучих продуктов пиролиза с карбонизируемой тканью; предотвратить



- 1 – корпус, 2 – реакционная камера карбонизации, 3 – зоны нагрева реакционной камеры, 4 – станина установки, 5 – кожух, 6 – газовод для эвакуации летучих, 7 – шелевидный патрубок для удаления летучих, 8 – теплоизоляция патрубка, 9 – электронагреватели (ТЭН), 10 – теплоизоляция установки, 11 – отверстия перфорации экрана, 12 – канал для транспортирования карбонизируемой ткани, 13 – ткань, 14 – шелевидные отверстия для ввода и вывода ткани, 15 – теплоизоляционное уплотнение, 16 – манжетно-газовые затворы, 17 – теплоизолирующие прокладки между зонами нагрева, 18 – шторки шнеков, 19 – валки транспортирующие, 20 – электронагреватели реакционной камеры.

Конструктивно-технологическая схема установки ускоренной карбонизации ГЦ-ткани.

их возвратное проникновение из газоотвода в камеру карбонизации, благодаря барьерному эффекту);

- графитация до 2400 °С.

Разработанный технологический комплекс позволяет получить из гидратцеллюлозного сырья различных производителей и способов получения углеродные ткани с физико-механическими характеристиками не ниже тканей марок «Урал», «ТГН-2М», УТМ-8», «Хортица».

Разработанные непосредственно для данной технологии технологические операции и оборудование запатентованы:

1. Способ получения углеродных волокнистых материалов из вискозных волокон / Черненко Д.Н., Бейлина Н.Ю., Черненко Н.М., Кудашов И.Г., Аберяхимов Х.М. // Патент RU № 2502836 Оп. 27.12.2013 Бюл.№36.
2. Установка для термической обработки углеродсодержащих волокнистых материалов / Черненко Д.Н., Бейлина Н.Ю., Черненко Н.М., Елизаров П.Г., Афанасьев Е.П., Бирюков М.М., Шмаков А.Б. // Патент RU № 2534784 Оп. 07.10.2014

3. Установка карбонизации волокнистых вискозных материалов для получения комбинированных углеродных нитей / Черненко Д.Н., Бейлина Н.Ю., Черненко Н.М. // Патент RU № 2506356 Оп. 10.02.2014
4. Способ карбонизации вискозных волокнистых материалов в процессе получения углеродных волокон / Черненко Д.Н., Бейлина Н.Ю., Черненко Н.М., Елизаров П.Г. // Патент RU № 2520982 Оп. 29.04.2014

СЫРЬЕВЫЕ МАТЕРИАЛЫ ДЛЯ РЕАКТОРНОГО ГРАФИТА

В.С. Островский

(Историческая справка)

Реакторный графит является среднезернистым искусственным графитом (ИГ), производство которого основано на электродной или традиционной технологии. Электродная технология включает подготовку сырьевых материалов: кокса и связующего, их смешение, формирование из этой смеси заготовок с последующей их термической обработкой в два этапа: до 1300°C (обжиг), а затем выше 2300°C (графитация). При этом кокс, как вещество, находящееся в твердой фазе, претерпевает изменения в пористой и кристаллической структуре. Связующее при термической обработке претерпевает коренные изменения, переходя из жидкой фазы в твердую. При этом его состав и структура изменяются, превращаясь из органического вещества в углерод.

Углеродные материалы впервые в промышленном масштабе начали производить в СССР в 1933 г. на Московском электродном заводе (МЭЗ) [1]. Выпускались материалы относительно невысокой плотности и прочности с использованием в качестве наполнителей нефтяных, сланцевых и пековых коксов для нужд металлургической промышленности [2].

В 1940 г. на МЭЗ приезжал И.В. Курчатов с предложением организовать производство чистого графита для нужд атомного проекта, но получил отказ в связи с отсутствием технологии. Однако уже в 1943 г. постановлением Правительства СССР МЭЗ обязали в кратчайший срок изготовить графит высокой чистоты и более плотный, чем выпускаемый в то время, для обеспечения строительства промышленных атомных реакторов. Графит должен был иметь достаточную плотность и высокую

степень чистоты: содержать зольность не более $10^{-3}\%$, а по бору - менее $10^{-5}\%$.

Центральная заводская лаборатория МЭЗ имела в своем составе квалифицированных сотрудников, которые обеспечили выполнение поставленной задачи. Под руководством Г.К. Банникова группой сотрудников в короткий срок была разработана технология очистки графита путем подачи в печь графитации при температуре выше 2000°C активных веществ, способных вступать в реакции с элементами, входящими в состав зольных примесей, и переводить их в летучие продукты. Для ускорения решения задачи опыты проводились на производственном оборудовании. В результате проведенной работы в качестве активного вещества был рекомендован хлор. Для повышения плотности и прочности графита изменили рецептуру шихты в сторону ее умельчения, а заготовки графита после обжига пропитывали каменноугольным песком с последующей термической обработкой.

В это же время было принято постановление Правительства СССР о строительстве завода №523, основным направлением которого должен был стать выпуск искусственного графита для атомной и ракетной техники. Первые блоки для атомных реакторов имели размер $100^2 \times 500$ мм и были выпущены в 1946 г. на заводе №523 при участии работников МЭЗ. Об этом событии указывала памятная доска на стенах цехов до закрытия завода №523. С ростом объема производства атомного графита и увеличения габаритов реакторов в дальнейшем перешли на блоки размером $200^2 \times 600$ мм. Кроме блоков, изготавливались сменные элементы втулки и другие изделия для атомных реакторов.

Чистоту графита определяли на специальном стенде, построенном с участием Института атомной энергии (ИАЭ). На стенде в качестве излучателя нейтронов использовался источник на основе соединений кобальта. Чистота искусственного графита определялась на каждой партии и должна была не превышать 3,8 - 4,0 мбарн, для графита она составляет 3,2 мбарн.

В качестве наполнителя был выбран нефтяной кокс, получаемый коксованием гидравлической смолы. Гидравлическая смола образуется при жестком режиме пиролиза на толуол керосиногазойлевых фракций. Выбор кокса был сделан на основе анализа основных свойств кокса, а также изготовление опытных партий. Свойства кокса приведены в табл.1. Производителем этого кокса был нефтеперерабатывающий завод «Нефтепродукт» в г. Москве, расположенный поблизости от МЭЗ. В дальнейшем этот кокс на многие годы стал главным наполнителем для реакторного графита под маркой КНПС (кокс нефтяной пиролизный специальный). Керосиногазойлевые фракции на завод «Нефтепродукт» поступали с Краснодарского нефтеперерабатывающего завода, который для их получения использовал нефти Анастасьевского месторождения. Эти нефти отличались высоким содержанием нафтеновых и ароматических веществ, при низком содержании серы, которая не превышала 0,3%. Последнее очень важно, так как большое содержание серы приводит к ухудшению структуры графита [3].

Таблица 1

Свойства кокса КНПС (прокаленного)

Свойство	Из традиционного сырья	Из гидрочищенного сырья
$d_k, \text{ г / см}^3$	0,81	0,79
$d_M, \text{ г / см}^3$	2,04-2,08	2,05
$y_{сж}, \text{ МПа}$	5,4	5,2
Структурная прочность, Дж / м^2	1828	-
Балл структуры, отн. ед.	1,9-2,3	2,0 -2,4
Степень графитации, %	54±3	-
Содержание серы, не более %	0,2-0,4	0,1

Примечание: d_k – кажущаяся плотность, d_n – пикнометрическая плотность; $y_{сж}$ – предел прочности на сжатие.

Детальное исследование структуры кокса КНПС показало, что она складывается из двух составляющих: сферолитовых частиц и струйчатых элементов. Сферолитовые частицы образуются из карбоидных частиц гидравлической смолы. Карбоидные частицы концентрируются в гидравлической смоле, одном из промежуточных продуктов пиролиза, которая представляет собой двухфазную гетерогенную систему [4]. Твердой фазой этой системы являются карбоидные частицы. При жестком режиме пиролиза сферолитовые частицы равномерно распределены в жидкой фазе гидравлической смолы. При карбонизации из жидкой фазы гидравлической смолы образуются струйчатые элементы кокса, имеющие форму лент разного размера. Сочетание сферолитов и струйчатых элементов образуют псевдоизотропную структуру кокса. Свойства сферолитовых частиц и струйчатых элементов различны (табл. 2) [5].

Таблица 2

Некоторые свойства кокса и его структурных элементов

Образец	$c_{ист}$, г/см ³	d_{002} , нм	L_a , нм	L_c , нм	G, %
Кокс	2,20	0,3396	20,6	32,3	52,0
Сферолиты	2,15	0,3406	15,4	31,2	40,5
Струйчатые	2,20	0,3384	19,9	31,2	66,5

Примечание: $c_{ист}$ – пикнометрическая плотность; d_{002} – межплоскостное расстояние; L_a и L_c – длина и высота кристаллита, соответственно; G – степень графитации.

При мягком режиме пиролиза сферолитовые частицы агрегируются, образуя скопления [6]. В первом случае при карбонизации смолы образуется кокс КНПС, в другом случае образуется кокс КНПЭ (кокс нефтяной

пиролизный электродный), которые различаются структурой и свойствами. В частности, кокс КНПС усаживается при температуре графитации, что обеспечивает плотность и прочность графита на его основе, тогда как кокс КНПЭ расширяется в этих условиях.

Размер и количество сферолитовых частиц, которые образуются в процессе пиролиза, зависят от параметров процесса, таких как температура в реакторе и время нахождения в нем пиролизуемого продукта. Было установлено, что уменьшение пребывания реагирующих веществ в реакторе зависит от места подачи газа в реактор. Обычно газ подается вниз реактора. Однако для ускорения процесса в некоторых случаях газ подавали одновременно, как вниз так и вверх реактора. Это сразу же сказалось на размере и распределении карбоидных частиц и ухудшило структуру кокса. Выявление такой закономерности позволило скорректировать процесс пиролиза для получения кокса с необходимой структурой [7].

Для оценки структуры кокса в СССР был разработан ГОСТ 26132, в котором каждой структуре кокса в зависимости от количества той и другой составляющей, а так же их размера был присвоен балл от 1 до 10 [8]. Балл структуры хорошо коррелирует со многими свойствами кокса. По величине балла структуры кокса можно с большой точностью представить, какой будет структура получаемого на его основе искусственного графита, так как наполнитель представляет до 80% его состава.

С ростом потребности в атомном графите завод «Нефтепродукт» не мог обеспечить производство атомного графита в необходимом количестве коксом КНПС, так как его проектная мощность составляла 22.000 тонн в год. Причем только половина этого объема приходилась на кокс КНПС, а другая половина - на кокс КНПЭ, что диктовалось необходимостью технологического процесса. Как сказано выше, эти коксы отличаются структурой, и кокс КНПЭ не подходит для производства атомного графита. При нехватке кокса КНПС, частичная замена его на кокс КНПЭ при производстве других марок графита приводила к уменьшению выходов годного высшего сорта (табл. 3). Поэтому получение кокса КНПС из смолы пиролиза было организовано на Горьковском нефтемаслозаводе в

объеме 12.000 тонн в год, который имел установку пиролиза, аналогичную на Московском заводе «Нефтепродукт».

Однако через некоторое время кокса КНПС стало не хватать и было принято решение о проектировании и строительстве новой установки на Волгоградском НПЗ. Строительство этой установки было завершено к 1977г., что увеличило производство кокса КНПС до более 40 тыс. тонн в год.

К началу 70г.г. XX столетия Анастасинское месторождение исчерпалось, и Краснодарский нефтеперерабатывающий завод постепенно перешел на переработку нефти Западной Сибири, которая содержит большее количество серы. Это нашло отражение на повышении содержания серы в коксе. В связи с этим встал вопрос о замене сырья коксования. В качестве такового Министерством нефтехимической промышленности было рекомендовано для пиролиза использовать гидроочищенные керосиногазойлевые фракции. Кокс из этих фракций прошел тщательное исследование свойств, послечего на нем были изготовлены опытные партии графита, которые также успешно прошли определение необходимых свойств. После чего кокс из этого вида сырья коксования был рекомендован для использования при изготовлении атомного графита.

Поскольку изделия из реакторного графита работают в условиях нейтронного облучения, важно знать изменения, которые возникают в нем в этих условиях. Нейтроны выбивают атомы графита из их местоположения в решетке, в результате чего эти атомы перемещаются в межсеточное пространство, образуя дефекты структуры. Наличие дефектов структуры приводит к изменению свойств графита.

При относительно низких температурах облучения предел прочности на сжатие ($\sigma_{сж}$) графита возрастает весьма существенно, но с ростом температуры облучения изменение прочности делается меньше, и при температуре 800-900°C практически прочность соответствует значениям для исходного материала. Это объясняется тем, что при высоких температурах идет восстановление структуры со скоростью большей, чем ее нарушение. Ниже даны значения относительного изменения предела про-

чности на сжатие при облучении реакторного графита флюенсом 1.10^{21} нейтрон /см² от температуры облучения [9]:

Температура, °С	100	150	200	300	375	500	800
$\Delta\sigma / \sigma_{сж}$, отн.ед.	1,8	1,7	1,25	0,75	0,43	0,20	0,06

В 1992 г. производство кокса КНПС было прекращено. Наиболее близкую структуру к коксу КНПС имел пековый кокс. Однако пековый кокс получают при температуре около 1000°С, при которой в нем еще не сложилась турбостратная структура. Кроме того, пековый кокс обладает неравномерностью свойств по массе и усаживается при нагреве выше температуры получения. Для получения турбостратной структуры, а также уменьшения усадки температура прокалки кокса должна быть не менее 1300°С.

Таблица 3

Влияние изменений баланса коксов КНПС и КНПЭ на МЭЗ на качество среднезернистого углеродного материала

Коксы (смесь)	Содержание, %	Выход высшим сортом, %
КНПС	100	77,9
КНПС	60,6	65,5
КНПЭ	39,4	
КНПС	22,0	30,6
КНПЭ	78,0	

Проведенные работы по изучению прокалки пекового кокса позволили найти решение этой проблемы [10]. Прокалку проводят в два этапа: на первом этапе нагревают до температуры 700-900°С, после чего кокс

охлаждают, а затем вновь нагревают до температуры 1300-1400°С. Такая обработка полностью устраняет усадку при графитации.

В качестве связующего в производстве реакторного графита использовался среднетемпературный каменноугольный пек марки «А», который получали на Магнитогорском металлургическом комбинате (ММК). Выбор этого предприятия был сделан после изучения пеков других производств. Производство пека на ММК осуществлялось в кубах периодического действия. Это производство не соответствовало требованиям экологии и было малопродуктивно, но возможность оперативно регулировать процесс его получения изменением температуры и времени выдержки обеспечивало постоянство свойств.

С целью увеличения производительности и улучшения экологической обстановки производство пека было переведено на трубчатые печи непрерывного действия. Однако время пребывания смолы при оптимальной температуре в процессе получения пека в трубчатых печах значительно сократилось по сравнению с таковым в кубах. Это сказалось на свойствах пека, в первую очередь в нем увеличилось содержание летучих.

Таким образом, в период с 1946 по 1990 г.г. реакторный графит производился на нефтяном коксе марки КНПС, обладающем псевдоизотропной структурой и достаточно постоянным набором свойств. В качестве связующего использовался каменноугольный пек марки «А» производства в кубах ММК. Стабильность свойств сырьевых материалов давала возможность получать реакторный графит стабильного качества в соответствии с требованиями по свойствам к этому материалу.

Список литературы:

1. Соседов В.П. История развития углеродной промышленности. М. Аспект пресс. 1990. 264 с.
2. Крылов В.Н. Производство угольных и графитированных электродов. Л-д - М. ГОНТИ. 252 с.
3. Issacs L.G. // Carbon. 1970. V. 8. №1. P. 1-4.

4. Сюняев З.И. Нефтяной углерод. М. Химия. 1980. 271 с.
5. Авдеевко М.А., Островский В.С., Синельников Л.З. и др. Влияние структурных составляющих нефтяных пиролизных коксов на свойства углеродного материала. // В сб. «Конструкционные углеродные материалы». М. Металлургия. 1985. С.13-15.
6. Аверина М.В. Образование структурных компонентов в различных коксах. // В сб. трудов № 4 «Конструкционные материалы на основе графита». М Металлургия. 1969. С. 43- 48.
7. Липкина Н.В. Влияние некоторых параметров на размер карбоидных частиц. В сб. трудов «Углеродные конструкционные материалы».М. Металлургия. 1984. С. 34-37.
8. Гимаев Р.Н., Шипков Н.Н., Горпиненко М.С. и др. Нефтяной игольчатый кокс. Уфа. Изд Баш. Университета. 1996. 210 с.
9. Барабанов В.Н., Виргильев Ю.С. Радиационная прочность конструкционного графита. М. Атомиздат. 1976. 80 с.
10. Шерубле В.Г., Селезнев А.Н. Пековый кокс в углеродной промышленности. Челябинск. 2003. 321 с.

ОПЫТНО-ПРОМЫШЛЕННЫЙ ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЙ КОМПЛЕКС ПРОИЗВОДСТВА КОНСТРУКЦИОННЫХ ГРАФИТОВ НОВОГО ПОКОЛЕНИЯ

Н.Ю. Бейлина, А.В. Петров, Ю.В. Лаганова, А.М. Петров,

Б.Г. Остронов

Разработка прогрессивных, основанных на использовании нового сырья, конкурентоспособных технологий получения высокопрочных конструкционных графитов и антифрикционных материалов нового поколения – силицированного графита, графитофторопластов и материала «НИГРАН-В» в настоящее время является одной из ключевых задач в вопросе обеспечения текущих и перспективных нужд авиации и ракетно-космической техники, атомной энергетики, а также химической промышленности, машиностроения, целлюлозно-бумажной, пищевой промышленности, насосостроения, компрессорной техники, гражданского судостроения, предприятий газового и нефтехимического комплекса России.

Решение поставленной задачи позволит не только восстановить производство ряда марок конструкционных материалов на основе графита, утраченное сегодня из-за изменения сырьевой базы и потери производственных мощностей, но и разработать новые материалы, не имеющие зарубежных аналогов, а также повысить ресурс изготовленных из новых материалов изделий в 1,5-2,5 раза, при сокращении технологического цикла и производственных расходов в сравнении с существующими.

Для реализации поставленных задач необходимо наличие высококвалифицированной исследовательской и испытательной базы, новейшего лабораторного и опытно-промышленного оборудования.

Проект опытно-промышленного участка отдела «Конструкционного графита» для института «НИИграфит» был выполнен в 2003 г. институ-

том ВАМИ (г. Санкт-Петербург). Участок общей площадью 1000 м³ смонтирован в 2005 г. и запущен в эксплуатацию в 2007 г.

Участок был создан с целью опытно-промышленного опробования технологий новых марок конструкционных графитов и нового оборудования, разработанных в лабораториях института, перед внедрением этих технологий на промышленных предприятиях отрасли. Производительность участка до 50 т/год.

Решаемые задачи:

- Выпуск опытных партий новых марок графита;
- Опробование новых видов сырьевых материалов в новых и ранее разработанных технологиях;
- Отработка нового оборудования и его оптимальных технологических параметров на стадиях заготовительного передела (размол, смешивание компонентов, получение пресспорошка, прессование) с выдачей рекомендаций промышленности;
- Отработка режимов обжига крупногабаритных и высокоусадочных материалов.
- Выпуск коммерческих малых серий высокотехнологичных графитов;

Участок оснащен следующим оборудованием:

Дробилки щековые ДЩ 250х400 и ДЩ 180х250 для сырьевых материалов и полуфабрикатов крупностью кусков до 200х300 мм или заготовок того же размера;

Дробилка молотковая УДП-750 с набором сеток для классификации измельченного материала позволяет получить продукт крупностью (3-15) мм;

Установка вибропомола на базе вибрационной мельницы РВМ-45 с водяным охлаждением камеры и пневмоудалением продукта, классификатор КПРД-1000. Позволяет измельчать сырьевые материалы до среднего размера частиц (8ч25) мкм;

Вибропомольная установка на базе мельницы ВМ-400 используется для измельчения пресспорошков до частиц со средним размером ~50 мкм;

Сито вибрационное СВ-0,6 с комплектом сеток для разделения по крупности зерен сырьевых материалов или шихты. Производительность сита до 150 кг/ч;

Смеситель ЗШ-0,63 для коксо-пековой массы в диапазоне температур (100-300)°С. Максимальная загрузка – 300 кг;

Смеситель вибрационный СВП-0,3 для приготовления смесей;

Пресс гидравлический 400 тс для прессования заготовок;

Печь обжиговая газовая двухкамерная с выносной камерой дожига летучих веществ с температурным градиентом $\pm 10^{\circ}\text{C}$. Объем загрузки 4 т.

Участок укомплектован инженерно-технологическими и квалифицированными рабочими кадрами.

В период 2007-2010 г.г. на опытно-промышленном участке были отработаны и реализованы технологии известных марок тонкозернистых графитов МПГ-7 и МИГ-2, на новых сырьевых материалах: изотропном пековом коксе производства ОАО «Северсталь» по ТУ 0771-217-00190437-2006 и изотропном смоляном коксе ЕЕ10528765 TS 28:2005.

В качестве связующего использовали высокотемпературный каменноугольный пек «Северсталь» по ГОСТ 1038-75.

Достижимые свойства материалов даже при прессовании на гидравлическом прессе показали конкурентоспособность материалов в сравнении с лучшими мировыми аналогами. Свойства материалов представлены в таблицах 1 и 2. Структурные характеристики – в таблице 3.

В период 2009-2012 г.г. в рамках Федеральной целевой программы по разработке новых технологий силицированных графитов на участке опробована технология графита аналога ПРОГ – 2400 и графита аналога ПГ-50, используемого в качестве основы под силицирование, на новых сырьевых материалах. Помимо этого, отработана технология антифрикционного материала НИГРАН.

Таблица 1

Свойства графитов на основе прокаленного кокса

Характеристика	НИИграфит	Schunk	Carbone Lorrain	SGL	TOYO TANSO	ТОКАИ Carbon
	МИГ-2	FU88957	2020	R6340	IG-11	G330
D_k , г/см ³	1,75-1,80	1,75	1,75	1,71	1,77	1,79
$y_{сж}$, МПа	82/95		91	90	78,5	
$y_{из}$, МПа	38/44	55	41	45	39,2	39,2
УЭС, мкОм· м	11	14	15	12	11	13
Е, ГПа	8,3/10	-	-	-	-	-

Таблица 2

Свойства графита на непрокаленном коксе

Характеристика	НИИграфит	Tokai Carbon G-540	EDM-4 (Poco Graphite)
	МПГ-7		
D_k , г/см ³	1,85-1,91	1,85	-
$y_{сж}$, МПа	150,5/151,7	-	148
$y_{из}$, МПа	78,0/78,5	88,0	121
УЭС, мкОм· м	12/16	15	13
Е, ГПа	13,9/13,9	13,7	-

Таблица 3

Структурные характеристики графитов МИГ-2 и МПГ-7

Показатели структуры	МИГ-2	МПГ-7
Межслоевое расстояние, d_{002} , Е	3,389	3,381
Размеры кристаллитов, Е - по оси «а», - по оси «с», Е	232 124	233 114
Степень графитации, отн.ед.	0,656	0,698

В 2013-2015 г.г. для участка приобретено, а также спроектировано и изготовлено новое технологическое оборудование:

- пресс гидравлический 630 тс;
- пресс изостатического прессования, давление прессования 130 МПа, позволяющий прессовать крупногабаритные заготовки (диаметром до 600 мм, высотой до 1000 мм);
- обогреваемый шнековый смеситель непрерывного действия, позволяющий качественно и однородно перемешивать с пеком-связующим мелкодисперсный кокс-наполнитель (со средним размером частиц ~5 мкм);
- установка предварительного сухого смешивания коксо-пековой композиции;
- установка весового дозирования исходных компонентов;
- экспериментальная печь графитации в полной комплектации, позволяющая создать полный технологический цикл производства графита.

Создание и эксплуатация опытно-промышленного участка в период 2009-2012 г. г. позволили разработать в АО «НИИГрафит» принципиальные технологические схемы и технологические процессы для конструкционных материалов, основанные на использовании новых видов сырья.

Были проведены исследование технологических процессов и особенностей получения материалов, изменение и уточнение рецептуры на основе нового сырья, изготовление экспериментальных образцов и опытных партий разрабатываемых материалов, исследование их физико-механических свойств, создание технологической документации на процесс их изготовления, выпуск технических условий.

В результате НИР, ОКР и ОТР было разработано 7 новых технологий:

- высокопрочного конструкционного графита нового поколения с плотностью 1800-1900 кг/м³, прочностью при сжатии 90-140 МПа, прочностью при изгибе 35-60 МПа, по сокращенному технологическому циклу, на основе непрокаленного и прокаленного пекового кокса и каменноугольного пека; графита ПРОГ-2400,
- основы для силицированного графита марок СГ-П 0,5П с плотностью 2500-2700 кг/м³, прочностью при сжатии 230- 430 МПа, прочностью при изгибе 100-150 МПа с коэффициентом теплопроводности при температуре 300К не менее 110-140 Вт/мК, и ПГ-МС с плотностью не менее 2500-3000 кг/м³, прочностью при сжатии не менее 300 МПа, прочностью при изгибе 93 МПа, и широкого ассортимента материалов на его основе, обладающих улучшенными эксплуатационными свойствами;
- антифрикционного самосмазывающегося материала на основе политетрафторэтилена и графита 80 ФГ (или его аналога) с плотностью 2050-2100 кг/м³; с условным пределом текучести при сжатии не менее 11,3 МПа, с коэффициентом теплопроводности при температуре 300 К не менее 0,8 Вт/мК, с температурным коэффициентом линейного расширения (ТКЛР) не более $17 \cdot 10^{-5} \text{ K}^{-1}$.
- антифрикционного материала «НИГРАН-В» с плотностью не менее 1800 кг/м³, прочностью при сжатии не менее 127 МПа.

По результатам выполнения НИР, ОКР и ОТР уже начата и планируется дальнейшая разработка и организация серийного производства указанных материалов и изделий из них.

Приобретение нового оборудования позволило сегодня создать технологический комплекс по производству конструкционных графитов нового поколения с повышенным уровнем свойств и эксплуатационных характеристик, крупного габарита, с регулируемой пористостью под различные задачи и области применения.

Исследовательская и опытно-промышленная база технологического комплекса используется в работах по авторскому надзору за исполнением технологий института и выпуском материалов для атомной отрасли.

В настоящее время нами определены основные направления разработки нового изостатического графита с более высокими, чем у МИГ-2, эксплуатационными характеристиками. Будут реализованы в промышленном масштабе ранее проведенные в отделе «Конструкционных графитов» работы по оптимизации гранулометрического состава наполнителя, по направленной модификации пека–связующего, а также по использованию наполнителя повышенной однородности и плотности.

Предполагается также использовать участок для обучения персонала завода при передаче и внедрении технологии изостатического графита в филиале АО «НИИГрафит» в г. Заречный Пензенской области.

ПОЛУЧЕНИЕ И ПРИМЕНЕНИЕ ВОДНЫХ СУСПЕНЗИЙ ГРАФЕНОВЫХ ЧАСТИЦ

*Самойлов В.М., Николаева А.В., Данилов Е.А., Пономарева Д.В.,
Шаронов И.А., Разяпов Э.Р., Пороздинский И.А.*

Аннотация

Водные суспензии малослойных графенов, полученных путем прямой эксфолиации графитов под воздействием ультразвука в присутствии различных поверхностно-активных веществ (ПАВ) и органических добавок (ОД), были исследованы методами просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ), рентгеновского дифракционного анализа и лазерной дифракции. Установлено, что естественный графит, в отличие от искусственного графита и высокоориентированного пирографита, позволяет получать суспензии, содержащие от 57,4% до 92,5% малослойных графенов в концентрации 6 мг/мл. Присутствие однослойных графенов в суспензиях подтверждено методом ПЭМ. Наиболее эффективным из исследованных в работе оказался неионогенный фторсодержащий ПАВ с брутто-формулой $C_{26}H_{34}O_{11}F_{20}$, который обеспечивает максимальный выход малослойных графенов и высокую агрегативную устойчивость полученных суспензий. Водные суспензии, а также суспензии, содержащие бензол и нафталин в виде добавок, обеспечивали сравнительно высокий выход малослойных графенов, однако агрегативная устойчивость суспензий при этом оставалась низкой. Приведены результаты применения полученных суспензий малослойных графенов для улучшения эксплуатационных свойств полимерных композиционных материалов на основе эпоксидных смол и для получения проводящей керамики (линейных резисторов) и перспективных катодных материалов в источниках тока.

Введение

Графен – двумерная аллотропная модификация углерода, образованная слоем атомов углерода толщиной в один атом, находящихся в sp^2 -гибридизации и соединенных посредством σ - и π -связей в гексагональную двумерную квазикристаллическую решетку. Графен является двумерным кристаллом, состоящим из одиночного слоя атомов углерода гексагональной решетки графита. Толщина слоя графена – 0,335 нм. Расстояние между атомами в слое составляет 0,1420 нм. Графен может сворачиваться в фуллерены, нанотрубки или складываться в 3D графит [6-9].

Помимо использованного нобелевскими лауреатами 2010 года К. Новоселовым и А. Геймом, широко известного способа получения графена, существует большое количество других способов, и их число продолжает расти. Однако уже сейчас ясно, что основными методами являются осаждение пленок графена из газовой фазы (метод CVD) и метод жидкофазной эксфолиации. При этом можно утверждать, что метод CVD разрабатывается в первую очередь для применения в электронике, а процесс жидкофазной эксфолиации рассматривается в качестве основного для организации серийного и массового производства графеновых частиц в качестве модифицирующих агентов.

В настоящее время в научной литературе представлен широкий спектр различных жидкофазных способов получения графенов в виде суспензий [1-4]. В большинстве работ в качестве исходного материала используют окисленный графит (по зарубежной терминологии «графит-оксайд» [5,6]). Для его получения естественный графит обрабатывают интеркалянтами, например, гидроксидом калия [5] или серной кислотой [6]. Получаемый окисленный графит содержит частицы с уже нарушенными в результате интеркаляции связями между слоями, что облегчает процесс эксфолиации (расщепления) графита на отдельные слои [2-6].

Однако такой способ имеет недостатки, т.к. требует использования значительных количеств токсичных компонентов и последующего удаления и утилизации их остатков [2-4]. Кроме того, предварительное окисле-

ние графита создает значительное количество внутрислоевых дефектов, изменяющих свойства графеновых частиц и приводящих к превращению их в диэлектрик [6-8]. Устранить такие дефекты химическими методами, например, восстановлением гидразином (способ Хаммерса [6,7]) или термообработкой при температурах порядка 1000°C в среде водорода [8], полностью не удастся. В некоторых случаях из-за этого могут быть потеряны преимущества, ожидаемые от применения суспензий графеновых частиц, например, при необходимости получения проводящих композиций [4, 7-10].

В связи с этим продолжается поиск экологически чистых, применимых для массового производства, и, в то же время, достаточно производительных способов получения суспензий графена, предназначенных для производства нанокомпозиционных материалов, источников тока, биосенсоров и т.д. [7-11]. В качестве перспективных рассматриваются способы получения суспензий графена путем прямой эксфолиации природного графита в органических растворителях или водных растворах, содержащих ПАВ, под действием ультразвука [12-19]. При этом вопросам выбора ПАВ и оценке их сравнительной эффективности уделяется значительное внимание [12-19].

Цель данной работы заключалась в оценке эффективности различных ПАВ и некоторых органических веществ в качестве инициаторов эксфолиации естественного графита в водной среде в процессе ультразвуковой обработки и в качестве стабилизаторов получаемых суспензий малослойных графенов.

Материалы и методы исследования

В качестве исходного материала использовался естественный графит (ЕГ) марки ГЭ производства ОАО «Завальевский графитовый комбинат». Для предварительной очистки от примесей и термического отжига дефектов структуры исходный порошок, содержащий до 10% масс. минеральных примесей, обрабатывался в графитовых тиглях при температуре 2800°C в промышленной печи графитации, после чего дополнительно

проводилась газотермическая очистка фреоном при температуре 2200 °С на оборудовании и по технологии ООО «Графи». В итоге содержание примесей в полученном графите составляло менее 0,01% масс. Предельные размеры частиц порошка составляли 200 мкм. Для сравнения использовали очищенный искусственный графит марки ГМЗ производства ООО «Графит-Эл-МЭЗ» (ИГ), а также высокоориентированный пиролитический графит (ВОПГ) производства ООО «Атомграф АГ». Температура обработки, плотность (кажущаяся), размеры частиц и межслоевое расстояние исходных графитовых материалов приведены в таблице 1.

Таблица 1

Свойства исходных графитовых материалов для получения суспензий малослойных графенов

Материал	Размер частиц, мкм	Температура обработки, °С	Плотность, d_k , г/см ³	Межслоевое расстояние d_{002} , нм
ЕГ	Порошок, 10-200 мкм	2800	2,24	0,3365
ИГ	10-50 мкм	2800	1,85	0,3370
ВОПГ	Монолит, 10x10x1 мм	2900	2,15	0,3358

Для стимулирования процесса эксфолиации графита и стабилизации получаемых суспензий использовали различные виды органических добавок (ОД) (см. структурные формулы на рис. 1): неионогенный фторсодержащий ПАВ (ФПАВ) с брутто-формулой $C_{26}H_{34}O_{11}F_{20}$, анионный алифатический ПАВ – $C_{18}H_{29}SO_4Na$ (АПАВ), бензол C_6H_6 , нафталин $C_{10}H_8$, полиэтиленгликоль (ПЭГ) ($M_r=4000$) с брутто-формулой $HOCH_2(CH_2OCH_2)_nCH_2OH$, поливинилпирролидон (ПВП) ($M_r=8000$) – $CH_3(CH_2CH(C_4H_6ON^*))_nCH_3$.

Суспензии графеновых частиц получали обработкой исходного графита ультразвуком с частотой 22,5 кГц на установке «Мэлфиз» МЭФ 391 с

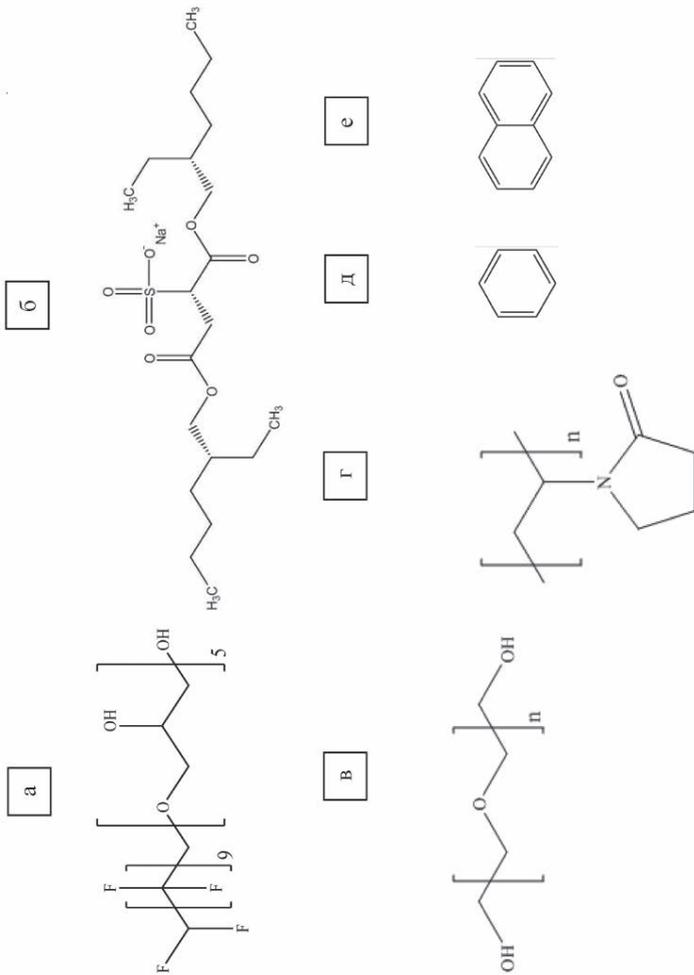


Рисунок 1. Структурные формулы молекул ПАВ и органических ароматических добавок, использованных для стабилизации графеновых суспензий: а – полиглицидиловый эфир ПН, ПН, ПН-тригидроэкоизофтор-1-ундеканола (ФПАВ); б – диоктилсульфосукцинат натрия (АПВАВ); в – полиэтиленгликоль (ПЭГ); г – поливинилпирролидон (ПВП); д – бензол; е – нафталин.

акустической мощностью 200 Вт. Для введения ПАВ готовили суспензию 300 мг графитового порошка в 50 мл воды (6 мг/мл). ПАВ добавляли в количестве 30 мг (0,6 мг/мл). Концентрация ПАВ была одинакова для всех добавок и значительно выше критической концентрации мицеллообразования [20]. Для сравнения эффективности остальные вещества брались в той же концентрации. Время обработки суспензий ультразвуком составляло от 10 мин до 6 часов.

Для оценки полноты протекания процесса эксфолиации использовали метод рентгеновского дифракционного анализа. Дифрактограммы регистрировались на порошковом дифрактометре Bruker D8 Advance, оборудованном рентгеновской трубкой с медным анодом ($CuK_{\alpha 1}$, $CuK_{\alpha 2}$), с шагом 0.01° и экспозицией в точке 2 минуты. Разбавленные деионизованной водой 1:3 суспензии с фиксированной концентрацией графита помещали на кремниевую пластину и высушивали.

Форму графеновых частиц исследовали методом просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ) и электронной дифракции на электронном микроскопе LEO-912 AB OMEGA. Измерения проводили в вакууме 10^{-6} Па. В качестве препарата использовалась высушенная капля неразбавленной суспензии.

Распределение по размерам частиц полученных суспензий определяли методом лазерной дифракции (статическое светорассеяние) на лазерном анализаторе фирмы Fritsch (Германия) «Analysette 22 COMPACT» с диапазоном измерений 0,3-300 мкм. Эффективность стабилизирующего действия ОД оценивали путем сравнения дифференциальных функций распределения частиц по размерам при увеличении времени пребывания суспензии в измерительной ячейке лазерного анализатора А-22 от 3 до 30 мин.

Результаты и обсуждение

Для сравнительной оценки эффективности в процессах эксфолиации графита и стабилизации полученных суспензий выбрали несколько органических соединений, структурные формулы которых приведены на рис. 1. Приведенные вещества с точки зрения химического строения

можно подразделить на 3 основные группы: (1) собственно ПАВ (неионогенный полиглицидиловый эфир 1Н,1Н,11Н-тригидроэйкозофтор-1-ундеканола (ФПАВ, см рис. 1а) и анионный диоктилсульфосукцинат натрия (АПАВ, рис. 1б)), (2) водорастворимые полимеры, обладающие заметной поверхностной активностью [20] (содержащий сопряженную электронную систему в составе элементарного звена ПВП (рис. 1в) и насыщенный несопряженный полимер ПЭГ (рис. 1г)), а также (3) низкомолекулярные органические ароматические соединения бензол (рис. 1д) и нафталин (рис. 1е). Выбор неионогенного ПАВ на основе олигомера глицерина и фторированного n-алкильного фрагмента обусловлена высокой поверхностной активностью подобных соединений [20, 21], а также высокой электроотрицательностью атомов фтора [22], что, предположительно, может способствовать снижению электронной плотности в графеновой плоскости и, соответственно, ослаблению межслоевого взаимодействия. Хорошо известно, что энергия адсорбции ароматических соединений на поверхности графеновой плоскости высока [23], что приводит к ослаблению межслоевой связи и облегчению процесса эксфолиации. В свете этих представлений в качестве анионного ПАВ был выбран сульфонат, содержащий в составе гидрофобной части ароматический фрагмент; также было исследовано влияние низкомолекулярных ароматических добавок (бензол, нафталин) на процессы эксфолиации графита и стабилизации полученных суспензий. Получение стабилизированных водорастворимыми полимерами графеновых суспензий особенно привлекательно с точки зрения как биоприменений, так и получения полимерных композиционных материалов [4]. В настоящей работе было исследовано влияние добавок двух нетоксичных полимеров: ПЭГ и ПВП; высокая эффективность последнего при эксфолиации графита в органических средах известна [24].

Известны теоретические исследования [25, 26], описывающие стабильные конфигурации кластеров воды на поверхности графена; следовательно, значительный интерес представляет изучение возможности получения стабильных графеновых суспензий в водных средах без исполь-

зования ПАВ, что снимает проблемы с получением частиц, поверхность которых свободна от адсорбированных органических молекул.

На образцах высушенных суспензий с фиксированной концентрацией графита, полученных с добавкой различных ОД, проводили исследования методом рентгеновского дифракционного анализа. Полученные дифрактограммы содержали только рефлексы типа $(00l)$, остальные рефлексы либо имели крайне малую интенсивность, либо отсутствовали совсем. Вероятнее всего, это связано с сильной ориентацией частиц на кювете. После визуальной оценки дифрактограммы обрабатывались в программе EVA DIFFRAC^{plus} [27] с целью определения интегральной интенсивности линии (002) ; предварительно математически вычитался вклад от K_{02} -линии. Интегральная интенсивность рассчитывалась как среднее по трем параллельным измерениям, относительная погрешность определения не превышала 25%. Кроме того, с помощью программы TOPAS [28] определяли межплоскостное расстояние d_{002} и размер кристаллитов в направлении, перпендикулярном плоскости графенового слоя L_c .

Исходный графит имел интенсивный пик в области 2θ порядка $26,5^\circ$, профиль которого приведен на рисунке 2а. Там же приведены данные об уменьшении интенсивности линии (002) при увеличении времени обработки ультразвуком суспензии, содержащей ФПАВ. Из представленных на рисунке 2а данных видно, что после 6-часовой обработки ультразвуком интенсивность линии (002) снизилась примерно в 10 раз.

Из данных, представленных на рисунке 2б, видно, что интенсивность линии (002) после 6-часовой обработки исследуемых суспензий ультразвуком оказалась различной в зависимости от вида ОД. В таблице 2 приведены результаты измерений интенсивности линии (002) и межслоевого расстояния d_{002} для исследованных суспензий, полученных после ультразвуковой обработки в течение 6 часов.

Очевидно, что для всех суспензий наблюдается уменьшение интенсивности линии (002) при неизменном межслоевом расстоянии d_{002} . Так как однослойные графеновые частицы не могут иметь линии (002) , наблюдаемое уменьшение интенсивности исходной линии связано с количест-

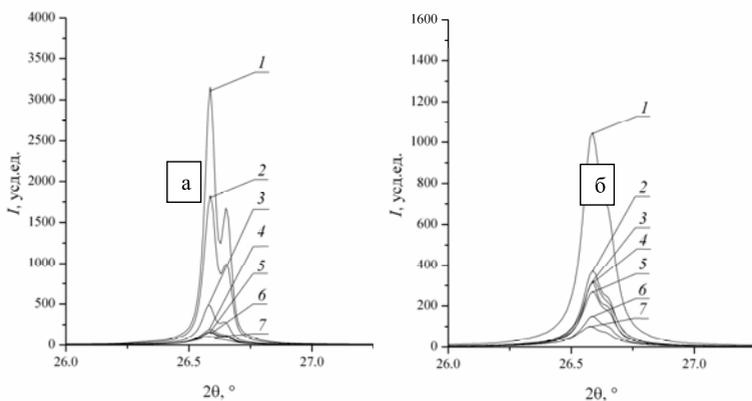


Рисунок 2. Профиль рентгеновского пика (002) для суспензий графеновых частиц, полученных в процессе ультразвуковой обработки

А) – в присутствии ФПАВ: 1 – начало (исходный графит), 2 – 1 час, 3 – 2 часа, 4 – 3 часа, 5 – 4 часа, 6 – 5 часов, 7 – 6 часов.

Б) – в присутствии различных ПАВ и органических добавок (после обработки в течение 6 часов): 1 – ПВП; 2 – нафталин; 3 – АПАВ; 4 – бензол; 5 – ПЭГ, 6 – без ПАВ; 7 – ФПАВ.

вом образовавшихся графеновых частиц. Следовательно, по остаточной интенсивности линии (002) можно определить эффективность действия различных ОД в данном процессе.

Таблица 2

Интенсивность линии (002) и межслоевое расстояние d002 для суспензий с добавками ПАВ и органических веществ после ультразвуковой обработки в течение 6 часов

	ФПАВ	АПАВ	ПВП	ПЭГ	Нафталин	Бензол	Вода
Интегральная интенсивность*, усл. ед.	15,4	37,89	87,4	29,44	40,34	31,17	15,5

	ФПАВ	АПАВ	ПВП	ПЭГ	Нафталин	Бензол	Вода
d_{002} , нм	0,3356	0,3356	0,3355	0,3356	0,3356	0,3357	0,3354
L_c , нм	5,9	9,1	10,6	8,8	9,8	11,0	8,2
Остаточный графит, %	7,5	18,5	42,6	14,3	19,7	15,2	7,6
Выход графенов, %	92,5	81,5	57,4	85,7	80,3	84,8	92,4

* – интегральная интенсивность для суспензии исходного графита составляет 205 усл. ед.

Если считать, что уменьшение интенсивности линии (002) пропорционально количеству образовавшегося графена, то выход малослойных графеновых структур, согласно оценке, составил от 57,4 до 92,5%. Более точная оценка содержания графенов в суспензиях в данном случае невозможна из-за погрешностей примененной методики.

Полученные данные показывают, что процесс эксфолиации природного графита в водной среде существенно отличается от процессов получения графенов путем окисления исходного графита [29,30]. В нашем случае не наблюдается появления линий в области углов 2θ от 9 до 15° [29,30], связанных с увеличением межслоевого расстояния исходного графита в результате интеркаляции. Существенны и отличия исследуемого процесса от процесса измельчения графита в высоконагруженных шаровых мельницах, когда уменьшение размеров частиц сопровождается одновременным уменьшением размеров кристаллитов и увеличением d_{002} из-за резкого роста концентрации дефектов кристаллической структуры [31,32], даже при значительно меньших значениях подведенной энергии [31].

Дополнительная информация об изменении размеров частиц исходного графита в процессе ультразвуковой обработки была получена с

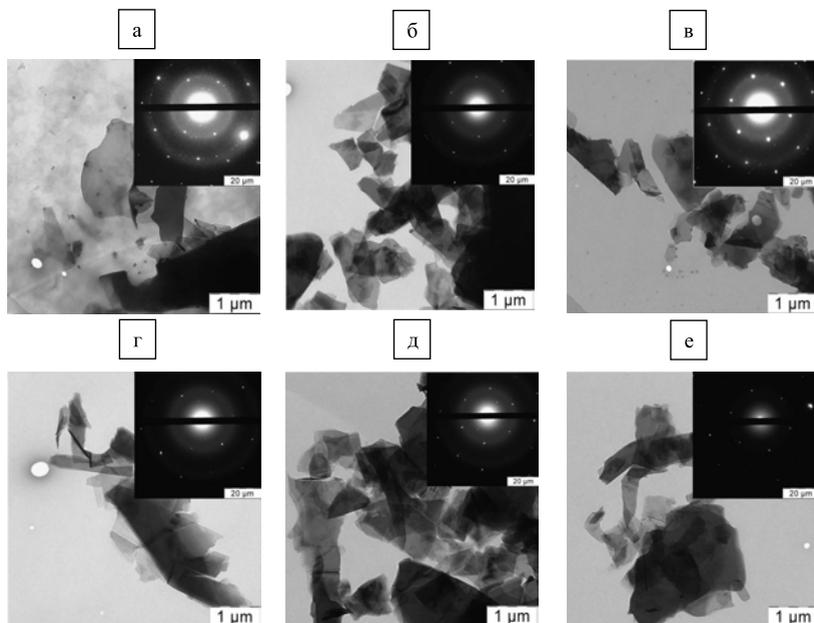


Рисунок 3. Результаты исследования методом ПЭМ графеновых частиц, полученных ультразвуковой обработкой водных суспензий графита в присутствии (а, б, в) и в отсутствии (г, д, е) ФПАВ, Время ультразвуковой обработки: а, г – 10 минут; б, д – 4 часа; в, з, е – 6 часов. (Электронные дифрактограммы соответствующих представительных участков приведены во врезках).

использованием метода ПЭМ. На рисунках 3а-е приведены микрофотографии, полученные методом ПЭМ, на образцах высушенных суспензий, полученных в присутствии и в отсутствии ФПАВ при обработке ультразвуком в течение 10 мин., 4 и 6 часов. Очевидно, что с увеличением времени обработки в ультразвуке уменьшаются средние размеры частиц, с другой стороны, увеличивается доля низкоконтрастных частиц, что указывает на увеличение концентрации малослойных графеновых частиц в суспензии. Следует отметить, что концентрация низкоконтрастных частиц в суспензиях, полученных в присутствии ФПАВ заметно выше, чем в

водных суспензиях, не содержащих ФПАВ; доля нерасщепленных графитовых частиц, имеющих черный цвет, также заметно выше в суспензиях, не содержащих ФПАВ (ср. рисунок.3*в* и 3*е*).

Экспериментальным подтверждением появления однослойных графенов в суспензиях, обработанных ультразвуком в течение 6 часов, являются дифрактограммы, полученные методом ПЭМ и также приведенные на рисунке 3. Известно, что соотношение интенсивностей рефлексов (1100) и (2110) позволяют производить локальную идентификацию исследуемой частицы. Для монослоя графена соотношение интенсивностей (светимостей) $I_{1100}/I_{2110}>1$, в то время как для многослойных частиц $I_{1100}/I_{2110}<1$ [33-36].

В целом, вид дифрактограмм при субъективном выборе точки съемки мало меняется для всех исследованных суспензий. Уже через 10 минут обработки суспензий ультразвуком дифракционная картина дает рефлексы гексагональной структуры, однако гексагональные рефлексы наружного и внутреннего круга практически равны по светимости (см. рисунок 3*а*), что указывает на появление малослойных графеновых структур. На ряде дифрактограмм (см. рисунок 3*д*) видны редкие дублированные рефлексы, что указывает на наличие небольшой разориентации наложенных друг на друга графеновых слоев или кристаллитов [37,38]. Наконец, имеются дифрактограммы, показывающие четкие рефлексы гексагональной решетки, причем рефлексы внутреннего круга ярче внешнего (см. рисунок 3*в*), что, согласно [33-36], является подтверждением наличия однослойных графеновых структур.

Метод ПЭМ оказался весьма эффективным и для оценки влияния исходного сырья на процесс получения малослойных графенов. Исследования проводили на суспензиях, полученных из ЕГ, ИГ и ВОПГ после 4 часов обработки ультразвуком в присутствии ФПАВ.

Сравнение микрофотографий, полученных методом ПЭМ и приведенных на рисунке 4, показывает что именно ЕГ, (см. рисунок 4*а*), обладающий большими размерами исходных кристаллитов в сочетании с низкой концентрацией внутрислоевых дефектов [39], позволяет получить

суспензии с высоким содержанием графеновых частиц с размером 1-2 мкм, имеющих одновременно низкую контрастность и четкие рефлексы гексагональной структуры.

Напротив, для суспензий ИГ и ВОПГ наблюдались дифрактограммы, соответствующие нахождению в растворе множества мелких разориентированных кристаллитов [36,37] (см. рисунки 4б и в) По-видимому, для этих материалов процессы разрушения отдельных частиц по границам кристаллитов преобладают над процессами эксфолиации. Вероятно, это связано с различной дефектностью исходных материалов: в ИГ, например, несмотря на большие размеры зерна (около 100 мкм), разрушение происходит в первую очередь по границе матрица-наполнитель [31, 32, 40]. Образование множества мелких кристаллитов может быть связано с отслоением от зерна и разрушением поликристаллического углерода связующего. Наполнителем для данного графита служил кокс с изотропной структурой, который даже после графитации состоит из сильно искривленных углеродных слоев. При длительном измельчении возможно и разрушение зерна по внутренним границам составляющих его структурных элементов, что также приведет к появлению множества поликристаллов.

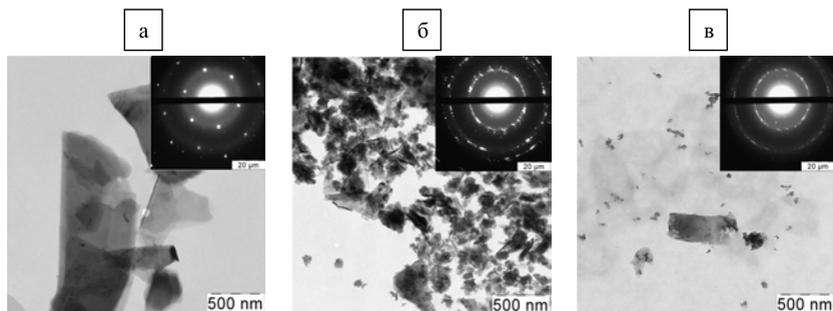


Рисунок 4. Результаты исследования методом ПЭМ суспензий графеновых частиц, полученных после ультразвуковой обработки течение 4 часов в присутствии ФПАВ: а – природного графита, б – искусственного графита, в – высокоориентированного пироуглерода.

В ВОПГ дефектность имеет другой характер и обусловлена наличием дислокаций, расположенных по образующей конусов роста [33]. Видимо, при длительном измельчении ультразвуком, разрушение пироуглерода проходит по границам дислокаций, что также приводит к появлению множества мелких поликристаллических частиц.

Однако помимо концентрации малослойных графенов, важное значение, как полагает ряд авторов [12-19], имеет стабильность полученных суспензий. Как было показано в нашей предшествующей работе [41], метод лазерной дифракции (статическое светорассеяние) оказался весьма чувствительным к агрегативной устойчивости суспензий, содержащих частицы графита с размерами порядка 1 мкм. Результаты регистрации дифференциальных функций распределения через 3 и через 30 мин после окончания обработки суспензий ультразвуком приведены на рисунке 5а-о.

Из рисунка видно, что сразу после прекращения действия ультразвука, средние размеры частиц (в данном случае эквивалентный диаметр сферы равный среднему латеральному размеру), регистрируемые методом лазерной дифракции, составляют от 0,96 до 3,36 мкм, что, в общем, соответствует данным, полученным методом ПЭМ. Интересно отметить, что минимальные значения средних размеров частиц получены для суспензий с добавками бензола и нафталина, что связано, по-видимому, с легкостью адсорбции их многочисленных молекул на поверхности графеновых частиц. За ними следует суспензия, полученная с добавкой ФПАВ. Максимальные размеры частиц, $d_{\text{макс}}$, для этой группы суспензий не превышают 9 мкм. Средние и максимальные размеры графеновых частиц для суспензий, полученных в присутствии ПЭГ, ПВП, АПАВ, а также для суспензии, полученной без ОД, примерно в полтора раза превышают аналогичные значения, измеренные для первой группы суспензий. Тем не менее, эти данные позволяют утверждать, что ультразвуковая обработка, даже в отсутствие ОД, препятствует образованию крупных агломератов для графеновых частиц с размерами порядка 1 микрона.

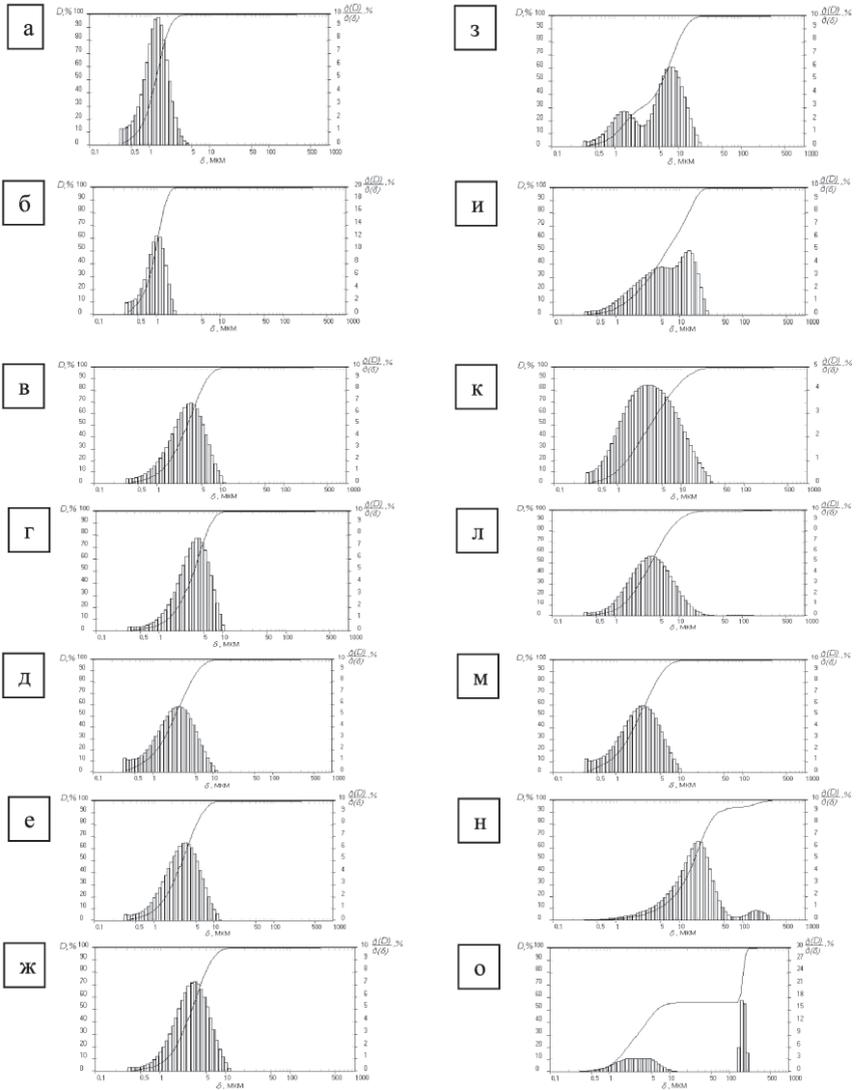


Рисунок 5. Дифференциальные функции распределения частиц по размерам для суспензий графеновых частиц, полученных в присутствии различных ПАВ и органических добавок: а, з – бензол; б, и – нафталин; в, к – ФПАВ; г, л – ПЭГ; д, м – ПВП; е, н – АПАВ; ж, о – водная суспензия. Время после окончания ультразвуковой обработки: а-ж – 3 мин., з-о – 30 мин.

Вместе с тем, дифференциальные функции распределения, зарегистрированные через 30 минут, показывают, что исследуемые суспензии существенно отличались по агрегативной устойчивости. Суспензии с добавлением ФПАВ и ПВП, дифференциальные функции распределения которых приведены на рисунках 5в, к и 5д, м соответственно, обнаруживают значительно более высокую агрегативную устойчивость. Видно, что через 30 минут образование второго пика не происходит, однако у суспензии с добавлением ФПАВ происходит увеличение d_c с 2,94 мкм до 3,23 мкм, а $d_{\text{макс}}$ с 12,11 мкм до 32,85 мкм, что говорит об укрупнении частиц и протекании процессов агломерации. У суспензии с добавлением ПВП d_c и $d_{\text{макс}}$ оставались неизменными.

Для суспензий с добавлением ПЭГ, бензола, нафталина и АПАВ, агрегативная устойчивость снижается: через 30 минут обнаруживаются интенсивные пики в диапазоне размеров частиц от 9 до 30 мкм. Минимальную агрегативную устойчивость имеет суспензия, полученная без ОД: по истечении 30 минут в диапазоне размеров частиц более 100 мкм появляется интенсивный второй пик, отвечающий за агломераты частиц, при этом d_c увеличиваются с 3,45 мкм до 6,35 мкм, а $d_{\text{макс}}$ - с 13,53 мкм до 216,30 мкм. Худшая агрегативная устойчивость водной суспензии (см. рисунок 5ж, о), подтверждает тот факт, что после прекращения действия ультразвука, агрегативная устойчивость суспензий определяется стабилизирующим действием ОД.

Применение полученных суспензий графеновых частиц

Существует большое количество примеров применения графена. Одним из них является введение в полимер. Так, введение углеродных нанотрубок (УНТ) или графена приводит к существенному изменению электрических, механических и оптических свойств полученного композита [18-19]. Так, в результате введения менее 1% графеновых частиц или углеродных нанотрубок (УНТ) в полимерный материал проводимость композита возрастает более чем на 5-7 порядков величины [18-19]. При этом наблюдается также рост модуля упругости [19-21] и коэффициента

теплопроводности [20] на десятки процентов. Поэтому графен используется в экспериментах по модификации электрических, механических и теплофизических свойств полимерных материалов [6-9, 12-22].

Высокая стоимость использования платины (Pt), самого известного активного и устойчивого металла для окисления метанола, поощряет исследователей развивать новые альтернативные технологии, чтобы уменьшить использование этого дорогого металла. Были проведены исследования с использованием солей никеля и кобальта в дополнение к окисленному графену, чтобы сформировать нанокomпозиты на основе графена в качестве добавок к топливному элементу.

Сырьем для данной разработки так же послужил окисленный графен. Полученные результаты свидетельствовали о том, что катализаторы на основе платины по-прежнему являются лучшими, однако электрокаталитическая деятельность окиси кобальт/графен как катализатора выше, чем та же у окиси никель/графен. Кроме того, реакцией в случае нанокomпозитов на основе кобальта можно было управлять в отличие от случая применения соединений на основе никеля. Результаты проведенных исследований говорят о реальной возможности создания таких соединений в будущем [23].

Интерес к применению в области биологии и медицины обуславливается биологической инертностью графена, его низкой стоимостью и высокими физическими свойствами, такими как: электропроводность, высокая удельная поверхность ($2630 \text{ м}^2/\text{г}$), высокие теплопроводность и механическая прочность. [25-30].

Благодаря огромной площади поверхности и хорошей электрической проводимости, графен нашел свое применение в биосенсорах и обнаружении биомолекул, таких, как тромбин, аденозинтрифосфат, олигонуклеины, аминокислоты, и допамин [25-29]. Управляемая самосборка графен-биомолекул позволяет строить чрезвычайно ультрасенситивные биодатчики для обнаружения ДНК и других молекул [26-29]. Еще одно перспективное направление получил графен в качестве биодатчиков для обнаружения подкрашиванием определенных типов клеток [26]. Часто

для этих целей применяется GQDs – окисленный графит с настолько малыми размерами частиц, что возникают эффекты, так называемых, квантовых точек, также он обладает свойством гашения флуоресценции. С помощью данного вида биоотображения клеток можно достичь большей эффективности, нежели при применении органических пигментов [25-29]. Для улучшения флуоресценции сырье достаточно подвергнуть кратковременному воздействию гидразинового пара. Биосенсор на основе оксида графена, работающий по принципу гашения-восстановления флуоресценции, включает в себя графен и присоединенный к нему пептид с флуоресцентной меткой. Графен гасит флуоресценцию, но когда пептид связывается с белком-мишенью и отрывается от графена, флуоресценция восстанавливается [26]. Показано, что электрохимические устройства на базе графена способны не только детектировать биомаркеры, но и изучать процессы образования активных форм кислорода (H_2O_2) в живых клетках [30,31].

Растет интерес к сенсорам на основе графеновых полевых транзисторов – электрические свойства графена очень чувствительны к локальному окружению. Графен и наноматериалы на его основе также применяются для непосредственного детектирования раковых клеток. Одна из методик использует взаимодействие антител, иммобилизованных на графене или окисленном графене, с клетками-мишенями (антигенами) [32].

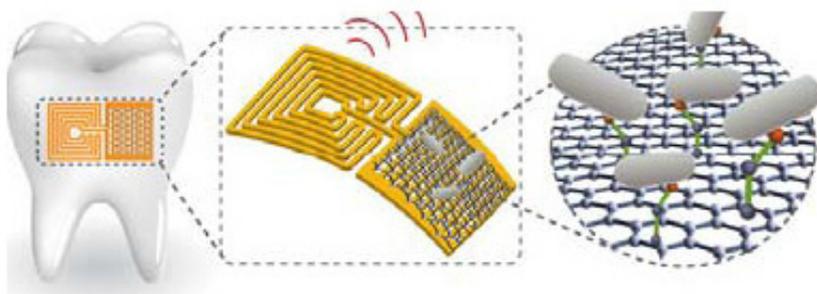


Рисунок 6. Схема графенового наносенсора [32].

Для доставки лекарственных средств, например, идеальным сырьем является окисленный графит 1-3 слоя толщиной (1-2 нм), так как он обладает развитой удельной поверхностью, превосходной биологической совместимостью, физиологической растворимостью, стабильностью и способностью погрузки лекарств или генов путем химической или физической адсорбции [33-36]. Кроме того, окисленный графит имеет химически активные -COOH и -OH группы, что облегчает его соединение с различными системами, такими, как полимеры, протеины и многие другие [33-36]. Схема графенового наносенсора приведена на рисунке 6.

В электрохимических двойных конденсаторах используются активированные угли. Новый углеродистый материал, CMG (от англ. chemically modified graphene - химически измененный графен), сделанный из больших однослойных частиц графена, позволил увеличить емкость подобных конденсаторов почти на порядок, до 156 Ф/г, в водных и органических электролитах, соответственно. Эти результаты иллюстрируют потенциал для устройств хранения электроэнергии на этом новом классе углеродистого материала. Конденсаторы, построенные на предложенном принципе, обладают широким спектром применения в качестве альтернативы аккумуляторам электрических транспортных средств. Плотность энергии в них значительно выше по сравнению с обычными диэлектрическими конденсаторами, однако для длительной эксплуатации их по-прежнему необходимо подключать к постоянным источникам питания. [37]. Схема суперконденсатора на основе графена приведена на рисунке 7.

Благодаря высокой проводимости, площади поверхности и широкого «электрохимического окна», графен является перспективным материалом при использовании его в качестве материала электрода литиевых батарей. В частности были проведены исследования с применением суспензий окисленного графена, для стабилизации которых применяются различные полимеры. К суспензии восстановленного оксида графена добавляли наночастицы TiO_2 , известного своей высокой удельной емкостью ($1307 \text{ мАч}\cdot\text{см}^{-3}$). Синергизм достаточно высокой удельной емкости TiO_2

и высокой проводимости графена привел к двукратному увеличению удельной емкости литиевой батареи (до $87 \text{ мАч}\cdot\text{см}^{-3}$) при высоких скоростях зарядки по сравнению с чистым TiO_2

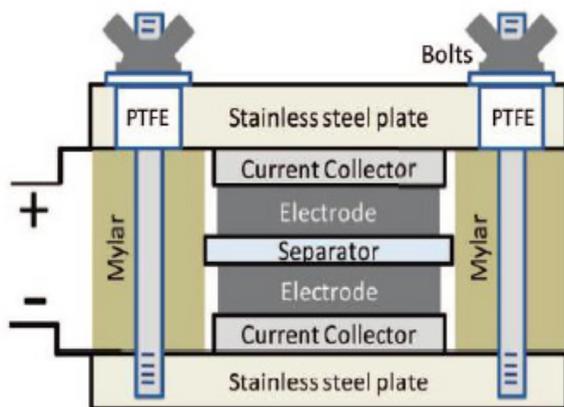


Рисунок 7. Схема суперконденсатора на основе графена [37].

Было установлено, что наилучшие результаты достигаются при совместном использовании анионных полимеров и наночастиц диоксида титана, а именно наблюдается увеличенное плато в конце процесса разрядки. Полученная батарея продемонстрировала достаточно высокую емкость ($582 \text{ мАч}\cdot\text{см}^{-3}$ после первой зарядки) и приемлемую стабильность [38].

В рамках этой же тематики был создан новый тип анодов для литиевых батарей. В качестве сырья использовали графеновые наноленты и оксид олова, добившись при этом существенно большей емкости, нежели теоретически возможно для анода на чистом оксиде олова.

После полусотни циклов зарядки-разрядки экспериментальные батареи с графеном в аноде сохраняли вдвое большую емкость. Графен был взят в виде нанолент – «развернутых» углеродных нанотрубок

(см. рисунок 8). Создавая новую батарею (рис. 9), ученые смешивали углеродные однослойные наноленты с примерно 10-нанометровыми частицами оксида олова и соединяли их при помощи целлюлозного связующего. Первоначальная емкость батареи в первом цикле равнялась 1 520 мА·ч на грамм веса, а после 50 циклов полного заряда и разряда упала до 825 мА·ч/г, что в принципе означает живучесть батареи, сравнимую с нынешними серийными образцами, при выгодно отличающейся емкости. Обычно литиевые ионы в анодах расширяют материалы, в которых находятся. И когда при разряде ионы покидают анод, его материал сжимается. После многочисленных циклов он просто растрескивается, и анод больше не в состоянии удерживать в себе ионы лития. Благодаря графеновым нанолентам, «связывающим» частицы олова, те не могут сначала растягиваться, а затем — при выходе ионов из анода — сжиматься, что предотвращает рассыпание материала электрода и продлевает аккумулятору жизнь [38,39].

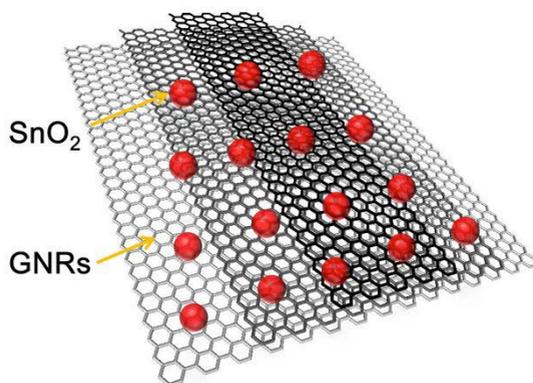


Рисунок 8. Частицы оксида олова, удерживаемые на своих местах лентами из графена [37].

Однако после нескольких циклов зарядки/разрядки напряжение зарядки довольно существенно увеличивается, и после 50 циклов достигает 0,4 В, что объясняется окислением GNS в процессе зарядки.

Однако отжиг GNS позволяет уменьшить падение напряжения до 0,16 В за счет удаления кислородосодержащих функциональных групп (C-O, C=O, O-C=O), а также увеличения доли атомов углерода, находящихся в sp^2 -гибридизированном состоянии [40].

По всей видимости, этих проблем можно избежать, если изначально использовать в качестве сырья листы графена с меньшим содержанием топологических дефектов, что может быть достигнуто путем отказа от радикальных методик получения графена, таких, как метод Хаммерса или разворачивание нанотрубок.

Для создания электронных устройств типа OLED (от англ. organic light-emitting diode – органический светодиод), полевых транзисторов, литиевых батарей в промышленных масштабах, одной из наиболее перспективных является технология печати различных слоев. Однако для применения подобной технологии необходимо использовать растворы соединений, наносимых при печати. В свою очередь, это требует модификации применяемых прекурсоров, что сказывается на структуре и свойствах конечных материалов [41].

В конце 2008 года компания IBM объявила о разработке графенового полевого транзистора (GFET), работающего в гигагерцевом диапазоне. Транзистор был изготовлен на основе наноленты графена шириной 20 нм с помощью метода механического отслаивания чешуек графита и размещения их на слое термического оксида кремния толщиной 300 нм, нанесенного на высокоомную кремниевую подложку (более 10 кОм·см) [41].

Главный недостаток для применения графена в электронике заключается в отсутствии у этого материала запрещенной зоны. Однако исследования показали, что вполне возможно сформировать запрещенную зону в графене. Также было обнаружено, что в транзисторах, в которых используется графен, проявляется термоэлектрический эффект, приводящий к понижению температуры прибора. [42].

В настоящем разделе приведены результаты использования суспензий малослойных графеновых частиц для изменения свойств различных материалов. При этом использовались высушенные водные суспензии,

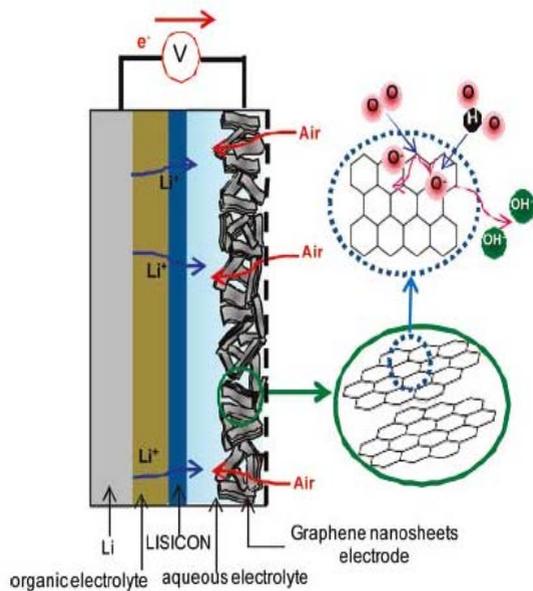


Рисунок 9. Структура литий-ионной батареи с GNS электродом [40].

полученные после 6- часового воздействия ультразвука, без добавления ПАВ.

Применение суспензий графеновых частиц в качестве токопроводящего компонента корунд - углеродных резисторов

В настоящем разделе приведены результаты использования суспензий малослойных графеновых частиц для изменения свойств различных материалов. При этом использовались высушенные водные суспензии, полученные после 6- часового воздействия ультразвука, без добавления ПАВ.

В последнее время развиваются новые направления использования перспективных керамических материалов, в том числе и обладающих заданными электрофизическими свойствами [42]. Одним из продуктов,

изготавливаемых из подобных материалов, являются мощные дисковые керамические резисторы с большим диапазоном сопротивлений. Они широко используются в устройствах передачи и преобразования электроэнергии, в мощных и импульсных источниках тока, промышленных приводах и приводах электротранспорта, в системах радиорелейной связи [43]. Основным достоинством таких резисторов является компактность, надежность и высокая прочность при отсутствии индуктивности, что делает применение корунд-углеродных резисторов предпочтительным, по сравнению с остальными типами резисторов [44]. Благодаря высокой электропроводности и теплопроводности малослойных графеновых частиц, представляет интерес их использования в качестве проводящего наполнителя корунд-углеродных резисторов.

Исследуемые образцы керамических резисторов были получены на основе электрокорунда со средним размером частиц 50 мкм. В качестве связующего вещества использовалась каолиновая глина (от 15 до 20% масс.) и жидкое натриевое стекло (9-10% от общей массы сухой смеси). В качестве проводящих наполнителей использовали углеродные материалы с различной структурой, формой и размерами частиц, такие как естественный графит, сажа, искусственный графит (далее РБМК). Характеристики углеродных материалов приведены в таблице 3.

Таблица 3

Основные характеристики углеродных наполнителей

	Графен	ЕГ	Сажа П-903	РБМК (В1)
Т получения, ТТО °С	2800	2800	1800	2900
Средний размер частиц, мкм	0,020	1-30	0,10-0,12	1
L/D	Более 5	Более 5	~ 1	~ 1

На рисунке 10 представлены зависимости удельного электросопротивления образцов от процентного содержания различных наполнителей. Полученные зависимости имеют вид, характерный для случая перколяционной проводимости в системе «проводник–изолятор» [45]. Для каждого наполнителя, при достижении определенной пороговой концентрации, удельное электросопротивление начинает резко падать, после чего падение электросопротивления вновь замедляется. Начало резкого падения электросопротивления соответствует формированию перколяционного кластера [46]. Однако после достижения определенных значений электросопротивления, дальнейшее повышение концентрации наполнителей приводит лишь к незначительному росту удельного электросопротивления.

В зависимости от типа наполнителя, наблюдали различные значения порогов протекания. Например, видно, что у образцов с углеродными наполнителями, содержащих РБМК и сажу, электросопротивление начинает резко падать только при концентрации в несколько процентов (3 масс.% и 5 масс.% соответственно). Это заметно и у образцов, содержащих 4 масс.% естественного графита (рис. 6).

Причина более высоких порогов протекания кроется в большем размере частиц наполнителей. Хорошо известно, что чем меньше размер частиц, тем большее количество контактов у каждой частицы, причем рост количества контактов, при уменьшении размера частицы, происходит по экспоненте [47]. В случае применения суспензии малослойных графеновых частиц (рис. 10 (б)), порог протекания начинается уже с десятых долей процента при содержании данного наполнителя 0,1%. Это объясняется тем, что данный тип наполнителей имеет минимальный размер частиц и высокий коэффициент анизотропии (отношение длины L частицы к ее диаметру D) [47].

Таким образом, на основании полученных данных, можно рекомендовать суспензии графеновых частиц в качестве эффективного проводника в составе резистивной корунд-углеродной керамики. При этом электросопротивление получаемого материала меняется в весьма широких пределах, от 10^{-8} до 10^2 Ом·см, что указывает на возможность получения линейных

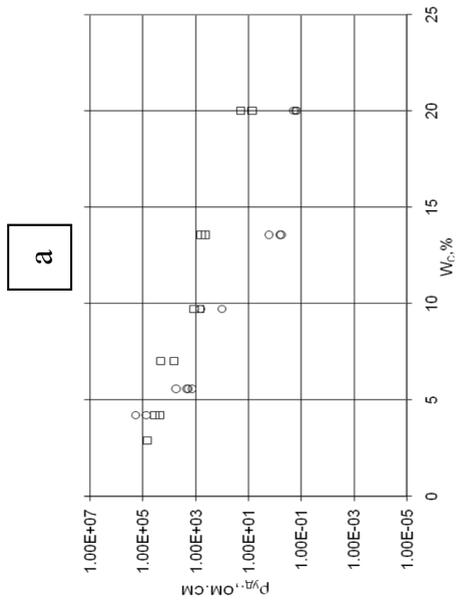
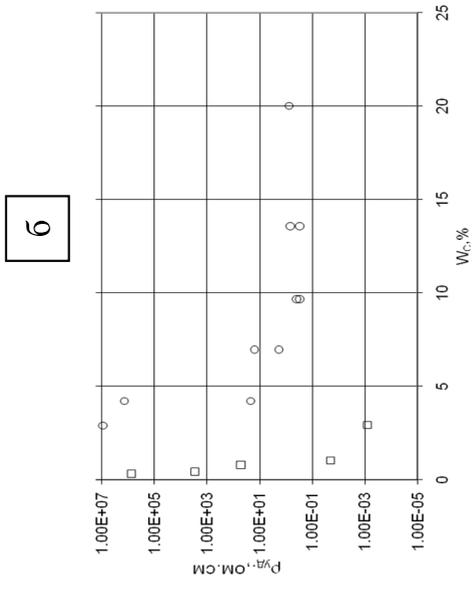


Рисунок 10. Зависимости удельного электропроводителя образцов от содержания наполнителей: а – графита РБМК (○), сажки (□), б – естественного графита (○), графена (□).

керамических корунд-углеродных резисторов с широким диапазоном сопротивлений. Особенно важным представляется тот факт, что технология формования корундовой керамики, например, методом прессования в матрицу или шликерного литья, позволяет непосредственно использовать графеновые суспензии в качестве жидкого компонента шихты. Тем не менее, характер зависимости электросопротивления от концентрации частиц графена указывает, что для достижения требуемых значений сопротивлений, необходимо обеспечить тщательную дозировку суспензии графеновых частиц и высокую однородность смешивания компонентов.

Применение суспензий графеновых частиц для упрочнения углепластика на основе эпоксидной смолы

В последние годы одним из популярных применений углеродных наночастиц стало упрочнение полимерных композиционных материалов (ПКМ). В качестве основного модельного полимерного материала в данной работе использовался эпоксидный компаунд, состоящий из эпоксидного олигомера марки DER 330 (производитель - Dow Chemicals, ФРГ) и комплементарного ему отвердителя (ПЭПА - полиэтиленполиамин). В качестве наполнителя использовали суспензии многослойных углеродных нанотрубок (МУНТ), полученных CVD-методом и графеновых частиц. По данным ПЭМ, рентгеновского дифракционного анализа и анализа распределения частиц по размерам методом лазерной дифракции, графеновые частицы имели средний латеральный размер от 1 до 2 мкм и от 1 и имели от 1 до 10 слоев. Основные характеристики МУНТ: внутренний диаметр - 10-30 нм, внешний диаметр - 20-60 нм, длина - 1-4 мкм.

К отобранной навеске эпоксидного олигомера прибавляли заданное количество ацетона, после чего наполнитель диспергировали 2 раза в полученной смеси в стакане на механическом диспергаторе ИКА UltraTurax-T25 в течение 1 мин. при скорости вращения вала диспергатора 21500 об/мин. с перерывом в 3 мин. Во избежании перегрева раствора при перемешивании стакан помещали в водяной бане с магнитным мешальником, стоящей на магнитной мешалке. Далее навески раствора

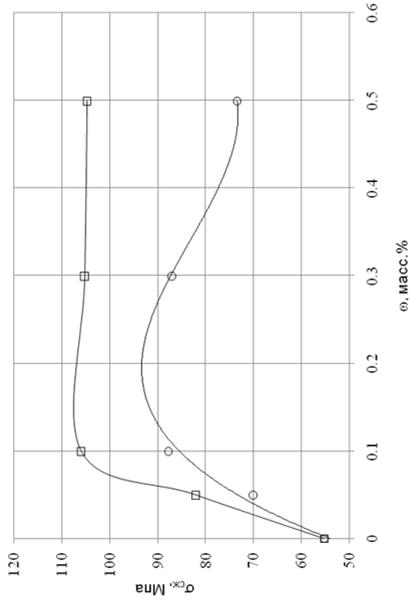
эпоксидного олигомера с наполнителем в ацетоне и отвердителя помещали на 1 ч. в эксикатор, оборудованный водоструйным вакуум-насосом, создающим вакуум $P = 8-12$ мм. Нг., после чего извлекали из него и смешивали в стакане на механическом диспергаторе ИКА UltraTurax-T25 в течение 2 мин. при скорости вращения вала диспергатора 6500 об/мин. Во избежание перегрева смеси, которое может привести к ее преждевременному отверждению, стакан при перемешивании находился в водяной бане с магнитным мешальником, стоящей на магнитной мешалке. Далее стакан помещали в эксикатор, присоединенный к водоструйному насосу на 1 ч, после чего смесь из этого стакана разливали в форму из высокомолекулярного полиэтилена с размерами 150Ч100Ч25 мм. Форму помещали в эксикатор, присоединенный к водоструйному насосу на 1 ч., после чего форму с образцом помещали в электрическую сушилку, нагретую до 70-75°C в течение 4 ч. Доотверждение проводили при температуре 120°C в течение не менее 20 ч. После этого образец вынимали из сушильного шкафа, и далее разрезали на стандартные образцы для испытаний на сжатие.

На рисунке 11 приведены зависимости предела прочности при сжатии и модуля упругости от содержания наполнителя в модифицированной эпоксидной смоле марки DER 330. Очевидно, что введение углеродных наночастиц приводит к увеличению физико-механических характеристик нанокomпозиционных ПКМ. При этом введение графена дает больший эффект, чем введение МУНТ. По-видимому, это связано с лучшей диспергируемостью графеновых частиц в эпоксидной смоле и соответственно с большей степенью реализации дисперсного упрочнения материала.

Применение суспензий графеновых частиц в качестве электропроводной добавки в катодах литиевых источников тока

Тонкопленочные твердофазные диоксид марганцевые катоды готовили по оригинальной методике [48], включающей перемешивание компонентов активной массы в диметилацетамиде ультразвуком. В соответствии с методикой 80 масс.% порошка диоксида марганца фирмы Frandaizer M

а



б

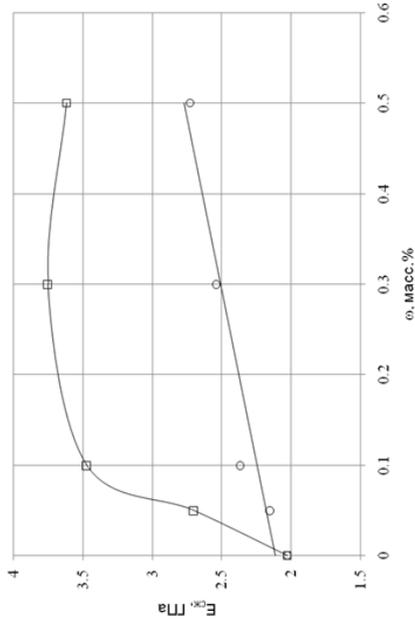


Рисунок 11. Зависимости предела прочности при сжатии (а) и модуля упругости (б) от содержания наполнителя в модифицированной эпоксидной смоле марки DER 330. Условные обозначения: \square – графен, \circ – МУНТ.

(Бельгия) перемешивали с 10 масс.% электропроводящей добавки и компонентами твердополимерного электролита – 2 масс.% перхлората лития и 8 масс.% модифицированного полисульфона в диметилацетомиде. В качестве электропроводящей добавки были использованы следующие виды углеродного материала - искусственный графит, МУНТ и высушенная суспензия малослойных графенов.

Перемешивание проводили ультразвуком с мощностью излучения 300Вт на установке УЗ-1. Формирование активной массы катода проводили непосредственно на поверхности подложки в процессе термообработки в сушильном шкафу при температуре 100 °С. Электроды имели одинаковые массогабаритные характеристики, их видимая поверхность составляла 2 см², толщина не более 10 мкм.

Электрохимические характеристики твердофазных наноструктурированных электродов исследовали гальваностатическим методом. Плотность катодного тока составляла 15 мкА/см². Эксперимент проводили в трехэлектродной ячейке из полипропилена по известной схеме с использованием компьютеризированного потенциостата IPC-proM в интервале потенциалов от стационарного до 2В. Помимо исследуемого электрода, экспериментальная ячейка содержала вспомогательный электрод и электрод сравнения, изготовленные из металлического лития марки ЛЭ-1.

Электроды были разделены между собой посредством твердополимерного электролита, представляющего собой пленку модифицированного полисульфона толщиной 10 мкм, содержащую 20 масс.% LiClO₄. Сборку ячейки проводили в перчаточном боксе ББП-ОС в атмосфере осушенного аргона. (Получение образцов и проведение электрохимического тестирования было реализовано на кафедре Химии и электрохимической энергетики “НИУ “МЭИ” под руководством д.т.н., проф. Смирнова С.Е. и к.т.н., доц. Пуцылова И.А.)

Электрохимическое тестирование (см. рисунок 12) показало, что энергетические параметры твердофазных тонкопленочных катодов существенно зависят от природы электропроводящей добавки. Катод,

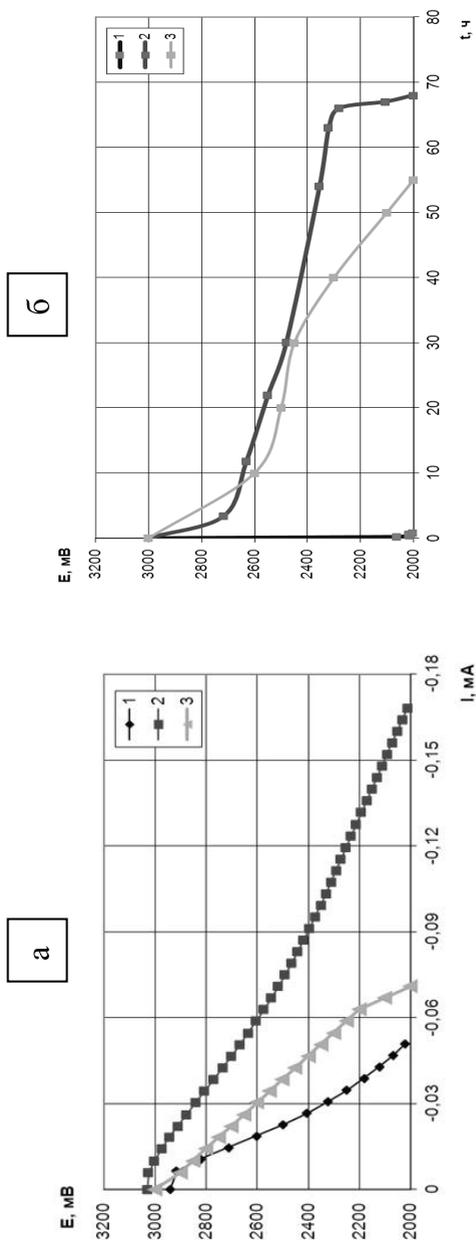


Рисунок 12. Поляризационные (а) и разрядные (б) характеристики диоксид марганцевых катодов. Условные обозначения: 1 – естественный графит; 2 – графен; 3 – МУНТ.

содержащий в качестве электропроводящей добавки естественный графит, имел наибольшее внутренне сопротивление и минимальную удельную емкость 2,0 мА*ч/г, что указывает на невозможность обеспечения эффективного электронного транспорта при использовании в структуре графита тонкопленочного катода данного материала. Замена естественного графита на наноматериалы - МУНТ и, особенно, малослойный графен, приводит к существенному снижению внутреннего сопротивления электрода и увеличению его удельной емкости до 120 и 145 мА*ч/г, соответственно. Полученный результат, с одной стороны, можно объяснить минимизацией размера электропроводящей добавки по сравнению с активным веществом, и, как следствие, возможностью более равномерного распределения компонентов в структуре тонкопленочного катода, позволяющего обеспечить эффективный перенос электрона в зону электрохимической реакции.

С другой стороны, на повышение энергетических параметров тонкопленочного катода могли повлиять и индивидуальные свойства наноматериалов, к которым относится их электропроводность и возможность интеркаляции иона лития.

Таким образом, использование в качестве электропроводящей добавки катодов наноматериалов, в особенности, предложенного в работе малослойного графена, позволяет улучшить электрохимические характеристики тонкопленочных электродов и литиевых источников тока в целом.

Заключение

В целом, результаты работы указывают на возможность получения суспензий графеновых частиц методом прямой эксфолиации естественного графита, с высоким выходом, без использования окислителей, интеркалянтов и значительных количеств токсичных компонентов.

Было показано, что рентгеновская дифракция является одним из эффективных методов, позволяющих дать оценку эффективности процесса эксфолиации по остаточной интенсивности линии (002). Максимальная эффективность в процессе эксфолиации среди рассмотренных ПАВ и ОД

наблюдалась у ФПАВ, а также у примененных ароматических добавок (бензола и нафталина), что является косвенным подтверждением того, что снижение электронной плотности на базальной поверхности графита за счет адсорбции фторсодержащих соединений и ароматических веществ облегчает процесс эксфолиации, снижая силы взаимодействия между слоями. Минимальная эффективность оказалась у ПВП. В то же время следует отметить, что существует возможность получать водные суспензии малослойных графенов из естественного графита и без ОД, причем с достаточно высоким (до 92,4%) выходом малослойных графенов.

Вместе с тем, исследования методом лазерной дифракции показывают, что присутствие ОД необходимо для образования агрегативно-устойчивых суспензий малослойных графенов. Максимальную агрегативную устойчивость имели суспензии, полученные в присутствии ПВП и ФПАВ. Таким образом, по совокупности исследованных факторов неионогенный фторсодержащий ПАВ (ФПАВ) с брутто-формулой $C_{26}H_{34}O_{11}F_{20}$ является наиболее эффективной ОД из использованных в данной работе.

Также была установлена возможность применения водных суспензий графеновых частиц для улучшения эксплуатационных свойств полимерных композиционных материалов на основе эпоксидных смол и для получения проводящей керамики (линейных резисторов) и перспективных катодных материалов в источниках тока.

Список литературы

1. Geim A. K., Novoselov K. S. The rise of graphene // Nature Materials V. 6 183-191.
2. Choi W., Lahiri I., Seelaboyina R., Yong Soo Kang Synthesis of Graphene and Its Applications: A Review // Critical Reviews in Solid State and Materials Sciences. 2010. V. 35. №1. P.52-71.
3. Malig J., Englert J.M., Hirsch A., Guldi D.M. Wet Chemistry of Graphene // The Electrochemical Society Interface. Spring 2011. P.53-56.

4. Ciesielski A., Samori P. Graphene via sonication assisted liquid-phase Exfoliation. Review Article // Chem. Soc. Rev. 2013. №43. P. 381-398.
5. Park S., An J., Piner R. D., Jung I., Yang D., Velamakanni A., Nguyen S. T., Ruoff R.S. Aqueous Suspension and Characterization of Chemically Modified Graphene Sheets // Chem. Mater. 2008. V. 20. №21. P. 6592-6594.
6. Marcano D.C., Kosynkin D.V., Berlin J.M., Sinitskii A., Sun Z., Slesarev A., Alemany L. B., Lu W., Tour J. M. Improved Synthesis of Graphene Oxide//ACS Nano. 2010. 4 (8). P. 4806–4814
7. Stankovich S., Dikin D. A., Piner R. D., Kohlhaas K. A., Kleinhammes A., Jia Y., Wu Y., Nguyen S. T., Ruoff R. S. Synthesis of graphene-based nanosheets via chemical reduction of exfoliated graphite oxide // Carbon. 2007. V. 45. №7. P. 1558-1565.
8. Gomez-Navarro C., Weitz R.T., Bittner A.M., Scolari M., Mews A., Burghard M., Kern K. Electronic Transport Properties of Individual Chemically Reduced Graphene Oxide Sheets// NANO LETTERS. 2007. V.7. №11. P. 3499-3503
9. Du J., Cheng H.-M. The Fabrication, Properties, and Uses of Graphene / Polymer Composites // Macromol. Chem. Phys. 2012. V. 213. P. 1060–1077.
10. Huang X., Qi X., Boeyab F., Zhang H. Graphene-based composites // Chem. Soc. Rev. 2012. V. 41. P. 666-686.
11. Zhang Y., Nayak T.R., Hong H., Cai W. Graphene: a versatile nanoplat-form for biomedical applications // Nanoscale. 2012. V.4. P.3833–3842.
12. Coleman J.N. Liquid Exfoliation of Defect-Free Graphene // Acc.Chem. Res. 2013. V.46. №1. P.14-22.
13. Cheung W., Brukh R., Chiu P.L., Zhou T., Liu Z., Garfunkel E., and He H. Production of Graphene Sheets by Direct Dispersion with Aromatic Healing Agents // Small. 2010. V. 6, №10. P. 1071–1155
14. Smith R.J., Lotya M., Coleman J.N. The importance of repulsive potential barriers for the dispersion of graphene using surfactants // New Journal of Physics. 2010. V.12. 125008.

15. Sim Y., Park J., Kim Y.J., Seong M.-J., Hong S. Synthesis of Graphene Layers Using Graphite Dispersion in Aqueous Surfactant Solutions // *Journal of the Korean Physical Society*. 2011. V.58. №4. P.938-942.
16. Lotya M., Hernandez Y., King P.J., Smith R.J., Nicolosi V., Karlsson L.S., Blighe F. M., De S., Wang Z., McGovern I.T., Duesberg G.S., Coleman J.N. Liquid phase production of graphene by exfoliation of graphite in surfactant/water solutions // *JACS*. 2009. V.131. №10. P.3611-3620.
17. Geng J., Kong B.-S., Yang S.B., Jung H.-T. Preparation of graphene relying on porphyrin exfoliation of graphite // *Chem. Commun.* 2010. V.46. P.5091-5093.
18. Hsieh A.G., Punckt C., Korkut S., Aksay I.A. Adsorption of Sodium Dodecyl Sulfate on Functionalized Graphene Measured by Conductometric Titration // *J.Phys.Chem.B*. 2013. V.117. P.7950–7958.
19. Guardia L., Fernández-Merino M.J., Paredes J.I., Solns-Fernández P., Villar-Rodil S., Martínez-Alonso A., Tascyn J.M.D. High-throughput production of pristine graphene in an aqueous dispersion assisted by non-ionic surfactants // *Carbon*. 2011. V.49. №5. P.1653–1662.
20. Holmberg K., Jonsson B., Kronberg B., Lindman B. *Surfactants and Polymers in Aqueous Solution* // John Wiley & Sons Ltd. 2003. England.
21. Соединения фтора: Синтез и применение: Пер. с япон./ Под ред. Н. Исикавы. - М.: Мир, 1990. - 407 с., ил.
22. Dean J.A. *Lange's handbook of chemistry*. 15th ed. // McGraw- Hill. 1998. New York.
23. Zacharia R., Ulbricht H., Hertel T. Interlayer cohesive energy of graphite from thermal desorption of polyaromatic hydrocarbons. // *Phys.Rev.B*. 2004. V.69(15). P.155406-(1-8).
24. Wajid A.S., Das S., Irin F., Ahmed H.S.T., Shelburne J.L., Parviz D., Fullerton R.J., Jankowski A.F., Hedden R.C., Green M.J. Polymer-stabilized graphene dispersions at high concentrations in organic solvents for composite production. // *Carbon*. 2012. V.50(2). P.526-534.

25. Rangel Cortes E., Magaca Solns L.F., Arellano J.S. Interaction of a water molecule with a graphene layer. // *Revista Mexicana de Fisica S.* 2013. V.59(1). P.118-125.
26. Zhang T, Xue Q, Zhang S, Dong M. Theoretical approaches to graphene and graphene-based materials // *Nano Today.* 2012. V.7(3). P.180-200.
27. DIFFRACplus EVA, Search Match Software for Powder Diffraction Data, Bruker AXS, Karlsruhe, Germany.
28. TOPAS V4: General profile and structure analysis software for powder diffraction data. – User’s Manual. Bruker AXS. 2008. 118 P.
29. Ramalingam P., Pusuluri S.T., Periasamy S., Veerabahuc R., Kulandaivel J. Role of deoxy group on the high concentration of graphene in surfactant/water media // *RSC Adv.* 2013. V.3. P.2369–2378.
30. Kumar A., Reddy A.L.M., Mukherjee A., Dubey M., Zhan X., Singh N., Ci L., Bilups W.E., Nagurny J., Mital G., Ajayan P.M. Direct Synthesis of Lithium-Intercalated Graphene for Electrochemical Energy Storage // *ACS Nano.* 2011. V.5. №6. P.4345–4349.
31. Самойлов В.М., Стрелецкий А.Н. Влияние сверхтонкого измельчения на кристаллическую структуру и графитируемость тонкодисперсных углеродных наполнителей // *XTT.* 2004. №2. С.53-59.
32. Aladekomo J.B., Bragg R.H. Structural Transformations Induced in Graphite by Grinding: Analysis of 002 X-ray Diffraction Line Profiles // *Carbon.* 1990. V.28. №6. P.897–906.
33. Meyer J.S, Geim A. K., Katsnelson M.I, Novoselov K.S., Booth T.I & Roth S. The structure of suspended graphene sheets // *Nature.* 2007. V 446, P.60-63
34. Shih C.-J., Vijayaraghavan A., Krishnan R., Sharma R., Han J.-H., Ham M.-H., Jin Z., Lin S., Paulus G.L.C., Reuel N.F., Wang Q.H., Blankschtein D., Strano M.S. Bi- and trilayer graphene solutions // *Nature Nanotechnology.* 2011. №6. P. 4
35. Regan W., Alem N., Alemón B., Geng B., Girit C., Maserati L., Wang F., Crommie M., and Zetti A. A direct transfer of layer-area graphene // *Applied Physics Letters.* 2010. 96. 113102.

36. Lee Z., Jeon K.-J., Dato A., Erni R., Richardson T. J., Frenklach M., Radmilovic V. Direct Imaging of Soft-Hard Interfaces Enabled by Graphene // *Nano Letters*. 2009. V. 9. №9. P. 3365-3369
37. Bourlinos A.B., Georgakilas V., Zboril R., Steriotis T.A., Stubos A.K. Liquid-Phase Exfoliation of Graphite Towards Solubilized Graphenes // *Small*. 2009. V.5. №16. P.1841-1845.
38. Sun Z., Kohama S., Zhang Z., Lomeda J. R., Tour J. M. Soluble Graphene Through Edge-Selective Functionalization // *Nano Res*. 2010. V. 3. P. 117–125.
39. Уббелоде А.Р., Льюис Ф.А. Графит и его кристаллические соединения / Пер. с англ. - М.: МИР, 1965.-256 с. илл. Ubbelohde A.R., Lewis F.A. Graphite and its crystal compounds – Oxford, At the Clarendon Press, 1960.
40. Ritchie R.O. Fatigue and Fracture of Pyrolytic Carbon: A Damage-Tolerant Approach to Structural Integrity and Life Prediction in “Ceramic” Heart Valve Prosthes // *Journ of Heart Valve Disease* 1996 V 5. Suppl.1. P. S9-S31.
41. Самойлов В.М., Николаева А.В., Тимошук Е.И., Рочев В.Я., Ляпунов А.Я., Балаклиенко Ю.М., Петров А.Б. Применение лазерной дифракции для определения размеров частиц тонкодисперсных порошков искусственного графита. *Прикладная аналитическая химия*. 2012. Т.III, №2(8). С.28-35.
42. Новые Материалы. Колл. Авторы. Под научной редакцией Ю.С. Карабасова. – М: «МИСИС». – 2002 – 736 с.
43. HVR International Ltd [Электронный ресурс] - Режим доступа: <http://www.hvrint.com/>, свободный.
44. Балкевич В.Л. Техническая керамика: Учебное пособие для вузов. – 2-е изд., перераб. и доп. – М.: Стройиздат, 1984. – 256 с., ил.
45. Kirkpatrick S. Percolation and Conduction // *Rev. Mod. Phys*. 1973. Vol. 45. №4. P. 574-588.
46. Шкловский Б.И. Эфрос А.Л. Теория протекания и проводимость сильно неоднородных сред // *УФН*. 1975. Т. 117. №3. С. 401-435.

47. Тарасевич Ю.Ю. Перколяция: теория, приложения, алгоритмы // М.: Едиториал УРСС, 2002. -112 с.: ил.
48. Пуцылов И.А. Смирнов С.Е., Артемьев С.А., Агафонов Д.Н. Разработка высокоэнергоемких композиционных катодов для твердофазных литиевых источников тока // Естественные и технические науки. 2012. №5. С. 89-92.

РОЛЬ КАПИЛЛЯРНЫХ ПРОЦЕССОВ ПРИ ЖИДКОФАЗНОМ СИЛИЦИРОВАНИИ УГЛЕРОДНЫХ МАТЕРИАЛОВ

Кошелев Ю.И., Бубненко И.А.

В настоящее время растет потребность в композиционных и конструкционных материалах в таких отраслях промышленности как машиностроение, металлургия, атомная энергетика, химическая промышленность и т.д. Современные материалы должны работать в расплаве оксидов и металлов, а также в сплавах при высоких температурах и нагрузках, в среде высоких параметров (для деталей атомной энергетики) и т.д.

В связи с этим все большее распространение получают углеродкарбидокремниевые материалы благодаря уникальному сочетанию свойств графита и карбида кремния.

Применение графита в условиях высоких температур связано со значительной температурой сублимации, отличной термостойкостью (это обусловлено низким модулем упругости, высокой теплопроводностью и малым коэффициентом линейного термического расширения), высокой теплотой испарения и, что особенно важно, увеличением прочностных характеристик до температуры 2770 К.

Для компенсации низкой стойкости к окислению целесообразно использовать сочетание свойств графитовой и карбидной составляющей в высокотемпературных композиционных материалах. Например, одним из видов карбида кремния является кубический карбид кремния. Сравнение основных физических свойств карбида кремния со свойствами других карбидов показывает, что он обладает самой высокой теплопроводностью, наиболее низким коэффициентом термического линейного расширения, близким по значению к среднезернистому графиту, малой плотностью,

высоким значением твердости и прочностных характеристик, а также максимальной из карбидов, нитридов, боридов стойкостью к окислению. Свойства для ряда основных карбидов, используемых в ряде композиционных материалов, приведены в таблице 1.

Таблица 1

Свойства тугоплавких карбидов [1]

Карбид	Плотность, кг/м ³	Температура начала активного окисления, К	Коэффициент теплопроводности, Вт/м·К	Коэффициент термического линейного расширения, 10 ⁶ ·град ⁻¹	Модуль упругости, ГПа	Предел прочности при растяжении, МПа при 1273К
Cr ₃ C ₂	6680	1570	19,2	11,7	379	31,4
TiC	4930	1470	6,78	7,9	451	530
ZrC	6730	1370	11,60	7,0	348	82,4
HfC	12600	1170	6,28	6,8	352	-
TaC	14300	920	22,0	7,1	285	99,0 (при 2273 К)
SiC (в)	3208	1720	360	4,7	387	23,5

Одним из вариантов композиционного материала, содержащего карбид кремния, является силицированный графит, разработкой которого, в частности, занимались сотрудники НИИГрафит – Тарабанов А.С., Костиков В.И., Бобковский В.Н., Кошелев Ю.И., Понкратова Р.Н. и др.

Силицированный графит – эрозионно– и коррозионно–стойкий материал, состоящий из карбида кремния, углерода и кремния, обладающий высокой жаропрочностью, стойкостью к многократным теплосменам и агрессивным средам, износостойкостью.

По сравнению со спеченным и самосвязанным карбидом кремния изделия из силицированного графита обладают повышенной термопрочнос-

тью, более высокими трибологическими характеристиками. В наиболее ответственных деталях на АЭС в условиях полусухого трения, возникающих, например, в момент пуска, в качестве материала пары трения используется исключительно силицированный графит [2].

Из данных, полученных компанией Schunk [3], содержание углерода в количестве от 15 до 35 масс.% в силицированных материалах марок CarSiK-CT и SiC 30 увеличивает срок службы пар трения на их основе практически в 2 раза по сравнению с аналогичными испытаниями со спеченным и самосвязанным карбидом кремния.

Выпускаемые в России силицированные графиты условно можно разделить на 2 группы в зависимости от материала, который применяется в качестве углеродной основы для жидкофазной пропитки кремнием [4,5].

К первой группе можно отнести силицированные графиты марок СГ – М (М – мягкий), БСГ – 30, БСГ – 60 (Б – боросилицированный), СГ – Т (Т – твердый), ГАКК – 55/40 (А – алюмосилицированный), которые получают пропиткой изделий, изготовленных механической обработкой графитов ПРОГ – 2400, ГМЗ, ПГ – 50, АРВ. Однако, данным материалам присущи следующие недостатки: габариты силицированных изделий ограничены размерами заготовок, выпускаемых промышленностью; разброс свойств в исходных графитовых заготовках приводит к различию в свойствах силицированного графита, которые невозможно регулировать в достаточно широких пределах.

Ко второй группе относятся силицированные графиты класса СГП (силицированный графит прессованный). Преимуществом силицированного графита СГП - 0,5 является возможность получения крупногабаритных изделий с размерами до 400 мм. Это становится возможным за счет изготовления специальной углеродной основы для силицирования со строго заданной пористой структурой и применением углеродного наполнителя с размером зерна менее 500 мкм и имеющего определенные структурные характеристики, что позволяет получить фазовый состав с минимальными отклонениями. Применение данной технологии позволя-

ет регулировать значительный тепловой эффект, возникающий при образовании карбидной фазы.

На стадии подготовки порошка-наполнителя, его прессования со связующим, карбонизации формируется пористая структура материала. Пропитку полученной углеродной основы осуществляют расплавом кремния (LSI – Liquid Silicon Infiltration).

Несмотря на кажущуюся простоту технологической схемы получения силицированного графита класса СГП в процессе силицирования протекают сложные физико-химические процессы, сильно зависящие от ряда факторов.

Основные физико-химические процессы, протекающие при силицировании

Жидкофазная пропитка углеродной основы (или пористых графитов) расплавом Si при получении силицированных графитов объединяет ряд физико-химических процессов: смачивание расплавом кремния и его одновременное растекание, капиллярную пропитку сложной извилистой системы пор с изменяющейся геометрией капилляра от времени, взаимодействие углерода с расплавом Si, образование и рост поликристаллического слоя SiC, изменение вязкости расплава кремния за счет интенсивного насыщения углеродом. Кроме того, данные процессы сопровождаются интенсивными тепловыми эффектами, возникающими при изменении межфазных поверхностных энергий $\sigma_{T-Г}$ и $\sigma_{T-Ж}$, образовании карбидной фазы и влияния паров Si на изменение структуры углерода при высоких температурах. В связи с тем, что многие из вышеперечисленных процессов протекают практически одновременно, на протяжении уже более 50 лет многие научные вопросы, в частности, механизм зародышеобразования кристаллов карбида кремния при силицировании пористых графитов, остаются дискуссионными и неясными [6]. Очевидно, что более ясное понимание происходящих физико-химических процессов, влияния основных технологических факторов (структуры углеродного материала, температуры силицирования, скорости поступления кремния к границе

между элементом оснастки, выполняющей роль распределителя потока, и поверхностью заготовки, массы кремния, режима нагрева, времени выдержки при заданной температуре, режима охлаждения, наличия или отсутствия различия между температурами кремния и детали, распределения температур по нагревателю и детали, теплоотода из зоны реакции, величины давления оснастки на деталь в период стадии ее пластичного состояния при значительном образовании карбида кремния, влияния примесного состава компонентов, степени вакуумирования, наличие застойных зон с кремнием на заготовке, процесс обратного растворения карбида кремния в кремнии с объемным изменением фаз и прочее), позволило бы решить многие технологические и научные проблемы и, в конечном итоге, значительно увеличить процент выхода годных силицированных деталей в условиях возросшей конкуренции на российском и мировом рынках углеродкарбидокремниевых материалов и изменившегося углеродного сырья для изготовления конструкционных графитов на их основе (в том числе и силицированных графитов) [7].

Рассмотрим далее более подробно физико-химические процессы, происходящие при силицировании углеродных материалов, а именно – смачивание, растекание и капиллярную пропитку.

Смачивание и растекание кремния по углеродным материалам

Одним из наиболее важных физико-химических процессов, которые протекают при пропитке пористой углеродной основы жидким кремнием, является смачивание. Основным критерием смачиваемости различных материалов служит краевой угол смачивания θ , образованный касательной к криволинейной поверхности жидкости и поверхности твердого тела (подложки) в точке на границе фаз.

Фундаментальными уравнениями капиллярности, связывающими значение краевого угла смачивания с характеристиками жидкости и твердого тела, являются следующие уравнения:

$$\cos\theta = \frac{(\sigma_{T-\Gamma} - \sigma_{\Gamma-Ж})}{\sigma_{Ж-\Gamma}}, \quad (1)$$

$$\cos\theta = \frac{W_a}{\sigma_{Ж-\Gamma}} - 1, \quad (2)$$

где σ – удельная свободная поверхностная энергия на границе раздела;

W_a – работа адгезии.

При растекании капли кремния по поверхности углеродного материала равновесные процессы наблюдаются редко, что наглядно иллюстрируется снимками, полученными с помощью высокоскоростной камеры (рис. 1).

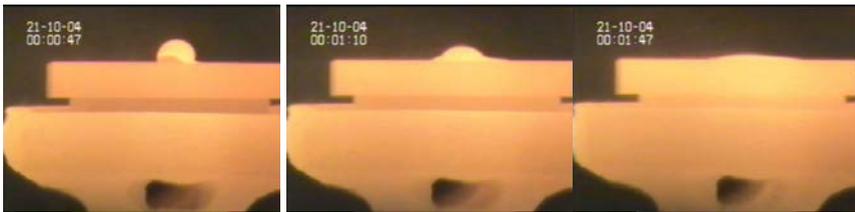


Рисунок 1. Капля кремния на поверхности искусственного графита после 1, 23, 60 секунд после момента плавления капли

В этом случае количественной мерой смачивания могут являться динамический угол смачивания $\theta^D = \theta(\tau)$ и зависимость радиуса текущей капли от времени ее контакта с углеродной подложкой $r = f(\tau)$ [8,9]. В связи с этим, использование уравнения (1) возможно только в случае термодинамического равновесия, то есть при установившемся краевом угле смачивания θ и в случае, когда $\Delta\sigma = 0$, где $\Delta\sigma$ – изменение свободной поверхностной энергии системы.

Согласно работе [10] для неустановившегося режима, неосложненной химической реакцией, движущая сила растекания равна:

$$F(\tau) = \sigma_{T-G} - \sigma_{T-J}^D - \sigma_{J-G} \cos \theta^D, \quad (3)$$

где σ – удельные свободные поверхностные энергии на границах раздела твердое тело – жидкость (т-ж), жидкость – газ (ж-г), твердое тело – газ (т-г); индекс «Д» означает «динамическая», то есть изменяющаяся во времени величина.

Из уравнения (3) следует, что, чем меньше значение σ_{T-J} и больше величина σ_{T-G} , тем интенсивнее протекает процесс растекания.

Эвстаполус с сотрудниками считают [11,12], что однозначного ответа на то, что является движущей силой процесса растекания расплава кремния по углеродному материалу, до настоящего момента нет. По их мнению, применение уравнения (3) не совсем корректно для реакционного смачивания, осложненного химической реакцией на границе раздела твердое тело – жидкость и образованием новой фазы, в данном случае SiC. В работе приводится следующее уравнение для ее определения, полученное на основе экспериментальных данных по смачиванию стеклоуглерода сплавом $Cu - Si$:

$$F(\tau) = \sigma_{J-G} (\cos \vartheta^\circ - \cos \theta(\tau_0)), \quad (4)$$

где ϑ° – установившийся (равновесный) краевой угол смачивания на образовавшейся новой фазе SiC;

$\theta(\tau_0)$ – краевой угол в момент касания капли подложки.

Согласно уравнению (4) при смачивании углеродных материалов жидким кремнием, скорость его растекания будет тем выше, чем больше значение краевого угла смачивания в момент нанесения капли, а также, чем ниже значение равновесного угла смачивания.

Из экспериментальных данных, приведенных в таблице 2, следует, что значение равновесного краевого угла смачивания углеродных материалов расплавом кремния могут сильно различаться в зависимости от

условий проведения эксперимента, основными из которых являются следующие [13,14]:

1) выбор установки для изучения смачивания и растекания (раздельный или совместный нагрев);

2) подготовка углеродных подложек с четко заданной шероховатостью поверхности, плотностью, размером зерна, пористой структурой и др.

3) другие методические аспекты проведения экспериментов (чистота исходных материалов, среда проведения опытов, масса капли, скорость съемки (кадров/с), строгая параллельность плоскости подложки и линии горизонта и др.)

Таблица 2

Литературные данные значений равновесного краевого угла смачивания углеродных материалов расплавом кремния

Тип углеродного материала	Значение равновесного угла смачивания	Условия проведения экспериментов
Стеклоуглерод [15]	35°	Вакуум, 10^{-5} Па, раздельный нагрев капли и подложки, $R_a = 5$
Искусственный графит [16]	15°(0°)	Вакуум (водород или гелий)
Искусственные графиты разных марок [17]	(27-31)°	Аргон, совместный нагрев, $R_a = (0,06...0,10)$ мкм

Из вышесказанного следует, что значение равновесного краевого угла смачивания, полученного разными авторами, не позволяет выявить какого-либо влияния структурных особенностей углеродного материала на характер его взаимодействия с кремнием, причем в большинстве случаев авторы не приводят структурных характеристик углерода, а указывают только марки углеродных материалов.

Кроме того, в уравнении (4) отсутствуют переменные, характеризующие непосредственно контактирующий с кремнием углеродный материал, поэтому только данное уравнение, по всей видимости, не может быть использовано для выбора углеродного материала для силицирования. Также остается неясным, какие физико-химические процессы ограничивают скорость распространения капли по подложке из углеродного материала.

В монографии [18] подробно рассмотрены теоретические положения, применяемые при анализе процессов растекания вязкой жидкости /расплава по гладкой поверхности твердого тела. По виду зависимости $r=K\odot\tau^n$ можно судить о режиме растекания. Линейная зависимость ($n=1$) характеризует кинетический режим, степенная ($n<1$) – различные виды гидродинамического режима (инерционный или вязкий) растекания.

Для вязкого режима растекания, как наиболее продолжительной стадии, при условии полного смачивания теоретическая зависимость $r = f(\tau)$ имеет следующий вид:

$$r = \left(\frac{4}{\pi} m \frac{\Delta\sigma}{\chi \eta \rho} \right)^{1/4} \odot \tau^{1/4} = A\tau^{1/4}, \quad (5)$$

где $\Delta\sigma$ – движущая сила процесса растекания; m – масса капли; χ – коэффициент, учитывающий форму капли; η – динамическая вязкость; ρ – плотность металла.

В работе Елютина В.П., Костикова В.И. с сотрудниками [19] для растекания жидких металлов было показано, что зависимость их вязкости от времени контакта с графитом определяется уравнением:

$$\eta_c = \eta_0 \beta \tau^q, \quad (6)$$

где η_c – динамическая вязкость расплава при растекании по графиту; η_0 – динамическая вязкость чистого расплава; β – коэффициент, зависящий от температуры, q – безразмерный показатель степени.

С учетом изменения вязкости кремния от науглероживания уравнение (5) преобразуется к виду:

$$r = \left(\frac{4}{\pi} m \frac{\Delta\sigma}{\chi \eta_0 \rho} \right)^{1/4} \ominus \tau^{1/4} = A\tau^{1/4}, \quad (7)$$

Из данного уравнения следует, что науглероживание расплава кремния может существенно замедлять его растекание по поверхности графита. Данная зависимость с показателем степени при ϕ менее 0,25 также теоретически свидетельствует о том, что процесс растекания кремния по графиту будет существенно зависеть от концентрации углерода в кремнии, на которую, в свою очередь, влияет интенсивность процесса растворения углерода и степень совершенства кристаллической структуры углерода. Необходимо отметить, что данное уравнение применимо только для подложек, открытая пористость которых близка к 0.

В работе [20] приведено уравнение, которое позволяет оценить концентрацию углерода в расплаве титана и циркония в зависимости от удельной геометрической площади соприкосновения между графитом и жидким металлом и пористости графита:

$$C_c = \frac{S_r}{m} (1 + \Pi) a l g \tau, \quad (8)$$

где S_r – удельная геометрическая площадь соприкосновения между графитом и жидким металлом с массой m ;

ϕ – время полного расплавления;

Π – пористость;

b – коэффициент.

В работе [8] было показано, что растекание капли кремния по поверхности пирографита, искусственных графитов марок ВПП, ГМЗ, АРВ, ПРОГ – 2400 протекают более интенсивно, чем по поверхности стеклоуглерода. Для стеклоуглерода начальный краевой угол составляет 56° при температуре 1450°C , конечный – 30° , показатель степени при ϕ равен

0,12; в то время как для пирографита и всех марок искусственных графитов показатель степени при ϕ равен 1, и начальные краевые углы принимают значения от 100 до 120°.

Авторами работ [15,21] также были проведены эксперименты по смачиванию стеклоглелерода и квазимонокристалла графита как чистым расплавом кремния, так и сплавом Cu – 50 ат.%Si. Было показано, что в отличие от работы [8], скорость изменения динамического краевого угла смачивания капли кремния на стеклоглелероде значительно выше по сравнению с таковым для квазимонокристалла графита. Добавление в расплав кремния меди увеличивает время растекания капли, однако скорость увеличения диаметра капли на стеклоглелероде до определенного момента времени остается более высокой. Это дополнительно подтверждает наличие значительных противоречий в результатах различных авторов в экспериментах по растеканию капли кремния по сходным по своей структуре материалам.

Большой теоретический и прикладной интерес представляет случай проникновения жидкости в поровое пространство твердого тела, когда жидкость растекается по его поверхности [22]. В технологии получения, например композиционных материалов, течение жидкости можно рассматривать как пропитку твердого пористого тела методом натекания жидкости на его поверхность. Такой метод пропитки является основным, например, при получении силицированных графитов. Моделью такого течения жидкости по поверхности твердого тела при наличии на его поверхности открытых пор также является процесс получения силицированного графита. Выведенное авторами теоретическое уравнение позволяет хорошо описать изменение радиуса растекающейся капли от времени для жидкого титана. Совпадение теоретических и практических результатов дает основание предположить, что данные зависимости сохраняются и для расплава кремния и, следовательно, ряд важных факторов, влияющих на процесс силицирования, непосредственно можно определить исходя из данного уравнения. Кроме того, данное совпадение свидетельствует о том, что в процессе получения силицированных графитов, возможно,

происходит растекание кремния по поверхности пористой заготовки с одновременной капиллярной пропиткой.

Данное аналитическое уравнение имеет следующий вид:

$$r = \left[6(S_p - S_\sigma) / f \right]^{1/16} \cdot \tau^{1/2} - 2 \left(\frac{m_0}{al} \right)^{1/2} \arcsin \left[\exp \left(0,665 \frac{m_0 \tau}{(al)^2} \right) \right] / \pi. \quad (9)$$

В свою очередь, глубина проникновения кремния по капиллярной системе (l) в уравнении (9) может быть представлена уравнением:

$$l = \exp \left(-\frac{c\tau}{r^2} \right) - \left[b - gr^2 + \exp \left(\frac{ar^4 \tau}{c} \right) \right] / ar^4, \quad (10)$$

где (для уравнений 9 и 10) – $m_0 = m_1 + m_2 = const$,

m_1 – масса жидкости, которая остается на поверхности;

m_2 – масса жидкости, которая проникает в каналы порового пространства;

$$m_1 = \pi \rho \Pi_{ак} r^2 l = ar^2 l;$$

$$a = \pi \rho \Pi_{ак};$$

$\Pi_{ак}$ – активная пористость (открытая пористость);

$$\Pi_{ак} = 1 - \frac{\rho_T}{\rho_{max}};$$

ρ_T – плотность образца (кажущаяся);

ρ_{max} – теоретическая плотность образца;

$$f = \frac{1,7\mu}{m_0 R_k^3},$$

g – ускорение силы тяжести;

m – динамическая вязкость жидкости;

$$S_p = \frac{1,08\pi\rho g R_k^3}{m_0};$$

R_k – радиус капли массой m ;

$$R_k = \left(\frac{3m}{4\pi\rho} \right)^{1/3};$$

$$S_\sigma = \pi\Delta\sigma_{cp} \left(r_{\max} \right) \frac{r_{\max}^2}{m_0};$$

r_{\max} – максимальный радиус капилляра;

$\Delta\sigma_p$ – равновесная удельная свободная поверхностная энергия;

$$\Delta\sigma_p = -\frac{\rho g}{4} h^2 \left[\frac{32(R_k)h^3 + 5}{8R_k^3 - h^3} \right]^{1/2};$$

h – высота растекающейся капли (по вершине);

$\Delta\sigma$ – изменение удельной свободной поверхностной энергии в процессе растекания;

$$\Delta\sigma = \sigma_{T-\Gamma} - \sigma_{T-Ж} - 3/8 \sigma_{Ж-\Gamma} \cdot ctg^2\theta;$$

$$a = 2r_k \sigma_{Ж-\Gamma} \cdot \cos \theta_D / \rho \Pi_{ак};$$

$$b = \frac{\Delta\sigma}{\rho \pi P_{ак}};$$

$$c = \frac{4\mu}{\rho P_{ак}}.$$

Из уравнений (9) и (10) следует, что в процессе силицирования мас-соперенос кремния на заготовку должен быть строго равномерным. Кроме того, при наличии экспериментальных данных по кинетике растекания кремния по углеродной основе для силицирования возможно прогнозировать кинетику пропитки.

По мнению Мортенсена и Дезелюса [22,23] реакционное смачивание, наблюдаемое при растекании капли кремния по углеродному материалу, контролируется либо реакцией карбидообразования, протекающей на межфазной границе («reaction product control» model), либо диффузией активных элементов (рис.2), участвующих в данной реакции, к линии раздела Т-Ж-Г.

Полученные авторами зависимости $r = f(\tau)$ для первого и второго режимов имеют вид:

$$R - R_0 = K \cdot \tau, \tag{11}$$

где R – текущее значение радиуса капли;

R_0 – равновесное значение радиуса капли;

K – коэффициент;

ϕ – время растекания.

$$R^4 - R_0^4 = K' \cdot V_d \cdot \tau, \tag{12}$$

где V_d – объем капли;

K' – коэффициент.

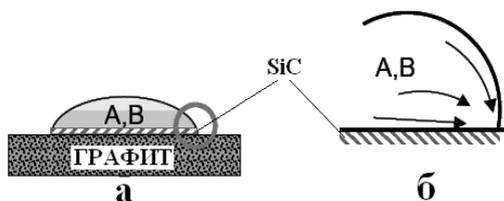


Рисунок 2. Модельное представление реакционного смачивания углеродной подложки каплей кремния: а – по механизму «reaction product control», б – за счет диффузии активных элементов к линии раздела Т-Ж-Г

Уравнения (5) и (12) совпадают с точностью до коэффициентов, что, по всей видимости, может свидетельствовать о правильности предположений, выдвинутых при выводе обоих уравнений.

Полученная Дезелюсом зависимость скорости растекания капли кремния U по поверхности углеродного материала от динамического угла смачивания имеет следующий вид:

$$\frac{U}{F(\theta)} = K \cdot \left(\frac{3V}{\pi} \right)^{1/3} \cdot (\cos \theta_k - \cos \theta), \quad (13)$$

$$F(0) = \frac{\cos \theta \cdot (2 - 3 \cdot \cos \theta + \cos^3 \theta) - \sin^4 \theta}{\sin \theta \cdot (2 - 3 \cos \theta + \cos^3 \theta)}, \quad (14)$$

где V – объем капли;

K – коэффициент;

θ_k – значение квазиравновесного краевого угла смачивания.

Теоретическое уравнение (13) хорошо описывает экспериментальные данные, полученные автором, однако какой-либо информации по влиянию структурных особенностей углеродного материала на его взаимодействие с кремнием не дает.

Единственным параметром, чувствительным к структуре углеродного материала, является коэффициент К. Однако автор не приводит более подробной информации относительно данного коэффициента.

Из сказанного выше следует, что природа движущей силы процесса растекания до конца не ясна, поэтому необходимо определить взаимосвязь структурных свойств углеродных материалов с кинетикой растекания. Данная информация, вероятно, позволила бы проводить сравнение и выбор нужного материала для формирования пористой углеродной основы для силицирования.

В работе [24] изучали явления смачивания и растекания жидкого кремния по подложкам из пироуглерода и промышленно выпускаемым маркам графитов ПРОГ-2400, АРВ и ГМЗ. Данные по пористой структуре данных углеродных материалов приведены в таблице 3 [25].

Таблица 3

Характеристики пористой структуры углеродных материалов

Марка графита	Пористость, %	Размер пор, мкм	Плотность, г/см ³
ПРОГ 2400	27,5	4,4-7,3	1,61-1,69
АРВ-2	23,0	3,8-4,5	1,48-1,60
ГМЗ	17,0	1,8-2,5	1,6-1,72
СУ-2000	2,0	0,1	1,5

Полученные методом «сравнения» значения свободной поверхностной энергии для графитов ПРОГ-2400, АРВ и ГМЗ равны соответственно 2500, 1625 и 863 МДж/м². При этом наименьшая скорость растекания жидкого кремния наблюдается на графите ПРОГ-2400 ($\sigma_{T-Г}$ максимальная), затем она увеличивается на графите АРВ и максимальная на графите ГМЗ ($\sigma_{T-Г}$ минимальная).

Аналогичные результаты были получены при смачивании пиррографитов с различной температурой обработки [24]. Таким образом, движущая сила растекания, определяемая по уравнению (3) и в модифицированном виде ($\Delta\sigma$), входящая в уравнения (9) и (10), не может правильно описать экспериментальные результаты. Теоретически получается, что, чем выше значение σ_{T-g} , тем больше должно быть значение ($\Delta\sigma$) и наоборот. Вероятно, данное противоречие связано с наличием интенсивного физико-химического взаимодействия между углеродом и кремнием, которое в данном уравнении не учитывается.

Практический интерес представляет зависимость, связывающая рентгеноструктурные параметры углеродного материала (межплоскостное расстояние d_{002} , степень графитации g) со свободной поверхностной энергией поликристаллических графитов σ_{T-g} :

$$\sigma_{T-g} = \frac{(82,3 - g) \cdot 10^3}{4,98}, \quad (15)$$

$$\sigma_{T-g} = \frac{(d_{002} - 3,369) \cdot 10^6}{4,98}, \quad (16)$$

Из уравнений (15) и (16) следует, что увеличение степени графитации искусственных графитов в определенных пределах (от 0,2 до 0,8 по данным автора) приводит к повышению скорости растекания Si. При значениях степени графитации g выше и ниже указанного интервала зависимость не является линейной.

Действительно, несмотря на то, что значение степени графитации стеклоуглерода g , вычисленное по уравнению (17), будет равно нулю, данный углеродный материал достаточно хорошо смачивается расплавом кремния.

$$g = \frac{0,344 - d_{002}}{0,344 - 3,3354}, \quad (17)$$

где d_{002} – межплоскостное расстояние для исследуемого углеродного материала, нм;

0,344 – межплоскостное расстояние для турбостратного углерода;

0,3354 – межплоскостное расстояние для трехмерно-упорядоченного углерода, нм.

Для пирографитов с температурой обработки 2100, 2200 и 3000°C свободные поверхностные энергии твердого тела равны соответственно: 1800, 940 и 580 мДж/м².

Согласно работе [26], начальный краевой угол смачивания стеклоуглерода каплей кремния составляет 50-60°C, затем следует его быстрое уменьшение. С другой стороны, для пирографита с температурой обработки 3000°C, имеющего высокоупорядоченную структуру и являющегося моделью монокристалла графита, скорость растекания соизмерима со скоростью растекания на стеклоуглероде. По всей видимости, данный экспериментальный факт свидетельствует о том, что скорости взаимодействия и соответственно уменьшения межфазной удельной свободной поверхностной энергии ($\sigma_{T-ж}$) на неупорядоченных углеродных материалах, каким является стеклоуглерод, и высокосовершенных (пирографит с температурой обработки 3000°C) достаточно близки. Вероятно, при взаимодействии с кремнием стеклоуглерода и пирографита в расплаве присутствуют как атомы углерода, так и микрогруппировки. Однако, в случае стеклоуглерода, возможно, превалирует атомарное растворение, в то время как для пирографита – процесс диспергирования материала до уровня микрогруппировок. Высказанное предположение требует специальных исследований по скорости растворения различных материалов в расплаве кремния и экспериментального подтверждения наличия микрогруппировок в расплаве кремния (данная работа в настоящее время проводится).

Капиллярная пропитка пористых углеродных материалов кремнием

На этапах подготовки углеродного наполнителя, прессования, карбонизации, общая длительность которых может достигать нескольких недель, формируется углеродная основа с определенными параметрами пористой структуры, такие как удельная поверхность материала, открытая (закрытая) пористость, распределение пор по размерам их эквивалентных радиусов [27].

Анализ микрофотографий пористых углеродных основ для силицирования показал (рис. 3,4), что пропитываемый материал является системой сообщающихся капилляров разной формы и площади сечения [28,29]. В связи с этим, представляет особый интерес различные теории пропитки, позволяющие достаточно быстро оценить глубину проникновения расплава кремния и, как следствие, возможность полной пропитки заготовок различных габаритов расплавом кремния.

В работе [30] Б.В. Дерягин при выводе уравнения пропитки пористых тел использовал термодинамические величины – работу смачивания и работу преодоления вязкости жидкости при ее течении. Полученное уравнение (18) позволяет обойтись без каких-либо модельных представлений структуры пор и установить однозначную связь явления пропитки с величиной истинной поверхности тела. Как следует из уравнения (18), глубина пропитки прямо пропорциональна увеличению удельной поверхности материала.

$$l^2 = 2k \frac{S_0}{\sigma} \sigma_{ж-г} \cos \theta \cdot \tau, \quad (18)$$

где k – коэффициент фильтрации;

S_0 – удельная поверхность пор;

d_{002} – отношение объема пор к объему тела;

$\sigma_{ж-г}$ – удельная свободная поверхностная энергия;

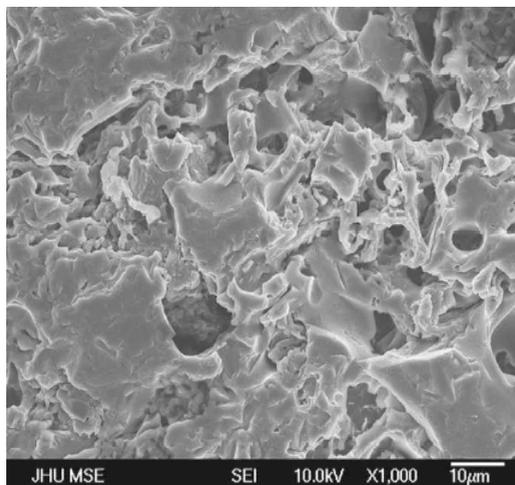


Рисунок 3. Сканирующее электронное изображение углеродной основы для силицирования на основе кокса целлюлозы и фенольной смолы [28]



Рисунок 4. Сканирующее электронное изображение C/C композита для силицирования [29]

θ – краевой угол смачивания;

τ – время пропитки.

При выводе уравнения (18) делается предположение о том, что при пропитке поры пропитываемого материала заполняются полностью жидкостью. Однако в работе [10] было показано, что применительно к процессу силицирования кремний в капиллярах пористого графита перемещается по механизму растекания, т.е. расплав кремния полностью не заполняет капилляры, а поднимается сравнительно тонким слоем по его стенкам. Подтверждением этому могут быть экспериментальные данные, полученные Р. Войтович с сотрудниками в работах [31,32] при изучении смачивания пористого графита каплей на основе сплавов Si-Me (где Me=Al,Ni). Было показано, что скорость растекания капли по поверхности углеродного материала сопоставима со скоростью пропитки, причем отношение ($U_{\text{смач}}/U_{\text{проп}}$) находится в диапазоне (0,58ч1,11).

Другим недостатком вышеприведенного уравнения является то, что оно не учитывает протекание процесса карбидообразования, приводящего к изменению параметров пористой структуры углеродной основы. Как это можно видеть, в уравнении они представлены постоянными величинами (k, S_0, σ).

Применение классического уравнения пропитки (19), постулирующего постоянство краевого угла при пропитке, также приводит к неверным результатам:

$$\frac{l^2}{\tau} = \frac{\sigma_{\text{ж-г}} \cdot \cos \theta}{2\eta} \cdot r, \quad (19)$$

где $\sigma_{\text{ж-г}}$ – удельная свободная поверхностная энергия на границе жидкость – газ;

θ – краевой угол смачивания;

η – динамическая вязкость;

l – глубина пропитки;

r – эффективный радиус капилляра;
 t – эффективный радиус капилляра.

Данное уравнение рассматривает пористое тело как систему параллельных капилляров одинакового, неизменяющегося во времени радиуса, что на практике далеко от истины (рис. 5 и б).

Применимость уравнения (19) при пропитке пористых компактированных образцов на основе порошков карбида кремния и мелко рубленого волокна жидкими органическими растворителями рассматривали в работе [33]. Представленный авторами данной работы карбидный слой является идеализированным, поскольку на реальных объектах вследствие взаимодействия кремния с углеродом кристаллы карбида кремния образуются не на поверхности стенки капилляра, а внедрены на определенную глубину, но перекрытие капилляра все равно имеет место (от авторов).

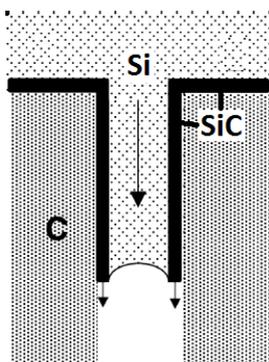


Рисунок 5. Схематичное представление пористой углеродной основы в виде параллельных капилляров

Авторы работы [34] для описания процесса пропитки углерод-углеродного материала расплавом кремния использовали модифицированное уравнение Уошберна, учитывающее явление перекрытия эффективного радиуса капилляра за счет роста слоя SiC на его стенках, а также бимодальное распределение пор с эффективными радиусами $r_1=34,2\text{мкм}$ и

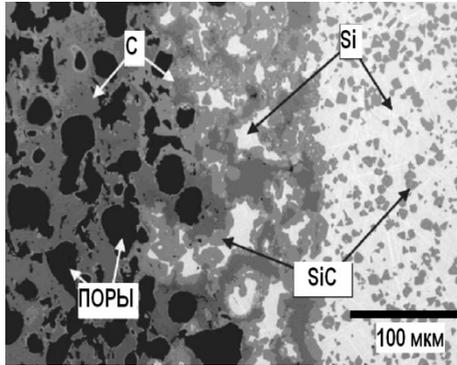


Рисунок 6. Явление перекрытия капилляров пористой углеродной основы карбидом кремния

$r_2=4,3\text{мкм}$, предварительно определенными при пропитке того же самого материала органическими растворителями. Используемая система уравнений имеет вид (20):

$$\frac{8 \cdot \eta}{r_2^2} \cdot \frac{h \cdot dh}{d\tau} - \frac{2 \cdot \sigma_{ж-г} \cdot \cos \theta}{r_1} + r \cdot g \cdot h = 0, \quad (20)$$

$$r_1(\tau) = r_{1,0} - M \cdot \tau^{0,5},$$

$$r_2(\tau) = r_{2,0} - M \cdot \tau^{0,5},$$

$$\theta(\tau) = \theta_\infty + \theta_\infty \cdot e^{B-A\tau},$$

где η – динамическая вязкость кремния;

h – глубина пропитки;

A, B, M – коэффициенты;

g – ускорение свободного падения;

r_2 – поровое пространство между углеродными филаментами;

r_2 – поровое пространство между углеродными стержнями;

$\sigma_{ж-г}$ – удельная свободная поверхностная энергия на границе жидкость-газ;

θ – краевой угол смачивания.

Результаты моделирования процесса пропитки хорошо согласуются с экспериментальными данными, полученными при силицировании углерод-углеродного композиционного материала. Действительно, согласно рисунку 8, сделанное предположение о бимодальном распределении вполне правомерно, поскольку больший капилляр r_1 определяет поровое пространство между углеродными стержнями, в то время меньший капилляр r_2 определяет поровое пространство между углеродными филаментами.

Попытка сопоставить теоретические расчеты с экспериментальными данными при силицировании углерод-углеродного материала была принята также в работе [35]. Приведенное математическое уравнение учитывает уменьшение капилляра за счет роста карбидного слоя. Кроме того, модель пористой структуры представлена в виде параллельных капилляров разного сечения, изменяющихся дискретно от минимального (d_{min}) до максимального (d_{max}) в широком диапазоне. Практический интерес представляют следующие выводы по работе. Во-первых, было показано, что существует критическое значение эффективного диаметра капилляра, при котором может быть достигнута полная пропитка крупногабаритных изделий ($275 \times 265 \times 35$ мм, толщина стенки 17,5 мм), равное приблизительно 15-20 мкм. Во-вторых, время, необходимое для проникновения расплава кремния на глубину, например 20 см, составляет 27 секунд при температуре силицирования $T=1650^\circ\text{C}$.

Сопоставление экспериментальных и расчетных результатов для случая пропитки графитов, пористая структура которых еще более разветвленная, в работе не представлена.

Ввиду практической важности правильного определения эффективного диаметра капилляра, при котором будет достигнута полная пропитка крупногабаритных заготовок с толщиной стенки 25 мм, авторами настоящей статьи были проведены исследования по определению

эффективного диаметра капилляра на различных углеродных материалах [36].

Исследования влияния структуры углеродного материала и пористости проводились на лабораторных образцах диаметром 50 мм и высотой 25 мм. В качестве углеродных наполнителей, для определения влияния структурных параметров, использовали: пековый анизотропный кокс, кокс фенолформальдегидной смолы и стеклоуглерод как набор неупорядоченных углеродных структур; искусственные графиты со степенью графитации 0,4 и 0,65, природный графит и пироуглерод в качестве упорядоченных структур.

Для определения влияния пористой структуры использовали углеродный наполнитель заданного гранулометрического состава для пресования образцов с различной плотностью, что позволило варьировать открытую пористость углеродного материала и средний эффективный диаметр капилляра. Пропитку образцов жидким кремнием проводили в вакууме при температуре около 1800°С с временем выдержки при максимальной температуре 10 минут. Средний диаметр капилляра оценивали микроскопическим методом. Оценку проводили путем измерения диаметра капилляра в нескольких областях образца с общим количеством 4000 измерений для каждого образца. Степень пропитки определяли как отношение пропитанной области образца к общей площади образца.

На рисунке 7 приведены снимки рентгеновской дефектоскопии образцов, полученных силицированием углеродной основы из природного графита с различным средним диаметром капилляра. Как видно из рисунка, недопропитанные области имеют различный размер, что позволяет установить зависимость степени пропитки, от среднего диаметра капилляра.

Для всех углеродных материалов, не зависимо от структуры, пропитываемость образцов расплавом кремния увеличивается с ростом среднего диаметра капилляра, что согласуется со всеми литературными данными и подтверждает правильность полученных зависимостей.



а) б) в) г) д)

*Рисунок 7. Рентгеновские снимки силицированных образцов на основе наполнителя из природного графита со средним диаметром капилляра
а) 1,20 мкм, б) 1,43 мкм, в) 1,46 мкм, г) 1,63 мкм, д) 1,83 мкм*

Для лучшей интерпретации полученных данных был предложен термин критический диаметр капилляра – минимальное значение среднего диаметра капилляра, которое позволяет получить полностью пропитанную углеродную основу расплавленным кремнием на необходимую глубину, в нашем случае 25 мм. Данный параметр (глубины) обеспечивает полную пропитку крупногабаритных заготовок с указанной толщиной стенки.

При детальном рассмотрении значений критического диаметра капилляра, приведенных в таблице 4, можно отметить, что все углеродные материалы, отнесенные нами ранее к группе с малой степенью совершенства структуры, имеют критические диаметры капилляров 2,1 мкм и выше, тогда как для материалов с более высокой степенью совершенства структуры его значения составляют 1,9 мкм и менее.

Таблица 4

**Значение критического диаметра капилляра
используемых углеродных материалов**

Название материала	Критический диаметр капилляра, мкм
Пироуглерод с температурой обработки 2100°C (ПУ – 2100)	1,4

Название материала	Критический диаметр капилляра, мкм
Природный графит	1,5
Среднезернистый графит со степенью графитации 0,65	1,7
Среднезернистый графит со степенью графитации 0,4	1,9
Кокс феноформальдегидной смолы	2,1
Стеклоуглерод с температурой обработки 2000°C	2,3
Изотропный пековый кокс	2,7

В результате исследований показано, что структурно упорядоченные углеродные материалы имеют критический диаметр капилляра менее 2 мкм, а не графитированные углеродные материалы более 2 мкм, что экспериментально подтверждает влияние структуры углеродного материала на процесс жидкофазной пропитки кремнием.

Установлено, что углеродные материалы с истинной плотностью менее 1,6 г/см³ могут полностью пропитываться кремнием на глубину до 25 мм при значениях открытой пористости менее 50%, тогда как углеродные материалы с истинной плотностью более 1,9 г/см³ полностью пропитываются при значениях открытой пористости более 55%.

В работе [10] были проведены как теоретические, так и экспериментальные работы по пропитке модельных капилляров диаметрами 2, 3 и 5 мм, просверленных в углеродном материале с размерами пор не больше 10³Е, а также искусственных графитов класса МПГ. Было показано, что:

1) увеличение температуры силицирования с 1700°C до 2100°C способствует увеличению глубины пропитки более чем в 3 раза на начальных стадиях пропитки;

2) вычисленные энергии активации процесса пропитки расплавом кремния углеродных материалов более чем на порядок выше таковых для

процессов вязкого течения жидкости. Из этого следует, что процесс пропитки ограничивается именно процессом растекания кремния по поверхности твердого тела и по стенкам пор.

3) результаты экспериментальных измерений хорошо спрямляются в координатах $l - \tau^{1/2}$ на начальной стадии пропитки (до 10-30 с) и $l - \tau^{1/4}$ на более поздних этапах. Авторы работы делают предположение, что перенос атомов кремния на второй стадии процесс осуществляется посредством поверхностной диффузии;

4) сравнения экспериментальных данных и теоретических расчетов по полученному авторами уравнению (21) показали сильные количественные расхождения, причины которых, по мнению авторов, неясны.

$$h = \frac{2,3(-\lg R)}{\pi \cdot \rho \cdot N} \cdot (\Delta\sigma \cdot n \pm \pi \cdot \rho \cdot g) \cdot \tau^{1/2}, \quad (21)$$

где η – динамическая вязкость кремния;

R – радиус единичного капилляра;

ρ – плотность кремния;

$\Delta\sigma$ – движущая сила процесса растекания;

g – ускорение свободного падения;

N – коэффициент скорости науглероживания кремния;

n – коэффициент, зависящий от радиуса капилляра;

τ – время пропитки.

5) как следует из уравнений (19) и (21) увеличение радиуса капилляра должно приводить к увеличению глубины пропитки, однако экспериментальные данные работы (8) свидетельствуют о противоположном. Различие, вероятно, обусловлено тем, что данные уравнения выведены на основе гидродинамики (19) и с использованием понятия движущей силы растекания (21), в то время как капиллярное поднятие основано на уравнении Лапласа. Результаты работы [37] также свидетельствуют о том, что увеличение эффективного радиуса пор графитов действительно способствует увеличению глубины пропитки материала.

Пропитка пористых графитов расплавом кремния

Марка графита	Общая пористость П, %	Эффективный радиус пор, мкм	Глубина проникновения Н, мм
СВ620	17,02	0,05	0,40-0,75
N	17,77	0,06	0,85-1,05
УТ87	17,72	0,07	0,80-0,95
ЕК77	18,65	0,10	0,95-1,25

Авторами работы [38] на примере пропитки пористого графита (Потк=35%, $r_{cp} = 2$ мкм) сплавом Al (40масс.%) – Si было показано, что зависимость глубины проникновения кремния от времени внутрь графита носит линейный характер, а не параболический, как предполагает уравнение (19).

Таким образом, из выше сказанного можно сделать вывод, что математические модели, приведенные в литературных источниках, применимы для описания процесса силицирования волокнистых углеродных материалов, а не пористых графитов. Многие из них не учитывают влияние изменения вязкости расплава жидкого кремния вследствие его науглероживания, нуклеацию карбида кремния, рост кристаллов карбида кремния, изменение краевого угла смачивания при образовании карбидной фазы, изменения сечения капилляра при образовании карбида кремния, резкого увеличения температуры на поверхности детали при силицировании, влияние примесей и структуры углеродного материала.

Выводы:

1. Экспериментально установлено влияние диаметра капилляра на полноту пропитки кремнием пористой углеродной основы.

2. Показано, что изменение диаметра капилляра на величину 0,17 мкм уже приводит к появлению непропитанных областей в силицированном материале (рисунок 11 в), г)).

3. Для сравнения различных углеродных материалов и оценки их силицируемости по критериям капиллярности необходимо предварительно экспериментально определять следующие величины, от которых зависит движущая сила растекания: $\sigma_{T-ж}$, $\sigma_{T-Г}$, $\Delta\theta$ (разность между начальным и конечным значением краевого угла смачивания на реальной пористой системе), скорость взаимодействия углерода с кремнием, функцию изменения радиуса растекающейся капли от времени, функцию изменения глубины пропитки от времени, а также отношение скорости растекания кремния по углеродному материалу к скорости капиллярной пропитки.

Список литературы:

1. Самсонов Г.В. Тугоплавкие соединения. – М. – 1963.- 398 с.
2. Рогожин. В.М. Модернизация насосных агрегатов общестационарных систем на АЭС / В.М. Рогожин, С.В. Бабушкин, В.В. Гладков и др. // Сб. тез. докл. X Международной молодежной научной конференции «Полярное сияние», Санкт-Петербург, 29 января-3 февраля, 2007 г. С.201-207.
3. Wahl G. URL: <http://www.schunkgraphite.com/sixcms/media.php /1973 /Influence-of-Silicon-Carbide-Structure-on-Running-Capabilities-of-HardHard.pdf>. Дата обращения: 1.12.2011.
4. Силицированный графит. Реклама // Цветные металлы. – 1989. – №11. – С.142.
5. Композиционные материалы и изделия из них// Каталог-справочник «Конструкционные углеграфитовые материалы в цветной металлургии». – М.: Металлургия, 1970. – С. 20–24.
6. Wang Y. The effect of porous carbon preform and the infiltration process on the properties of reaction-formed SiC / Y. Wang, S. Tan, D. Jiang // Carbon. – 2004. – №42. – С. 1833 – 1839.

7. Селезнев А.Н. Углеродистое сырье для электродной промышленности. – М.: Профиздат. – 2000. – 256 с.
8. Костиков В.И., Кошелев Ю.И., Понкратова Р.Н. Влияние вида углеродных материалов на характер взаимодействия с жидким кремнием / В.И. Костиков, Ю.И. Кошелев, Р.Н. Понкратова // Сб. «Разработка и исследование конструкционных углеродных материалов». – М.: Metallurgia, 1988. – С. 64–72.
9. Eustathopoulos N., Nicholas M.G., Drevet B. Wettability at high temperatures. Edited by R. W. Cahn.: Pergamon, Amsterdam, New-York, 1999. – 429p.
10. Тарабанов А.С., Костиков В.И. Силицированный графит. – М.: Metallurgia, 1977. – 208 с.
11. Eustathopoulos N. Dynamics of wetting in reactive metal/ceramic systems // Acta. Mater. – 1998 – Vol.46. – №7. – P. 2319–2327.
12. Eustathopoulos N. Fundamental issues of reactive wetting by liquid metals/ N. Eustathopoulos, O. Dezellus // J. Mater. Sci. – 2010. – Vol.45 – №16. – P. 4256 – 4264.
13. Костиков В.И., Варенков А.Н. Взаимодействие металлических расплавов с углеродными материалами. – М.: Metallurgia, 1981. – 184 с.
14. Sobczak N. High-temperature wettability measurements in metal/ceramic systems – Some methodological issues/ N. Sobczak, M. Singh, R. Asthana // Curr. Opin. Solid. St. M. – 2005. – №9. – P. 241 – 253.
15. Dezellus O. Wetting and infiltration of carbon by liquid silicon/ O. Dezellus, S. Jacques, F. Hodaj, N. Eustathopoulos // J. Mater. Sci. – 2005. – №40. – P. 2307 – 2311.
16. Найдич Ю.В., Колесниченко Г.А. Взаимодействие металлических расплавов с поверхностью алмаза и графита. – Киев: Наукова Думка, 1967. – 92 с.
17. Ciftja A. Wetting Properties of Molten Silicon with Graphite Materials / A. Ciftja, T. A. Engh, M. Tangstad // Met. and Mater. Trans. A. – 2010. – Vol. 41A. – №40. – P. 3183 – 3195.

18. Сумм Б.Д., Горюнов Ю.В. Физико-химические основы смачивания и растекания. – М.: Химия, 1976. – 232 с.
19. Елютин В.П. Кинетика растекания титана по графиту/ В.П. Елютин, В.И. Костиков, М.А. Маурах // Изв. ВУЗов. Черная металлургия. – 1964. – №11. – С. 5 – 10.
20. В.П. Елютин, В.И. Костиков, Б.С. Лысов, М.А. Маурах, Б.С. Митин, Е.И. Мозжухин. Высокотемпературные материалы Ч. II. Получение и физико-химические свойства высокотемпературных материалов. – М.: Металлургия. – 1973. – 464 с.
21. Dezellus O. Contribution a L'etude Des Mecanismes De Mouillage Reactif. *PhD dissertation*. Institut National Polytechnique De Grenoble, France, 2000, 273p.
22. Костиков В.И., Белов Г.В., Гидродинамика пористых графитов. – М., Металлургия. – 1988.
23. Mortensen A. Reply to “Kinetics of reactive wetting” / A. Mortensen, B. Drevet, N. Eustathopoulos // *Scr. Mater.* – 2001. – №45. – P. 953 – 956.
24. Кошелев Ю.И. Определение свободной поверхностной энергии углеродных материалов методом «сравнения»: //2-я Международная конференция по композитам: Тез. докл., 20 – 22 сентября 1994 г. – Москва, 1994. – С.237 – 238.
25. Соседов В.П. Свойства углеродных материалов на основе углерода. Справочник. – М.: Металлургия, 1975. – 335с.
26. Костиков В.И. Кинетика смачивания углеродных материалов расплавами / В.И. Костиков, Ю.И. Кошелев, А.С. Тарабанов и др. // Сб. «Конструкционные материалы на основе углерода». – М.: Металлургия, 1979. – С. 81–84.
27. Бутырин Г.М. Высокопористые углеродные материалы. – М.: Химия, 1976. – 190 с.
28. Margiotta J.C. Formation of dense silicon carbide by liquid silicon infiltration of carbon with engineered structure / J.C. Margiotta, D. Zhang, D. C. Nagle, C. E. Feeser // *J. Mater. Res.* – 2008. – Vol. 23. – №5. – P. 1237 – 1248.

29. Schulte-Fischedick J. The morphology of silicon carbide in C/C–SiC composites / J. Schulte-Fischedick, J. Mayer, M. Ruhle et al. // *Mater. Sci. Eng. A*. – 2002. – №332. – P. 146–152.
30. Дерягин Б.В. Определение удельной поверхности пористых тел по скорости капиллярной пропитки // *Коллоидный журнал*. – 1946. – Т. VIII. – №1-2. – С. 27–30.
31. Voytovych R. Reactive Infiltration of porous graphite by NiSi alloys / Voytovich R., Bougiouri V., Calderon N.R., et al. // *Acta Materialia*. – 2008. – №56. – P. 2237–2246.
32. Israel R. Capillary interactions between molten silicon and porous graphite / Israel R., Voytovych R., Protsenko P., et al. // *J. Mater. Sci.* – 2010. – №45. – P. 2210–2217.
33. Einset E. Capillary infiltration rates into porous media with application to Silcomp processing // *J. Am. Ceram. Soc.* – 1996. – №79. – P. 333–338.
34. Kumar S. Capillary infiltration of liquids into 3D-stitched C-C preforms. Part B: kinetics of silicon infiltration / Kumar S., A. Kumar, R. Devi, et al // *J Eur. Ceram. Soc.* – 2009. – №29. – P. 2651– 2657.
35. Gern F.H.. Liquid silicon infiltration: description of infiltration dynamics and silicon carbide formation / F.H. Gern, R. Kochendörfer // *Composites Part A*. – 1997. – №28. – P. 355–364.
36. Бубненко И.А., Кошелев Ю.И., Орехов Т.В., Гаврилова Н.В. Влияние структуры углеродного наполнителя и пористости на глубину пропитки заготовок при силицировании // Тез. доклада 9-ой Международной конференции: «Углерод: фундаментальные проблемы науки, материаловедение, технология». – Москва. – г. Троицк, 6 – 9 ноября 2014 г. – С. 74 – 76.
37. Gifja A. Wettability of silicon with Refractory Materials / A. Gifja, M. Tangstad, T. Abel Engh. – Report of Norw. Univ. of Sci. and Tech. – 2008. – 37 p.
38. Calderon N.R. Pressureless infiltration versus wetting in AlSi/graphite system / N.R. Calderon, R. Voytovych, J. Narciso, et al // *J. Mater. Sci.* – 2010. – №45. – P. 4345 – 4350.

К ОПРЕДЕЛЕНИЮ МОДУЛЯ СДВИГА СЛОИСТЫХ КОМПОЗИЦИОННЫХ МАТЕРИАЛОВ

Мостовой Г.Е., Конюшенков А. А.

При расчете конструкций из слоистых композиционных материалов одними из важнейших упругих характеристик являются модули сдвига, как межслоевые, так и модули сдвига в плоскости укладки армирующих наполнителей.

Для определения модулей сдвига в плоскости укладки армирующих наполнителей слоистых композиционных материалов наиболее надежным, достоверным и простым методом является кручение трубчатых образцов [1]. Но изготовление последних часто не представляется возможным из-за технологических проблем их получения, поэтому наиболее распространенными способами изучения и контроля сдвиговых упругих характеристик являются стандартизованные методы испытания на сдвиг при растяжении и сжатии плоских образцов в специальных приспособлениях.

ГОСТ Р 50578-93 [2] рекомендует для композиционных полимерных материалов метод перекашивания пластин 150Ч150Ч(0,5-10) мм) при испытании на сжатие в приспособлении, исключающем потерю устойчивости. Для увеличения устойчивости рекомендуется по площади зажима наклеивать стеклотекстолитовые накладки толщиной, равной двукратной толщине образца. Угловая деформация определяется с помощью четырех тензодатчиков, наклеиваемых попарно с каждой стороны пластины.

ГОСТ 24778-81[3] распространяется на листовые пластмассы и устанавливает два метода определения прочности при сдвиге в плоскости листа (*A* и *B*), предназначенные для сравнительной оценки пластмасс.

Сущность метода *A* заключается в измерении прикладываемой нагрузки при испытании образца в заданных условиях деформирования путем перекашивания в шарнирной раме жестко закрепленного в ней об-

разца с квадратным рабочим полем со стороной (50 -100) мм. Толщина испытываемых пластин должна находиться в интервале значений (0,5-10) мм.

Сущность метода *Б* заключается в измерении растягивающей нагрузки при испытании образца в заданных условиях нагружения путем приложения касательных напряжений по кромкам квадратного рабочего поля образца с помощью специального «клещевидного» приспособления.

Модуль сдвига определяют по показаниям тензорезисторов, наклеиваемых вдоль двух диагоналей рабочего поля испытываемого образца. В отличие от ГОСТ Р 50578-93 для предотвращения потери устойчивости тонких образцов рекомендуется не только наклеивать наклейки по площади зажима, но и в случае испытаний тонких образцов, допускается склеивать их в один пакет. Количество образцов в пакете определяется экспериментально, исходя из условия сохранения устойчивости. Также для повышения устойчивости допускается испытание клееного трехслойного образца, когда между двумя образцами вклеивается вкладыш из пористого материала типа пенопласта, при этом необходимо наклеить также металлические наклейки толщиной, равной толщине вкладыша.

Корректное определение модуля сдвига по указанным двум стандартам требует выполнения нескольких условий:

- кропотливая, тщательная пробоподготовка,
- высокая точность изготовления самих приспособлений, крепежных вспомогательных средств, которая сводит до минимума люфты, влияющие на степень нелинейности получаемых диаграмм «нагрузка-деформация».

Для слоистых ортогонально армированных композиционных материалов с полимерной матрицей стандарт ASTM D 3518/D 3518M-94 (2007) [4] и аналогичный ему стандарт ГОСТ 32658-2014[5] предлагают определять модуль сдвига в плоскости, перпендикулярной плоскости укладки слоев и расположенной вдоль направления укладки наполнителя методом растяжения образцов-полосок шириной 25 мм и длиной (200-300) мм в направлении *X*, расположенном под углом 45° к направлению армирования.

Для испытаний таких образцов применяют стандартные захваты (клиновые самозатягивающиеся, пневматические, гидравлические). Допускается применение накладок для исключения проскальзывания образца в захватах.

Более простой с позиций пробоподготовки, испытания и расчета является метод кручения пластины при четырех - точечном изгибе по схеме, предложенной в [6].

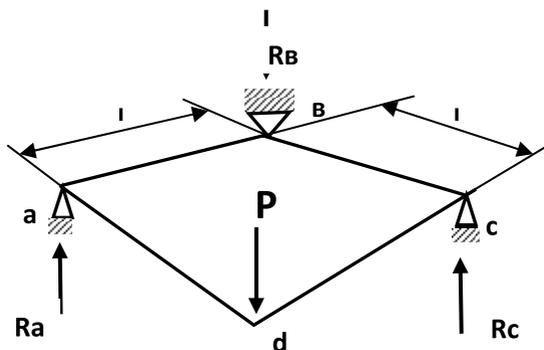


Рисунок 1. Схема испытания пластины кручением при четырехточечном изгибе

Примечание: P – прикладываемая нагрузка, R_a , R_b , R_c – реакции опор.

Испытания по предложенной схеме проводили на разработанном и изготовленном приспособлении для испытаний на машине Z250 фирмы Zwick / Roell. Платформа приспособления имеет два паза таврового профиля для перемещения опор по диагоналям квадрата. Это дает возможность менять расстояние между опорами l_0 в пределах (50-150) мм в зависимости от толщины исследуемой пластины. Радиус наконечников опор и нагружающего индентора составил 2.0 мм. Для данной схемы нагружения измерение прогиба пластины проводили под точкой приложения нагрузки. Измерение прогиба проводили с помощью щупового датчика. В соответствии с этим формула для определения модуля сдвига имеет вид [6]:

$$G_{xy} = 3Pab / 4h^3\psi_0, \quad (1)$$

где G_{xy} – модуль сдвига в плоскости укладки слоев,

h – толщина пластины, мм,

w_0 – прогиб под нагрузкой P .

Учитывая рекомендации [6], для получения гарантированной линейной зависимости между нагрузкой и прогибом, величина прогиба образцов при испытаниях не превышала $0,8 h$ ($0,44 \dots 0,74$).

В настоящей работе испытания проводили на пластинах квадратного сечения со стороной квадрата $l = 60, 110$ и 160 мм, при соотношении $l_0 / h = 11.1 \dots 55.4$. Скорость перемещения активного захвата составляла 5 мм/мин. Ошибка определения нагрузки не превышала 0.3% , прогиба пластины – 0.1% . Для апробации методики использовали пластины, изготовленные из углерод - углеродного материала на тканой основе саржевого плетения, однонаправленные углепластики, а также углепластики комбинированного армирования, сочетавшие тканые слои со слоями однонаправленной выкладки.

Пластины были получены методом вакуумного прессования. На некоторых пластинах локальная разнотолщинность поверхности пластин, соприкасавшихся с резиновым мешком достигала $0,4$ мм, образуя бугристый рельеф.

Для проверки влияния качества поверхности пластин на изменение величины G_{12} все исследованные пластины испытывали, надавливая индентором сначала на бугристую поверхность в угловой точке «а», после чего пластину переворачивали другой (гладкой) стороной и надавливали индентором на нее в той же точке «а». Аналогично нагружали пластины и в т. «d». В обоих случаях нагружение проводилось пятикратно.

Для уточнения влияния положения укладки армирующего наполнителя по отношению к нагружающему индентору пластины нагружали последовательно в двух точках: сначала 5 раз в одной угловой точке «а», а потом пластину поворачивали на 90° и нагружали 5 раз в угловой точке «d».

Все исходные данные образцов, условия и результаты испытаний заносили в базу данных управляющего компьютера испытательной машины. Статистический обсчет результатов проводили с помощью программы «Excel».

Диаграммы деформирования, полученные при испытании, подтвердили линейный характер деформирования пластин из исследованных ма-

териалов при прогибе в диапазоне значений $\Delta \psi = (0,44 \dots 0,74) \text{ h}$. На рис.2 показаны типичные диаграммы для С-С- материала на тканой основе. Результаты испытаний пластин с размерами 110Ч110Чh мм

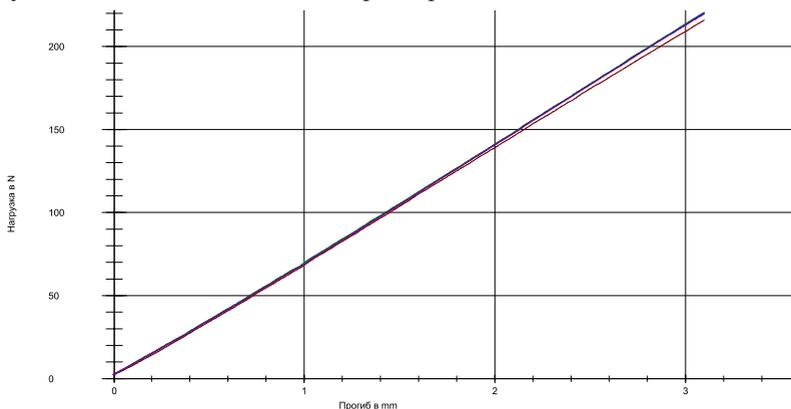


Рис. 2. Диаграмма деформирования С-С- материала на тканой основе представлены в таблице 1.

Статистическая обработка полученных результатов с использованием критериев Стьюдента и Фишера показала незначимость влияния качества поверхности исследованных пластин в результате перевертывания пластин на определяемую величину средне - арифметического значения G_{12} , так как для всех исследованных пластин различие между значениями модуля сдвига ΔG_{12} оказывалось равным или меньше стандартного отклонения S при определении G_{12} для каждого варианта положения пластины (точка **a** «верх» → точка **a** «низ») (табл.1).

При повороте пластин на 90° (точка **a** «верх» → точка **d** «верх») в шести случаях из двенадцати (№№2-2, 2-4, 4-2, 4-4, 7-2, 7-4) было отмечено превышение ΔG_{12} над стандартными отклонениями S при определении модуля сдвига до и после перевертывания пластины (точка **d** «верх» → точка **d** «низ») (табл.1). Это превышение, как показала статобработка, обусловило значимое различие в соответствующих средних значениях G_{12} . Несмотря на значимость различия, в этих случаях максимальная разница в полученных значениях модуля не превысила 1.1% (п/п 4-2, 4-4).

Таблица 1

№ п/п	Материал	Расстояние между опорами l_0 , мм	Толщина пластин, h, мм	Прогиб щ, мм	G_{12} , ГПа	S/v , ГПа/%	P_{12} , ГПа	$\dot{\zeta}/v', \text{ ГПа}/\%$	Расположение угловых точек под нагрузкой	
1	2	3	4	5	6 *	7****	8**	9***	10	
1-1	ЭПС-И101 + лентата 300-12К-230, 20 слоев (однонаправленный)	99.4	4.51 (22)	2.25 (.49)	3,63	0,04/1,10	3.62	0,05/1,38	Точка a , верх, исходное положение	
1-2					3,62	0,05/1,38				Точка d , верх, поворот на 90°
1-3					3,59	0,05/0,39				Точка a , низ, исходное положение
1-4					3,66	0,07/1,91				Точка d , низ, поворот на 90°
2-1	ВСЭ-21, ткань Poshet 03257 + лента 300-12К-230 16 слоев	99.4	3,64 (27,3)	2,0 (0,55)	15,87	0,18/1,16	15,85	0,17/1,05	Точка a , верх, исходное положение	
2-2					15,72	0,13/0,85				Точка d , верх, поворот на 90°
2-3					15,94	0,15/0,93				Точка a , низ, исходное положение
2-4					15,88	0,15/0,97				Точка d , низ, поворот на 90°

№ п/п	Материал	Расстояние между опорами l_0 , мм	Толщина пластин, h , мм	Прогиб δ , мм	G_{12} , ГПа	S/v , ГПа /%	P_{12} , ГПа	$\dot{\delta} / v',$ ГПа /%	Расположение угловых точек под нагрузкой	
1	2	3	4	5	6 *	7***	8**	9***	10	
3-1	ВСЭ-21, ткань Porcher 03257	99,4	2,71 (36,7)	1,99 (0,74)	5,25	0,12/2,29	5,20	0,14/2,69	Точка a , верх, исходное положение Точка d , верх, поворот на 90° Точка a , низ, исходное положение Точка d , низ, поворот на 90°	
3-2						0,05/0,96				
3-3						5,16				0,22/4,26
3-4						5,21				0,18/3,45
4-1	ЭПС-И101, ткань Porcher 0325, 12 слоев	99,4	2,71 (36,7)	1,99 (0,73)	2,45	0,17/6,94	2,52	0,09/2,95	Точка a , верх, исходное положение Точка d , верх, поворот на 90° Точка «a», низ, исходное положение Точка d , низ, поворот на 90°	
4-2						2,45				0,14/5,71
4-3						2,54				0,06/2,36
4-4						2,63				0,10/3,80

№ п/п	Материал	Расстояние между опорами l_0 , мм	Толщина пластин, h, мм	Прогиб щ, мм	G_{12} , ГПа	S/ν , ГПа/%	P_{12} , ГПа	\dot{S}/ν' , ГПа/%	Расположение угловых точек под нагрузкой	
1	2	3	4	5	6 *	7***	8**	9***	10	
5-1	ВСЭ - 21, лента 300-13К-230	99,4	5,42 (18,3)	2,02 (0,44)	5,73	0,13/2,27	5,86	0,12/2,04	Точка а, верх, исходное положение	
5-2					5,96	0,05/0,84				Точка в, верх, поворот на 90°
5-3					5,81	0,07/1,20				
5-4					5,93	0,05/0,84				Точка в, низ, поворот на 90°
6-1	ВСЭ - 21, ткань Porcher 03257+ лента 300-12К-239, 16 слоев	99,4	3,61 (27,5)	2,01 (0,56)	18,53	0,18/0,97	18,33	0,21/1,15	Точка а, верх, исходное положение	
6-2					18,21	0,13/0,71				Точка в, верх, поворот на 90°
6-3					18,36	0,19/1,05				
6-4					18,21	0,18/0,99				Точка в, низ, поворот на 90°

№ п/п	Материал	Расстояние между опорами l_0 , мм	Толщина пластин, h , мм	Прогиб δ , мм	G_{12} , ГПа	S / ν , ГПа /%	P_{12} , ГПа	$\dot{\delta} / \nu'$, ГПа /%	Расположение угловых точек под нагрузкой	
1	2	3	4	5	6 *	7 ***	8 **	9 ***	10	
7-1	С-С – композит, ткань	99,4	6,13 (16,2)	3,13 (0,51)	9,09	0,07/0,77	9,03	0,10/1,11	Точка а , верх, исходное положение	
7-2					8,90	0,08/0,90				Точка в , верх, поворот на 90°
7-3					9,08	0,05/0,55				
7-4					9,07	0,08/0,88				Точка в , низ, поворот на 90°

Примечание: * - в столбце 6 приведены средние значения G_{12} для каждого вида материала и варианта испытания,

** - в столбце 7 в числителе приводятся значения среднеквадратического отклонения S , в знаменателе - коэффициента вариации ν для каждого вида материала и варианта испытания,

*** - в столбце 8* приведены средние значения P_{12} для каждого вида материала независимо от варианта испытания,

**** - в столбце 9 в числителе приводятся обобщенные значения среднеквадратического отклонения $\dot{\delta}$, а в знаменателе - коэффициента вариации ν' для каждого вида материала независимо от варианта испытания.

Также в данной работе была проведена оценка влияния масштабного фактора (размера пластин при $h=\text{const}$) на изменение G_{12} . Анализ данных, представленных в таблице 2, показал, что изменение расстояния между опорами в пределах 50...150 мм, и, соответственно, изменение соотношения l_0 / h в пределах 11,1...55,4 не повлияли существенно на величину G_{12} исследованных вариантов слоистых композиционных материалов. Максимальное снижение модуля отмечалось на пластинах с $l_0 = 50\text{мм}$ для материала с эпоксидным связующим, армированного углеродными лентами (вариант 1) и составило только 1,1%.

Таблица 2

Влияние размеров пластины на величину модуля сдвига G_{12}

№ п/п	Материал	Расстояние между опорами l_0	Толщина пластин, h	l_0 / h	G_{12}	S	ν	
		мм			ГПа		%	
1	Однонаправленный углепластик (углер. ленты). Вариант 1	50,1	4,50	11,1	3,28	0,12	3,66	
		99,4			22,1	3,62	0,05	1,49
		150,0			33,3	3,67	0,06	1,51
2	Комбиниров. углепластик (ткань+углеродные ленты). Вариант 1	50,1	3,64	13,8	14,17	0,22	1,56	
		99,4			27,3	15,85	0,17	1,05
		150,0			41,2	15,45	0,16	1,01
3	Углепластик на тканой основе. Вариант 1	50,1	2,71	18,5	4,57	0,06	1,42	
		99,4			36,7	5,20	0,14	2,69
		150,0			55,4	4,96	0,26	5,21
4	Углепластик на тканой основе. Вариант 2	50,1	2,71	18,5	2,99	0,05	1,76	
		99,4			36,7	3,05	0,09	2,96
		150,0			55,4	2,71	0,14	5,11

№ п/п	Материал	Расстояние между опорами l_0	Толщина пластин, h	l_0 / h	G_{12}	S	ν
		мм			ГПа		%
5	Однонаправленный углепластик (углер. ленты). Вариант 2	50,1	4,54	11,0	5,49	0,13	2,34
		99,4		21,9	5,86	0,12	2,12
		150,0		33,0	5,53	0,11	2,08
6	Комбиниров. углепластик (ткань+углеродные ленты). Вариант 2	50,1	3,61	13,8	18,96	0,37	1,95
		99,4		27,5	18,33	0,21	1,13
		150,0		41,6	18,07	0,19	1,06

Приведенные результаты показывают, что независимо от схемы армирования можно использовать пластины с соотношением $l_0 / h = 11$ без снижения модуля сдвига по сравнению с рекомендованным в [1] соотношением $l_0 / h \geq 15$.

Таким образом, разработанное приспособление для испытания пластин из композиционных материалов кручением методом четырехточечного изгиба позволяет просто и надежно определять модуль сдвига, используя формулу, предложенную в [1].

Список литературы

1. Тарнопольский Ю.М., Кинзис Т.Я. Методы статистических испытаний армированных пластиков. - 3-е изд., перераб. и доп. - М.: Химия, 1981. -272 с., ил.
2. ГОСТ Р 50578-93. Материалы композиционные полимерные. Метод испытания на сдвиг перекашиванием пластины. М.: Издательство стандартов. 1993
3. ГОСТ 24778-81. Пластмассы. Метод определения прочности при сдвиге в плоскости листа. М.: Издательство стандартов, 1981.

4. ASTM D 3518/D 3518M-94 (2007). Standard test method for in-plane shear response of polymer matrix composite materials by tensile test of a $\pm 45^\circ$ laminate.
5. ГОСТ 32658-2014. КОМПОЗИТЫ ПОЛИМЕРНЫЕ. Определение механических характеристик при сдвиге в плоскости армирования методом испытания на растяжение под углом +45 град. Москва. Стандартиформ. 2014
6. Пространственно-армированные композиционные материалы: Справочник / Ю.М. Тарнопольский, И.Г. Жигун, В.А. Поляков - М.: Изд-во «Машиностроение», 1987.-224 с.: ил.

ИСПЫТАТЕЛЬНЫЙ ЦЕНТР АО «НИИГРАФИТ»

Е.Г. Чеблакова

*Метод важнее открытия, ибо правильный метод приведет
к новым, еще более ценным открытиям*

Л.Д. Ландау

Испытательный Центр углеродных материалов (ИЦ) АО «НИИГрафит» был создан в марте 2006 года на базе двух отделов института – физико-химических и физико-механических методов исследования. Нормативными документами для создания и аккредитации Центра послужили: система аккредитации аналитических лабораторий (центров) (СААЛ), устав Института, требования ГОСТ Р ИСО/МЭК 17025-2006, ГОСТ Р ИСО 9001-2008, ГОСТ РВ 15.002-2003, ГОСТ Р ИСО 5725 и федеральный закон РФ от 27.04.1993 г. №4871-1 «Об обеспечении единства измерений».

Испытательный центр имеет аттестат аккредитации, подтвержденный органом по аккредитации Ассоциацией аналитических центров «Аналитика» в соответствии с областью аккредитации продукции, испытания которой проводятся в целях ее сертификации или декларирования соответствия нормативной документации (верификация продукции).

Ежегодно осуществляется инспекционный контроль ИЦ представителями ААЦ «Аналитика» для проверки наличия условий, гарантирующих достижение и поддержание высокого уровня качества проводимых в ИЦ работ (анализов, измерений, испытаний), выполнения требований, предъявляемым к аккредитованным лабораториям (Центрам). Также проводится внешний контроль результатов испытаний путем межлабораторных сравнительных испытаний одной и той же пробы или серии проб в рамках договоров с внешними организациями.

Испытательный центр укомплектован высококвалифицированными специалистами, имеющими соответствующее профильное образование, профессиональную подготовку и большой опыт проведения работ в области прикладной аналитической химии и механики.

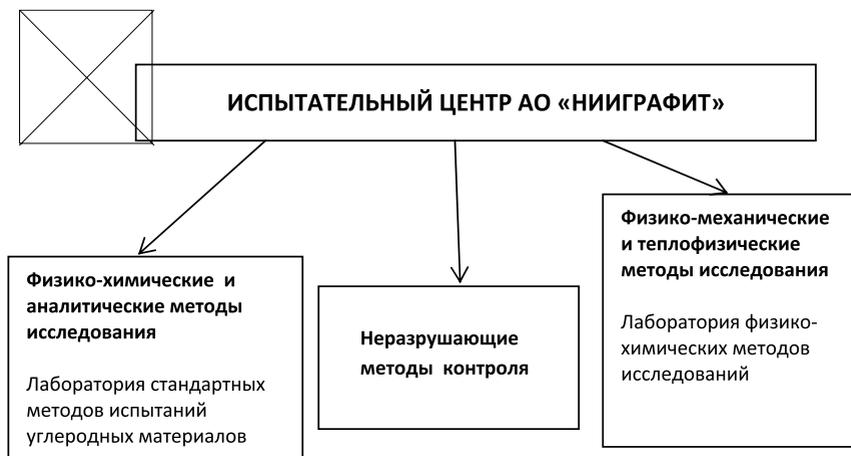
Испытательный центр осуществляет контроль качества и проводит испытания материалов и продукции, в том числе для целей подтверждения соответствия, осуществляет проведение научно-исследовательских работ, разработку методик и совершенствование методов испытаний для внешних заказчиков и технологических подразделений внутри института.

Задачи ИЦ не сводятся только к разработке методик анализа и контролю их состава в соответствии с требованиями представителей других наук и отраслей техники. Результатом взаимодействия аналитиков, материаловедов и прочнистов может быть обнаружение новых закономерностей, которые позволяют понять особенности исследуемых материалов, оптимизировать параметры материалов и технологии их производства. В итоге химический и физический анализ материалов в некоторых случаях становится составной частью технологии получения материала с заданными свойствами.

Испытательный центр активно участвует в модернизации нормативной базы по стандартизации методов аналитического и прочностного контроля; в проведении межлабораторных сравнительных испытаний; в обучении молодых специалистов; оказывает информационную и консультативную помощь аналитическим лабораториям других институтов и технологическим отделам, ЦЗЛ заводов.

В настоящее время испытательный центр состоит из трех блоков и насчитывает в своем составе 23 специалиста.

Испытательный центр работает как с внутренними, так и с внешними контрагентами.



*Структура Испытательного центра
углеродных материалов АО «НИИГрафит»*

ОБЛАСТЬ ДЕЯТЕЛЬНОСТИ

1. Продукция графитированная, угольная, изделия из этих материалов, продукция для алюминиевой и электродной промышленности.
2. Материалы графитированные и обожженные антифрикционные.
3. Материалы графитированные и обожженные антифрикционные с металлической пропиткой
4. Материалы графитированные различного назначения, изделия из них
5. Графит особой чистоты, графит повышенной чистоты
6. Изделия из графита силицированного, борированного, боросилицированного, алюмокарбидкремниевое, медносилицированное.
7. Графитопластовый материал и графит, пропитанный различными смолами.
8. Графит искусственный, измельченный порошковый.
9. Углеродные волокна, ткани, жгуты, полиакрилонитрильные (ПАН) и вискозные (ГЦ) волокна и жгуты.

10. Сырьевые материалы: коксы, природный графит, пеки, шунгиты, базальты, сажи и др.
11. Полимерные композиционные материалы, армированные непрерывными углеродными, борными, органическими и др. волокнами, материалы композиционные на основе углеродных волокон и тканей.
12. Углерод-углеродные и углерод-керамические композиционные материалы.
13. Углеродные и базальтовые волокна, текстильные структуры.
14. Искусственные графиты, антифрикционные материалы: силицированный графит и графитофторопласты.
15. Изделия для медицины из углеродных материалов: имплантаты, эндопротезы, микродренажи.
16. Полимерные композиционные материалы.
17. Отходы и побочные продукты при производстве углеродных материалов.

Работа блока физико-химических и аналитических методов анализа заключается в обеспечении количественного и качественного химического анализа углеродных материалов для оценки соответствия требованиям ГОСТов РФ, технических условий (ТУ) и технологических процессов (ТП).

Основная работа блока «Физико-механических и теплофизических методов исследований» заключается в обеспечении надежного и качественного определения комплекса физико-механических свойств материалов, в интервале температур 20-3200°С материалов на основе углерода, необходимого для проведения прочностных расчетов деталей или конструкций, используемых в военной технике. Также задачей блока является проведение испытаний материалов, в том числе углеродных волокон, жгутов и микропластика, на соответствие полученных показателей требованиям ТЗ, ТУ, ГОСТов РФ.

СПИСОК МЕТОДОВ

Испытательный центр обладает современной аппаратурной базой, стараясь ежегодно пополнять и модернизировать ее с учетом требований времени и вновь поставленных задач.

Сотрудники Испытательного центра активно участвуют в жизни института, принимают участие в Федеральных целевых программах, Гособорон заказах, делятся своими наработками и опытом со смежниками, которые используют идентичные методы исследований.

Сотрудники Центра имеют многочисленные публикации в различных изданиях, являются авторами патентов и рацпредложений. Ими разработано огромное количество методик по исследованию углеродных материалов.

Повышение квалификации сотрудников является обязательным и планируемым видом деятельности и осуществляется на основании «Плана повышения квалификации сотрудников Центра». Дополнительно сотрудники Испытательного центра систематически (несколько раз в год) принимают участие в работе семинаров, школ, коллоквиумов, посещают выставки, работают с нормативными документами, публикуют статьи и тезисы докладов, обучаются на рабочих местах.

Услугами Испытательного центра пользуются сотни заказчиков, в том числе из ближнего зарубежья, все, кому необходимы независимые и объективные данные о качестве материала.

Сотрудники Испытательного центра проводят экспертную деятельность при решении всевозможных арбитражных задач для внешних заказчиков.

Они всей душой болеют за дело, которому посвятили свою трудовую деятельность. Их труд оценен медалями «За доблестный труд», «Ветеран труда», почетными грамотами и званиями.

НАИБОЛЕЕ КРУПНЫЕ РАЗРАБОТКИ ЗА 2013 – 2014 ГГ.

Разработаны:

1. методы межотраслевого сличения;
2. методика определения скорости окисления образцов углеродных материалов в токе кислорода воздуха и диоксида углерода с оценкой величины энергии активации;
3. методика определения присутствия активных функциональных групп в углеродных материалах;
4. методика определения железа в кристаллическом кремнии фотометрическим методом;
5. методика определения рентгеноструктурных (рентгенофазовых) характеристик углеродных материалов: межплоскостного расстояния d_{002} , степени графитации g , размеров кристаллитов L_a , L_c на приборе Bruker A8 Advance (Германия);
6. методика определения удельной теплоемкости углерод-углеродных и углерод-керамических материалов на приборе NETZSCH STA-449 F1 Jupiter (Германия);
7. методики пробоотбора, пробоподготовки и исследования для тройных и бинарных смесей углеродных материалов.
8. методика определения сдвиговой прочности и модуля сдвига объемно-армированных углерод-углеродных и углепластиковых материалов.
9. методика определения исходного напряженного состояния деталей из углеродных композиционных материалов
10. комплекс унифицированных методик определения прочностных, упругих и деформационных свойств конструкционных углеродных материалов, композиционных материалов, в том числе объемно армированных, в интервале температур 20-3200°C.

Проведены:

1. исследования аппретирующих составов на основе различных органических веществ для улучшения технологических характеристик углеродных жгутов;

2. исследования термостойкости экспериментальных образцов радиационных модификаций композитов на основе фторопласта-4 и графита различного состава с использованием термического анализа и многое другое;

3. исследование влияния длительного хранения на исходное напряженное состояние деталей, используемых в спецтехнике.

ОСНОВНЫЕ ПОТРЕБИТЕЛИ ПРОДУКЦИИ И ПАРТНЕРЫ:

- Предприятия Госкорпорации «Росатом»
- Предприятия военно-промышленного комплекса
- Нефтехимическая и химическая промышленности
- Metallургические предприятия
- Предприятия медицинского назначения
- Предприятия коммерческой направленности
- Малый бизнес

ОБОРУДОВАНИЕ ИСПЫТАТЕЛЬНОГО ЦЕНТРА АО «НИИГРАФИТ»

Развитие физико-химических методов исследования потребовало подбора и комплектование аналитической аппаратуры, которое проводилось в соответствии с основной задачей аналитического комплекса – изучением состава и структуры углеродных материалов (УМ).

Разнообразие УМ (коксы, пеки, графиты, ткани, волокна, жгуты, препреги и многое др.) и необходимость их комплексного исследования побудило развить в институте одновременно несколько направлений анализа, обеспечивающих в совокупности полную структурно-вещественную характеристику изучаемых материалов.

В связи с появлением в последние десятилетия новых углеродных материалов возникла необходимость поиска новых путей и методов под-

хода к их исследованиям. Потребовалось расширение аппаратного оснащения Испытательного центра и модернизации уже действующего оборудования, что и было выполнено за последние годы.

Проводятся специальные методические разработки и модернизация оборудования, позволяющая значительно повысить точность и чувствительность определений. Постепенно происходит внедрение более прогрессивных физико-химических и физико-механических методов взамен классических аналитических методов анализа, которые, обязательно, остаются в качестве арбитражных.

Аналитические комплексы Испытательного центра



Автоматизированная система ASAP 2020 (Micromeritics, США)



Прибор STA-449 F1 Jupiter (NETZSCH, Германия)



Дифрактометр A8 Advance (Bruker, Германия)



Портативный рентгенофлуоресцентный спектрометр (анализатор) X-MET 5000 (Oxford, Великобритания).



Элементный анализатор EuroVector EA3000 (Италия)



Волновой рентгенофлуоресцентный спектрометр S8 Tiger (США).



Универсальная испытательная машина Zwick/Roell Z010 для исследований и определения прочностных и деформационных характеристик углеродных нитей, тканей



Универсальная испытательная машина Zwick/Roell Z250 для испытаний на растяжение, сжатие и изгиб.



Высокотемпературная установка ИМГ 3000-1000 для испытаний образцов на растяжение, сжатие и изгиб в среде инертного газа и вакууме в диапазоне температур 20-3000°C



Копер маятниковый Zwick/Roell B5113.303



Универсальный твердомер Zwick/Roell BTC-FR2.5TN.DP14

О ВОЗМОЖНОСТИ ИСПОЛЬЗОВАНИЯ СУЩЕСТВУЮЩИХ МАТЕРИАЛОВ И ОПРЕДЕЛЕНИЕ НАПРАВЛЕНИЙ РАЗРАБОТКИ ИХ НОВЫХ ТИПОВ (ОБЗОР)

Бутырин Г.М.

Введение

Одним из первых углеродных композиционных материалов для защиты кромок крыла космического летательного аппарата «Буран» являлся углерод-керамический композиционный материал «Гравимол» [1-3, 5], в создании которого основное участие приняли три организации – ГУП «НИИГрафит», ФГУП «ВИАМ» и НПО «Молния». При этом выбор и отработка технологии производства и испытаний системы теплозащиты носового обтекателя и кромок крыльев являлись наиболее ответственными задачами в создании возвращаемого многоразового КА.

Отечественные углерод-углеродные и углерод-керамические композиционные материалы

* В основу материала «Гравимол» было положено создание пористого каркаса (*преформы*) секций крыльев на основе прошитых пакетов углеродной ткани из вискозы, пропитка их полимерными смолами с последующими стадиями полимеризации и отверждения и высокотемпературных обработок: карбонизации (Кб), стабилизирующей термообработки (СТО-1), уплотнения пиролитическим углеродом (УПУ) и ТО-2 для защиты углеродного волокна (УВ) ткани и в случае необходимости – проведение повторных операций УПУ (ДУПУ и ДТО-2), а на финишной операции – (боро)силицирование [3, 5].

С точки зрения задач «пассивной» и особенно «активной» защиты аппарата «ГПВРД» следует вернуться к анализу пористой структуры и проницаемости пористых основ ранее - созданных в АО «НИИГрафит» УУКМ и УККМ (с позиций «активной» защиты), а теплофизических и физико-механических характеристик конечных материалов – для целей «пассивной» защиты [1, 3, 5-7].

* К таким материалам прежде всего следует отнести: конечный УККМ «Гравимол» – для «пассивной» защиты, а его пористый каркас на основе углеродных тканей из вискозы, прошедший все стадии технологического процесса, кроме боросилицирования – для целей «активной» защиты [3, 5].

* Следующим в этом ряду стоит материал «Карбосил», представляющий собой УККМ на основе высокопрочного высокомодульного УВ и жаростойкой комбинированной углерод-карбидной матрицы, легированной бором [1, 6, 7], получаемый по технологии, близкой к таковой изготовления материала «Гравимол».

Технология изготовления изделий из УККМ «Карбосил» использует хорошо отработанные в заводской практике приемы, позволяющие достичь оптимальных свойств КМ на конечном этапе производства, последовательно прошедшего стадии: – выкладки и сшивки полотен/лент (пакетов) заданных размеров из жгутов УВ на основе ПАН'а марки ВМН-4 ($\rho_K \geq 1.64 \text{ г/см}^3$; $\sigma_{\text{изг}} \geq 1078 \text{ МПа}$ – в пластике; $E \geq 225 \text{ ГПа}$)*; – пропитки полотен/лент термореактивной смолой (возможно с добавками силоксанов, например, смолы СФ-294; ООО «Суперпласт», Москва с высоким выходом коксового остатка после Кб; – выкладки под заданными углами пакета пропитанных слоев полотен/лент; – прямого прессования набранных пакетов ($P_{\text{уд}} = 0.6 \cdot 1.4 \text{ МПа}$; $T_{\text{пр}} = 180 \pm 5^\circ \text{C}$) для получения углепластиковой заготовки/детали (УГПЗ); – ТО/(Кб) УГПЗ при температуре $T_0 \leq 1500^\circ \text{C}$ в вакууме или инертной среде (вак./ ин. ср.); – ТО-I в вак./ ин. ср. → УПУ → ТО-2 в вак./ ин. ср. – для случая возможного использования в качестве «активной» защиты; – (боро)силицирование углерод-уг-

леродной пористой основы (УУПО) в газопаровой/жидкой фазе [1, 5-10] – для возможного использования в качестве «пассивной» защиты.

* Материал «Граурикс» представляет собой УУКМ [11] на основе тканей различной текстильной структуры или жгутов УВ со средним/высоким модулем упругости, с последующей выкладкой тканей или намоткой жгутов УВ [1, 6, 8, 11, 13], прошивкой углеродной шовной нитью [12] на оправке; пропиткой тканей/жгутов полимерной смолой и ее отверждением для получения углепластиковой заготовки (УГПЗ). Затем она подвергается Кб, СТО при 1000ч2000 °С для перевода ее в углерод-углеродный материал, который затем подвергается УПУ пиролизом сетевого газа в электровакуумных печах (ЭВП) при заданных условиях процесса (t, P, T, v) для достижения заданных физико-механических и теплофизических свойств [11] – по аналогии с материалами «Гравимол» и «Карбосил» – до их боросилицирования [1-3, 5-8].

* Пиролитический графит армированный марок УПА-3 и УПА-4, производимый на основе наполнителя – УВ или термически стабилизированного жгута «Олилон» ($S_{уд} = 0.47 \text{ м}^2/\text{г}$) из ПАН-волокна, на основе которых механическим вязанием создается полотно сетчатой структуры с ячейками овальной формы, которое раскраивают по лекалам на заданные элементы. Из них сшивают основу изделия/детали, фиксируют на шаблоне из графита, помещают в ЭВП и проводят УПУ для придания УУПО изделия прочности, обеспечивающей сохранение ее формы осажденным слоем ПУ, и уплотняемой далее пиролитическим графитом (ПГ) [14, 15; НИИ-графит. Данные о продукции. Информационный листок №16, б/г, 1 с.].

При получении материала УПА-4 в качестве армирующего наполнителя используют ткани на основе вискозы (Урал-ТМ/4 [12] или ТГН-2М [13]), раскраивая их на элементы, которые потом сшивают в пакеты шовной нитью НШ-24 [12]. Затем пакеты обжимают между перфорированными плитами графита, фиксируя их заданную толщину и, по аналогии получения УПА-3, в ЭВП проводят процессы УПУ и осаждения ПГ [14]. Авторы [15] отмечают, что при производстве изделий* в виде тел враще-

* НИИграфит. Данные о продукции. Информационный листок №1, б/г, 1 с.

ния из армированного ПГ имеет место анизотропия их основных механических свойств в окружном и трансверсальном направлениях ($\sigma_{\text{в}} = 23.5$ и 45.5 МПа, предельные деформации $\epsilon = 1.25$ и 3.13% соответственно), как и неоднородность свойств по контуру и высоте в конкретном изделии и между изделиями одного типоразмера, достигающая 40% , что обусловлено механической обработкой их в размер из-за различной толщины покрытия ПГ и изменения радиуса кривизны по их высоте.

* Многомерно армированные УУКМ, в основе которых лежит принцип многократного уплотнения пористого каркаса изделия на основе стержней (Ш 0.7×1.8 мм) из УВ пропитками средне-/высокотемпературным каменноугольными (к/у) пеками при высоких температурах (до 480°C) и давлениях (80×100 МПа), характеризуются повышенными показателями плотности ($\rho_{\text{к}} = 1.85 \times 2.00$ г/см³) [6, 16] и механической прочности ($\sigma_{\text{в}} = 110 \times 170$; $\sigma_{\text{в}} = 120 \times 150$ МПа; $E_{\text{рас}} = 40 \times 65$ и $E_{\text{ск}} = 35 \times 50$ ГПа) [1, 6]. Теплопроводность, л, составила 50×180 Вт/(м·К); температурный коэффициент линейного расширения (ТКЛР), б, $\cdot 10^{-6}$ 1/К в интервале $T_{\text{ис}} 20 \times 1000$ °C по осям x , z и f : 0.62 ± 0.18 ; 0.72 ± 0.15 и 0.77 ± 0.23 , а в интервале $T_{\text{ис}} 20 \times 2800$ °C: 3.12 ± 0.30 ; 2.94 ± 0.19 и 3.47 ± 0.59 соответственно [17, 18].

* В соответствии с контрактом [18] были проведены испытания УУКМ «Десна» 4Д при 20°C на образцах от 10 заготовок, предназначенных для вкладышей соплового блока РДТГ. Образцы были вырезаны вдоль оси x для определения плотности $\rho_{\text{к}}$, пределов прочности при $\sigma_{\text{в}}$, $\sigma_{\text{в}}$, $\sigma_{\text{изг}}$ (МПа) и л. Были получены следующие результаты: $\bar{\rho}_{\text{к}} = 1.940 \pm 0.015$ г/см³, $w = 0.8\%$; $\bar{\epsilon}_{\text{в}} = 123.4 \pm 12.6$, 10.2% ; $\bar{\epsilon}_{\text{в}} = 124.6 \pm 14.2$, 11.4% ; $\bar{\epsilon}_{\text{изг}} = 145.0 \pm 16.6$, 11.4% и $\bar{\lambda} = 57.5 \pm 7.9$ Вт/(м·К), 13.7% .

* Углеродокерамический композиционный материал «Ксилар-3» получают через углепластиковый передел с последующими Кб и силицированием для формирования объемной керамической матрицы. Это позволяет объединить деформационные и термомеханические характеристики УУКМ с уникальной жаростойкостью и твердостью поверхности (Пв) керамического материала [9; НИИГрафит. Данные о продукции. Информационный листок №23, б/г, 1 с.].

Материал «Ксилар-3» предназначен для создания крупногабаритных тонкостенных конструкций для металлургии, химического машиностроения, работающих в окислительных средах, а также конструкций *внешней защиты летательных аппаратов* и высокотемпературных узлов газотурбинных двигателей. Из него могут быть изготовлены тонкостенные конструкции с габаритными размерами до 2 м.

Материал сочетает в себе SiC-SiC во внешнем слое, гарантируя надежную защиту от окисления, и C-SiC – во внутреннем, основном, несущем слое, что обеспечивает его стойкость к деформации при термических циклах. При этом содержание компонентов в нем составляет 25ч45% (по массе) SiC, остальное – C; при содержании SiC > 45% материал хрупок, а при < 25% C он плохо совмещается с внешним слоем, толщина t которого должна быть $\geq 0.8-0.9$ мм чтобы обеспечить его герметичность [9].

Физико-механические характеристики материала «Ксилар-3»

Плотность $\rho_k, \text{г/см}^3$	2.0ч2.3
Предел прочности при растяжении $\sigma_b, \text{МПа}$	150ч250
Модуль упругости, $E, \text{ГПа}$	40ч70
Теплопроводность $\lambda, \text{Вт/(м}\cdot\text{К)}$	30ч40
Температурный коэффициент линейного расширения, ТКЛР, б, 10^{-6} 1/К при 800°С	3.8ч3.6
Стойкость к термоудару (1000 °С 1мин → вода), циклы	50
Критерий <i>Кинджери</i> (e -л/б), Вт/м	2700
(где e – относительная деформация,%)	
Для УККМ «Гравимол» критерий <i>Кинджери</i>	1800

Испытания на окислительную стойкость УККМ «Гравимол», «Карбосил» и «Ксилар-3», проведенные на воздухе при 1000 °С в течение $\phi = 10$ ч показали потерю массы $\Delta m = 44.50$ и 0.3% соответственно, а для «Ксилар-3» она сохранилась на последнем уровне при $T_{nc} 1520$ °С.

Испытания, условно моделирующие натурные условия входа в атмосферу Земли ГЗЛА, проведенные в дозвуковой струе ВЧ плазмотрона ВГУ-4 (ИПМех РАН) при давлении $P = 10$ кПа, скорости $V = 200$ м/с и энтальпии $H = 2.3$ МДж/кг на срезе разрядного канала в течение $\phi = 10$ мин каждого цикла показали, что за 5 циклов испытаний скорость уноса массы образца (ШЗ0, $h = 5$ мм) $G_w = 2.5 \cdot 10^{-6}$ кг/(м²·с) при $T_w = 1650$ °С. Аналогичные испытания образцов материала «Гравимол» для ЛА «Буран» с защитным покрытием М-46 его секций крыльев показали: $G_w = 1 \cdot 10^{-5}$ кг/(м²·с) при $T_w = 1450$ °С [8].

*Показатели плотности, пористости, проницаемости,
физико-механических и теплофизических свойств
УУКМ и УККМ отечественного производства*

Анализ указанных показателей начнем с образцов УККМ «Гравимол», прошедшего все стадии технологического процесса, обратив внимание на показатели пористой структуры (ПС) углерод-углеродной основы. Методы определения указанных выше свойств изученных материалов, как и применявшиеся для этого приюоры, оборудование и средства (газы, жидкости), а также их возможности и погрешности по большей части отражены в цитируемой литературе и здесь не рассматриваются.

В табл.1 приведены результаты определения величин кажущейся (ρ_k), пикнометрической (ρ_n) плотностей и доступной (открытой) пористости ($P_d, \%$ или $V, \text{см}^3/\text{г}$), выполненные на образцах, вырезанных из разных мест опытных и технологических припусков натуральных деталей, прошедших все стадии технологии. Обычно они обобщены в виде среднего арифметического значения измеряемой величины ($\bar{}$), средней квадратичной ошибки единичного результата (s) при n измерениях и коэффициента вариации (w).

При карбонизации УГПЗ ($\bar{\rho}_k = 1,17$ г/см³) образуется пористая основа композита, в ПС которой формируются крупные поры. По классификации [4], в основу которой положен механизм движения газов в пористой

Таблица 1

**Характеристики пористой структуры образцов У-У-основы
материала Гравимол» по стадиям технологии [3, 5]**

Стадии технологии. Показатели	Кб	ТО-1	УПУ	ТО-2	ДУПУ	ДТО-2	Материал Гравимол
$\bar{K}_c, s, \text{ г/см}^2;$ $w, \%, n$	1.046±0.033 3.1 28	1.012±0.0222,2 28	1.182±0.0352,9 22	1.220±0.0514,2 46	1.306±0.0040,3 9	1.269±0.0100,8 2	1.705±0.077 4.5 II
$\bar{K}_{IT}, s, \text{ г/см}^2;$ $w, \%, n$	1.437±0.006 0.4 28	1.432±0.008 0.6 28	1.425±0.0070,5 22	1.444±0.0171,2 46	1.426±0.0020,2 9	1.440±0.0070,5 2	1.786±0.087 4.9 II
$\bar{s}, s, \%, w, \%;$ n	27.5±2.2 8,0 28 $S_{\text{пл}} = 1,05$ $\text{м}^2/\text{г}$	29.4±1.6 5.4 28 1.68 $\text{м}^2/\text{г}^{2*}$	17.0±2.8 16,5 22	15.5±4.1 26,4 46	8.4±0.4 4.8 9	11.9±1.0 8.4 2	4.52±1,47 32.5 II
$\bar{V}, s, \text{ см}^3/\text{г};$ $w, \%, n$	0.286±0.033 11.5 14	0.297±0.056 19 14	0.130±0.03527 10	0.158±0.02717 17	0.099±0.0077 2	0.128±0.0043 2	0.046
$\bar{V}_{\text{пор}}^a, s, \text{ см}^3/\text{г};$ $w, \%, n$	0.110±0.032 29 (38%) ³⁾ 12	0.110±0.044 40 (37%) II	0.079±0.03240 (61%) 12	0.090±0.02831 (57%) 12	0.048±0.00612 (48%) 2	0.076±0.006 8 (59%) 2	0.003 (6.5%)
$\bar{V}_{\text{непор}}^b, s, \text{ см}^3/\text{г};$ $w, \%, n$	0.167±0,015 8.9 (58%) 12	0.163±0.009 5.6 (55%) II	0.046±0.02555 (35%) 12	0.057±0.02442 (36%) II	0.016±0.001 6.2 (16%) 2	0.019±0.00315 (15%) 2	0.019 (41%)

Стадии технологии. Показатели	Кб	ТО-1	УПУ	ТО-2	ДУПУ	ДТО-2	Материал Гравимол
$\bar{V}_{\text{кп}}, \text{с, см}^3/\text{г};$ $w, \%; n$	0.013±0.003 22 (4,5%) 12	0.014±0.004 27 (4,7%) 11	0.028±0.011 40 (22%) 12	0.026±0.00624 (16%) 20	0.036±0.001 4 (36%) 2	0.033±0.001 3 (26%) 2	0.027 (58%)
$\bar{R}_{\text{макс}}, \text{с, МКМ};$ $w, \%; n$	2.12±5.13 242 12	0.61±0.01 1.6 7	12.3±7.9 64 12	15.4±7.6 49 18	12.4±3.3 27 2	19.5±0.7 4 2	0.91
$\bar{S}_{\text{уд}}, \text{с, м}^2/\text{г};$ $w, \%; n$	7.85±0.97 12 5 6.4 м ² /г ^{3*)}	8.0±0.6 8 6 7.0	11.2±2.0 18 5 15.2	13.1±5.9 45 13 14.0	21.5±2.3 11 2 19.8	21.7±2.0 9 2 18.1	11.67 14.6
$\bar{V}^*, \text{с, см}^3/\text{г};$ $w, \%; n$	0.184±0.073 40 (64%) 13	0.203±0.055 27 (68%) 11	0.128±0.03124 (98%) 8	0.121±0.03227 (77%) 18	0.059±0.02746 (60%) 4	0.095±0.01010 (74%) 2	0.034 (74%)
$\bar{D}\bar{V}, \text{с, см}^3/\text{г};$ $w, \%; n$	0.106±0.076 72 (37%) 13	0.100±0.063 63 (34%) 9	0.024±0.01979 (2%) 7	0.033±0.02370 (21%) 16	0.040±0.02050 (40%) 4	0.033±0.01442 (26%) 2	0.012 (26%)

^{*)} В скобках – относительные значения (%) долей \bar{V} , приходящихся на 3 основные группы пор и доли \bar{V} , приходящихся на поры-ловушки (бутылочной формы или в виде четок) и поры-капилляры (транспортные поры). ^{2*)} $\bar{S}_{\text{уд}}$ определена по БЭГ; ^{3*)} цифры получены из зависимости $\bar{S}_{\text{уд}} = 584 \cdot \bar{V}_{\text{кп}} - 1,2; r = 0,88$

среде в зависимости от числа *Кнудсена* – $l / (2 \cdot r)^{*4}$ (см. сноску к табл. 1), где l – длина свободного пробега молекул газа, а $(2 \cdot r)$ – характерный размер канала; такие поры ($V_{\text{пер}} : 3.5 \text{ нм} \leq R_{\text{экв}} \leq 3.5 \text{ мкм}$). В процессе Кб от 58% и далее – по убывающей на следующих этапах технологии: 55, 35, 36, 16 и 15% от V приходится на эти поры, а меньшая доля – на т.н. *кнудсеновские* поры ($V_{\text{кн}} \text{ с } R_{\text{экв}} \leq 35 \text{ нм}$): от ~5% при Кб и ТО-I и до 20ч 36% на последующих стадиях, как следует из данных табл. 1.

Здесь речь шла относительно пор, разделенных на три группы по их размерам. Что касается формы пор, метод ртутной пА/Орометрии (МРП) позволяет условно выделить, по крайней мере, две их формы: а) те, в которых Hg остается в образце по окончании эксперимента и сброса $P_{\text{к}}$ в приборе до атмосферного — это поры-ловушки (*ячейки*) — V^* и б) те, из и по которым ртуть «выпотекает» и покидает образец — поры-капилляры или транспортные поры — $ДV = V - V^*$, которыми поры-ловушки и др. соединены между собой с внешней Пв образца. Объем и их размер, равный $\sim R_{\text{мак}}$, определяет проницаемость материала и наш интерес к ним с позиций «активной» защиты. Относительная доля *транспортных* пор составляет от 35% (до I стадии УПУ, когда она падает до 2%) до 28% на заключительных переделах технологии (табл. 1).

Таблица 2

Показатели плотности, пористости и проницаемости образцов У-У- основы и УККМ «Гравимол» на этапах технологии [3, 5]

Показатели. Стадия, кол-во образцов n	$\rho_{\text{к}} \pm s, \text{ г/см}^3$	$\rho_{\text{л}} \pm s, \%$	$\rho_{\text{г}} \pm s, \text{ см}^2/\text{с}$	$\rho_{\text{г}} \pm s \cdot 10^{-2}, \text{ мкм}^2$	$\bar{D}_{\text{эф}} \pm s, \text{ мкм}$
Карбонизация Ш36 мм, $w, 15$	1.118 ± 0.019 1.7%	22.3 ± 2.9 13.0%	5.034 ± 2.595 51.5%	15.22 ± 7.67 50.4%	4.78 ± 1.61 33.7%
УПУ, Ш36 мм, $w, \% 12$	1.179 ± 0.015 1.3	17.2 ± 0.7 4.1%	1.051 ± 0.298 28.4%	3.133 ± 0.635 20.3%	3.25 ± 0.28 8.6%
УПУ, Ш50 мм, $w, \% 11$	1.206 ± 0.010 0.8	17.0 ± 2.8 16.5%	1.341 ± 0.332 24.0%	4.17 ± 1.02 24,5%	3.62 ± 0.39 10.8%

Показатели. Стадия, кол-во образцов n	$K \pm s$, г/см ³	$d \pm s$, %	$r \pm s$, см ² /с	$r \pm s \cdot 10^{-2}$, мкм ²	$\bar{D}_{\text{эф}} \pm s$, мкм
ДУПУ, ШЗ6 мм, w , % 16	1.283±0.008 0.6	8,6±0,6 7.0%	0.659±0.257 39.0%	2.06±0.80 38.8%	2.71±0.48 17.7%
«Гравимол» ШЗ6 и 50 мм, w , %; n	1.725±0.098 5.7 46	3.40±0.53 15.6% 5	0.0016±0.0007 43.8% 46	0.005 – 1	0.04 – 1

Как следует из табл. 1 и 2, максимум Π_d/V отмечен для стадии ТО-1, после которой величины Π_d/V снижаются до этапа ТО-2, что отражается на коэффициенте газопроницаемости K_r , который приведен в табл. 2 в размерности «см²/с» и «дарси» — единице проницаемости пористых сред $D = 1.01972 \cdot 10^{-12} \text{ м}^2 \approx 1 \text{ мкм}^2$ [19] для расчета размера эффективных (проницаемых) пор $D_{\text{эф}} \approx 56.4 \sqrt{K_r/\Pi_d}$ [20].

Для повышения прочности (в частности, ударной вязкости) и защиты УВ тканей от растворения их расплавом В-Si на конечной операции, пористый У-У-каркас уплотняют ПУ. При этом заметно возрастает ρ_r , слегка снижается ρ_n и резко – величины Π_d и V . Снижение ρ_n обусловлено ростом замкнутой (недоступной) пористости из-за блокировки ПУ *кнудсеновских* и части пор-*капилляров*, что приводит к изменению распределения V по трем группам пор: существенно снижаются $V_{\text{пер}}$ и $V_{\text{пуа}}$ при заметном росте $V_{\text{кн}}$ (~вдвое), в область которых смещается часть $V_{\text{пер}}$ ввиду осаждения на стенках их пор слоя ПУ.

При этом характерный для интервала *переходных* пор размер преобладающих пор ($R_{\text{мак}} = 0.61 \text{ мкм}$) в материалах, прошедших Кб и ТО-1, обусловлен большим объемом пустот, формируемых элементами наполнителя (ткани ТКК-2; ТНУ-4, $S_{\text{уд}} = 0.6 \text{ м}^2/\text{г}$) – волокнами и филаментами – после УПУ сдвигается в область *пуазейлевских* пор (с $R_{\text{мак}} = 12\text{ч}20 \text{ мкм}$). Это определяется объемом пустот между слоями ткани, волокнами и усадочных трещин в первичной (пековой) матрице.

На стадии УПУ роль транспортных пор в подводе CH_4 в объем материала и от-вода продуктов его разложения и выполняют *пуазейлевские* поры. Для стабилизации кристаллической структуры осажденного ПУ и снижения его реакционной способности к расплаву В-Si предусмотрен этап ТО-2, когда отмечается вскрытичасти замкнутой пористости, но существенных изменений показателей ρ_k , P_d и характера ПС У-У-основы после ее УПУ не отмечается, кроме повышения объема пор *капилляров* ($DV = 0.033 \text{ см}^3/\text{г}$), обеспечивающих проникновение расплава В-Si в объем материала изделия при боросилицировании.

Отметим заметную нестабильность показателей ПС У-У-основы на стадиях УПУ ($w = 27\text{ч}79\%$, исключение – $R_{\text{мак}}$ и V^*), что наблюдали и для других материалов [3, 5, 11, 14, 30]. Это подтверждается и слабой корреляцией между K_r и ρ_k для образцов материалов, прошедших УПУ ($K_r = 6.73 - 4.72 \cdot \rho_k$; $r = -0.63$), в то время как для образцов, прошедших стадию Кб, эта связь более сильнее: $K_r = 205.4 - 179.1 \cdot \rho_k$; $r = -0.82$.

Следует сказать, что изложенный подход к анализу ПС пористой У-У-основы для создания композита на основе углерод-керамической матрицы путем ее пропитки расплавом В-Si, дал возможность сформулировать требования к ней, новизна которого была защищена авторским свидетельством СССР [21].

Одним из показателей, характеризующих активную (проницаемую) пористость УМ, является коэффициент газопроницаемости K_r , данные по которому вместе с ρ_k и $D_{\text{эф}}$, рассчитанного по K_r (в км^2) [20], приведены в табл. 2, из данных которой следует, что с ростом ρ_k величины K_r и $D_{\text{эф}}$ снижаются.

К сожалению, анализа ПС пористой У-У-основы УККМ «Карбосил» и оценки его K_r после Кб УГПЗ и на последующих стадиях технологии проведено не было. Лишь на базе данных для 24 образцов материала «Карбосил» между ρ_k ($K = 1.285 \pm 0.032 \text{ г}/\text{см}^3$) и $d = 11.54 \pm 1.34\%$ была найдена корреляционная связь: $P_d = 95.89 - 58.85 \cdot \rho_k$; $r = -0.96$.

**Физико-механические свойства материала
«Карбосил» по стадиям технологии при 20 оС**

Свойства	Стадия технологии		
	УГПЗ	У-У-основа	C-SiC
Пределы прочности, МПа, при: изгибе, ⊥ слоям слоям (0°)	257 – –	160 35.4±3.3; w = 9.3% 114.7±8.8; 7.7%	180 73.7±5.5; w = 7.5% 182.6±3.6; 0.3%
растяжении, $u_{\text{в}}$	270	210	120
сжатии, $u_{\text{в}}$	250	90	190
Плотность $\rho_{\text{к}}$, Г/см ³ и $S_{\text{уд}}$, м ² /Г	1.40 –	1.32 65.08	1.78 –

В табл. 3 приведены физико-механические свойства «Карбосила» по этапам технологии при $T_{\text{ис}} = 20$ °С на примере материала, полученного по схеме выкладки слоев наполнителя: +45°, -45°, 0°; 0°, 90°, 0°; 0°, 90°, 0°; 0°, -45°, +45° [8].

Ранее было показано [8], что изменение схемы выкладки слоев оказывает влияние на прочностные свойства материала: так прочность $u_{\text{в}}$ может измениться на 30%, а модуль упругости E – на 20%.

Как следует из данных табл. 3, ни конечный УККМ, ни тем более его пористая У-У-основа не сохраняют прочностных свойств УГПЗ, хотя плотность последней в ~1,3 раза меньше УККМ. Это объясняется тем, что коксовый остаток термореактивных смол представляет собой практически стеклоглерод – материал с закрытой пористостью, который слабо реагирует с Si [22].

Это отмечено и в работе [23], где для получения карбидокремнивого материала отказались от использования ФФС как будущей матрицы, кокс которой слабо реагирует с Si, заменив ее на к/у пек, но при этом достигли для УККМ уровня $E = 240$ ч310 ГПа, а задачу получения УККМ с

$E = 340 \text{ ч } 430 \text{ ГПа}$ ($\rho_k = 2.75 \text{ ч } 2.87 \text{ г/см}^3$) достигли на полуфабрикатах ($\rho_k = 0.90 \text{ ч } 0.92 \text{ г/см}^3$) на основе дешевой С-ткани марки УУТ-2СТ ($T_{\text{изг}} = 950 \text{ }^\circ\text{C}$) вообще без связующего с прочностью, обеспечив шей транспортировку и раскрой пакетов Ш до 500 мм и толщиной t 3ч15 мм путем ТО пакета ткани при 1100 $^\circ\text{C}$ и $P_{\text{пр}} = 0.8 \text{ ч } 1.5 \text{ МПа}$. Для предотвращения деформации полуфабрикатов в процессе силицирования их подвергали ТО при 1500 $^\circ\text{C}$, а образующийся при этом SiC имел кубическую модификацию в-SiC.

* Углерод-углеродный композиционный материал «Граурис» включает среднемодульную С-ткань марки Урал-ТМ-4 [12] на основе вискозы с поперечной про-шивкой С-нитью и комплексную матрицу из кокса ФФС и ПУ, а его технология производства подобна таковой для материала КУП-ВМ-ПУ [6, 24, 25].

Физико-механические и теплофизические свойства УККМ материалов «Гравимол», «Карбосил» и «Ксилар-3» показаны в табл. 4.

Так, ткань Урал-ТМ-4 раскраивают, сшивают отдельные элементы между собой углеродной швейной нитью НШ и набирают пакет из нескольких слоев, сшивая их по основе ткани на всю толщину пакета. Полученный каркас пропитывают раствором смолы СФ-010 и уротропина в этиловом спирте, полимеризуют при $T_{\text{от}} = 160 \text{ }^\circ\text{C}$ и $P = 2 \text{ МПа}$, получая УГПЗ ($\rho_k = 1.23 \pm 0.09 \text{ г/см}^3$, $w = 7\%$; $d = 6.7 \pm 2.7$; $w = 40.2\%$) и подвергают Кб при 1000 $^\circ\text{C}$, и СТО при 1750ч1850 $^\circ\text{C}$ и уплотняют ПУ при 1000 $^\circ\text{C}$ [6, 11].

Характер ПС материала «Граурис» на основных стадиях технологии изучали на образцах, вырезанных из технологических припусков натуральных изделий или опытных УГП плит на основе различных наполнителей и связующих (смол) в процессе отработки технологии и отбора оптимальных видов сырья. На плитах, прошедших стадии Кб, СТО и УПУ и осаждение ПГ в течение 90ч500 ч, проводили сертификацию материала.

Таблица 4

Свойства углерод-керамических композиционных материалов

Свойства	Гравимол на основе ткани		Карбосил на основе	Ксилар-3
	ТКК	ТНУ-4	УВ ВМН-4	—
Плотность, ρ_k , г/см ³	1.70ч2.00	1.70ч2.00	1.65ч2.00	2.00ч2.30
Предел прочности, МПа, 20 °С, при:			280ч500	
изгибе, $u_{изг}$	при $T_{ис}=1500$ °С 90ч100	130ч160	200ч350	—
растяжении, $u_{в}$	24ч30	118ч140	120ч200	— 150ч250
сжатии, $u_{-в}$	100ч130	35ч50	140ч230	—
сдвиге, $\phi_{сдв}$	32ч45	90ч130	12ч16	—
		25ч33	60ч80	40ч70
Модуль упругости, ГПа	32ч45	24ч33	25ч35	—
Ударная вязкость, МДж/м ²	4.5ч10.0	13ч24	10.9ч14.0	—
Вязкость разрушения, МПа·м ^{1/2}	1.5ч2.0	4.5ч5.2	1.6ч2.0	3.8ч3.6
ТКЛР, б, 10 ⁻⁶ 1/К; при 20ч2000 °С	3.5ч4.7	3.0ч3.6	11ч13	при 800°С
Теплопроводность, л, Вт/(м·К) при 20 °С			—	30ч40
⊥ слоям	10.5ч18.0	17ч22	—	2700
слоям	30ч45	26ч38		
Критерий <i>Кинджери</i> (е·л/б); Вт/м	1800	—		

Из данных табл. 5 видно, что Кб УГПЗ переводит ее в пористую У-У-основу с преобладающим размером доступных пор от 0.6 до 2.4 мкм; это характерно для материалов на основе УВ [24, 25]. Стадия СТО снижает долю *кнудсеновских* пор до 4-6%, что влияет на величину $S_{уд}$ (при Кб: 62ч23, после СТО –1.2-1.5 м²/г); величина c_k снижается из-за выхода летучих из кокса смолы, а c_{II} и Π_d возрастают ($D_{c_{II}} = 0.02$ г/см³; $Д\Pi_d = 3ч4\%$).

В процессе УПУ (рис. 1, кр. 3, 8) отмечается резкое сокращение V (на 0.093ч 0.100 см³/г) уже за 90 ч уплотнения и рост c_k на 0.12ч0.17 г/см³. Дальнейший рост времени УПУ приводит к снижению пористости

(P_d/V) и слабому росту $S_{уд}$ за счет роста объема *кнудсеновских* пор (см. рис.2, сравни: кр. 3, 8 и 4, 5 и 12), а также к постепенному снижению $V_{кн}$ до 0.02ч0.03 см³/г (кр. 8 и 3); 0.024ч0.010 (кр. 4, 9) и 0.008ч0.010 см³/г (кр. 5, 12) с $R_{эКВ} \leq 35$ нм. Кроме того, на порядок снижается величина K_r материала УПУ-180 ч в сравнении с таковым после УПУ-90. Повышение продолжительности процесса УПУ до 270, 360 и 500 ч снижает величины ρ_k и $P_d(V)$ значительно медленнее, чем это имело место в интервале 90ч180 ч, как следует из данных табл. 5. Поэтому, с точки зрения изменений характера ПС материала и экономики, проведение процесса УПУ свыше 300ч360 ч представляется не целесообразным, как это следует из рис. 2 (ср. кривые 5 и 12).

Следовательно, при достижении стабильности заданных механических свойств материала за время уплотнения ПУ 270ч300 ч с точки зрения плотности, пористости и характера ее распределения по размерам пор, не имеет смысла и далее повышать длительность процесса уплотнения ПУ.

Для оценки корреляции между ρ_k и P_d и прочностью при сдвиге ($\phi_{сд}$) и сжатии ($\sigma_{-в}$) материала «Граурис» на стадиях УГПЗ→Кб→СТО→УПУ в течение 90 и 180 ч из 10 плит (табл. 6; производитель – ЦНИИСМ) были вырезаны образцы для определения ρ_k , ρ_n и P_d ($n = 222$), $\phi_{сд}$ и $\sigma_{-в}$ ($n = 206$) в направлении основы и утка ткани материала. В табл. 6 приведены параметры технологии и некоторые показатели плит УГП.

Из анализа данных табл. 6 следует, что даже при различиях в технологии изготовления плит УГП, типов наполнителя, связующего и его содержания (C_b) для $\phi_{сд}$ имеет место прямая связь, описываемая уравнением: $\phi_{сд} = 0.36 \cdot C_b - 3,3$; $r = 0.93$ ($n = 10$, || основе). Для образцов, вырезанных || утку, такая связь слабее: $r = 0.65$ ($n = 7$), как и зависимость между $\phi_{сд}$ и ρ_k по основе и утку: $\phi_{сд}^{ос} = 1.35 - 0.034 \cdot \rho_k$; $r = 0.46$; $\phi_{сд}^{ут} = 1.30 - 0.02 \cdot \rho_k$; $r = 0.48$; $y_{-в}^{ут} = 16.54 - 0.22 \cdot P_d$; $r = -0.66$.

Таблица 5

**Характеристики пористой структуры материала
«Граурис» (изд. 5-18 – I; 5-19 – II; 5-22 – III) по основным
переделам технологии (n ≥ 5 образцов) [11]**

Этап технологии	Плотность, г/см ³		Пористость, %	Уд.объем пор	Уд. Пв	R _{max}	R _{max} [*]	τ _s	Изделие
	ρ _к ±s	ρ _п ±s	д ±s	V, см ³ /г	S _{уд} , м ² /г	мкм		см ² /с	
КБ	1.14±0.02	1.425±0.002	20.3±1.2	0.214	9.95/23.1 [*]	0.61	2.40	–	I
	1.13±0.01	1.419±0.001	20.1±0.7	0.200	10.2/6.2.1 [*]	0.61	2.43	–	II
	1.14±0.01	1.400±0.003	18.6±0.5	0.194	10.59	0.61	2.40	–	III
СТО	1.10±0.01	1.446±0.001	24.0±0.5	0.231	9.46	0.61	2.43	–	I
	1.10±0.01	1.440±0.002	23.8±0.7	0.230	9.37/1.49 [*]	0.61	1.27	–	II
	1.07±0.01	1.417±0.001	24.5±0.7	0.250	10.7/1.20 [*]	0.61	2.40	–	III
УПУ 90 ч	1.26±0.01	1.458±0.004	13.6±0.7	0.137	10.60	0.61	1.96	(2.6±2.1)·10 ⁻²	I
	1.24±0.01	1.450±0.004	14.4±0.9	0.149	11.3/1.27 [*]	0.60	2.34		II
УПУ 180 ч	1.32±0.01	1.443±0.005	8.8±0.7	0.098	14.43	0.60	2.36	(4.7±2.8)·10 ⁻³	I
	1.31±0.01	1.444±0.001	9.3±1.0	0.094	11.3/1.83 [*]	0.47	2.38	(3.6±1.9)·10 ⁻³	II
УПУ 270 ч	1.36±0.01	1.441±0.013	5.3±0.8	0.072	13.15	2.34	0.61	–	I
	1.35±0.01	1.444±0.006	6.3±0.1	0.071	-/4.83 [*]	3.34	0.60	–	II
УПУ 360 ч	1.38±0.01	1.438±0.011	4.3±0.8	0.065	17.13	2.43	2.2 _{нм}	–	I
	1.38±0.00	1.417±0.010	2.7±0.7	0.055	16.6/3.33 [*]	1.93	2.2 _{нм}	–	II
УПУ 500 ч	1.37±0.01	1.432±0.003	4.4±0.5	0.065	15.61	2.2 _{нм}	1.25	–	III

Примечание: Знаком ^{*} отмечены значения S_{уд}^{*}, полученные по методу БЭТ (N₂), другие значения S_{уд} – по данным ртутной порометрии (модель цилиндрических капилляров).

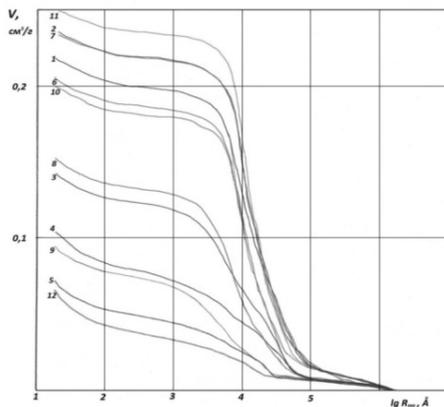


Рисунок 1. Интегральные кривые распределения $V, \text{см}^3/\text{г}$, по размерам $R_{\text{экв}}, \text{Å}$, для образцов УУКМ «Граурис» изделий I: 1÷5; II: 6÷9 и III: 10÷12, прошедших стадии Кб (1, 6, 10); СТО (2, 7, 11) и УПУ в течение 90 ч (3, 8), 180 ч (4, 9), 270 ч (5) и 500 ч (12) соответственно.

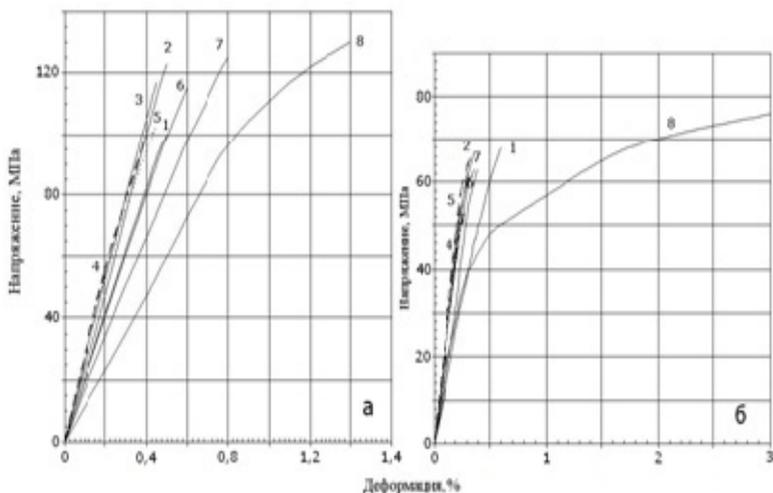


Рисунок 2. Кривые деформации материала «Граурис» при сжатии: а – вдоль основы; б – вдоль утка ткани. $T_{\text{ис}}, ^\circ\text{C}$: 1 – 20; 2 – 800; 3 – 1000; 4 – 1200; 5 – 1500; 6 – 1800; 7 – 2000; 8 – 2300

Параметры технологии и характеристики плит углепластиков [11]

Номер плит	Наполнитель и его свойства	Связующее, содержание, %	Прессование, МПа	Свойства углепластиков $c_{\text{в}}$, г/см ³ П _{дт} , % $\phi_{\text{сг}}$, МПа $\sigma_{\text{в}}$, МПа			
				1.26	6.6	10.8/7.1 ^{*)}	57.9/46.6 ^{*)}
1.	Урал ТМ-4	ЛБС-4; 33.9	Прямое, 4	1.24	9.0	6.2/7.5	63.7/47.1
2.	- «-	- «- 26.6	- «- 4	1.22	4.8	6.9/7.6	47.6/49.5
3.	- «-	- «- 28.2	- «- 4	1.21	9.4	9.9/7.9	50.5/34.3
4.	- «-	- «- 38.3	автоклав	1.19	7.1	3.9/5.6	50.0/39.7
5.	То же, с прошивкой	- «- 19.9	Прямое, 4	1.51	7.3	5.1/3.8	- / -
6.	УУТ-900, полотно	- «- 24.9	- «- 4	1.05	1.,5	11.5/8.6	61.8/47.1
7.	Урал ТМ-4, саржа	- «- 43.2 + NH ₄ Cl (по рофор)	- «- 4	1.24	9.0	5.7/6.1	29.4/34.3
8.	Урал ТМ-4	СФ-010; 25.8	- «- 4	1.31	4.2	7.2/7.9	53.4/45.6
9.	То же, с прошивкой	ФН; 31.8	- «- 4	1.36	8.3	10.6/12.6	90.2/79.6
10.	Урал ТМ-4	То же, 33.7	- «- 4				

^{*)} Примечание: в числителе – значения в направлении основы, в знаменателе – угта ткани образцов

При этом прямой связи между ρ_k , P_o и ϕ_{cd} для образцов материалов, прошедших УПУ в течение 90 и 180 ч, для всей их выборки не выявлено. Так, из 36 групп изученных образцов ($n = 217$) она найдена только для 7 с $r \geq 0.7$, что можно объяснить развитием большого количества усадочных трещин и расслоений по границе волокно ткани/матрица на стадии Кб УГП-плит, которые не были «залечены» ПУ-матрицей. Такой вывод подтвержден резким падением высокой ϕ_{cd} УГП после Кб, когда сильная адгезия смол к УВ резко падает при их переходе в твердое состояние и образованием пористости в виде трещин и расслоений из-за различий в ТК-ЛР УВ тканей и кокса матрицы.

Следовательно, необходимо тщательно выполнять операции Кб, СТО и УПУ или, возможно, нужна дополнительная пропитка пористой основы смолой или к/у пеками с повторной Кб и СТО перед УПУ, или же снижение скорости Кб для спокойного удаления летучих продуктов, на что указывают высокие значения ϕ_{cd} и $\sigma_{-в}$ образцов плиты №7, где использовали известный порообразователь – NH_4Cl ($T_{разл} = 338$ °С) [26]. Его удаление в начале Кб позволило летучим смолам свободно удаляться по образованным каналам без разрушения коксового каркаса матрицы. На последующих стадиях УПУ 90 и 180 ч это обеспечило максимальные показатели $\bar{\tau}_{cd}$: 4.06 ± 1.02 и 6.94 ± 2.16 МПа – по основе при $P_d = 23.17 \pm 1.18$ и $19.16 \pm 1.88\%$ и 4.17 ± 0.79 и 7.70 ± 1.62 МПа – по утку при $P_d = 24.16 \pm 0.77$ и $16.41 \pm 0.88\%$ соответственно, которые все же ниже прочности $\sigma_{-в}$ для УГП на порядок.

В итоге, несмотря на максимальную P_d образцов плиты №7, они имели повышенную сдвиговую прочность из всех исследованных образцов (исключение: образцы из плиты №4, УПУ-180 ч). Кроме того, следует отметить наличие подобия между P_d УПЛ и образцами материала «Граурус» с ростом содержания ПУ, описываемой уравнениями: $P_d^{90} = 0.94 \cdot P_d^{пл} + 4.4$ ($n = 9$) и $P_d^{180} = 0.74 \cdot P_d^{пл} + 2.4$ ($n = 10$) с $r = 0.917$ и 0.908 соответственно.

Теплопроводность образцов материала «Граурус» в зависимости от $T_{ис}$ и направления измерения (вырезки образцов) показана на рис. 3.

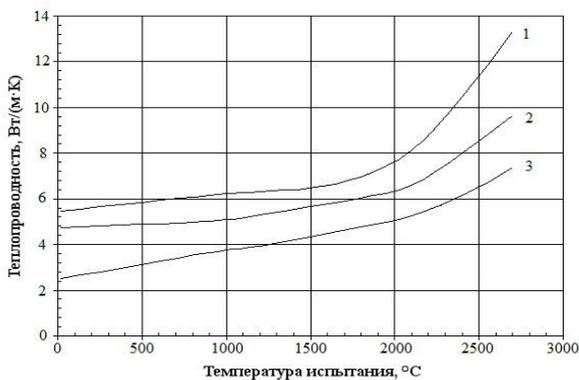


Рис. 3. Зависимость теплопроводности материала «Граурис» от направления и температуры испытания Тис: 1 – вдоль основы; 2 – вдоль утка ткани; 3 – по толщине пластины

* Углерод-углеродный композиционный материал марок УПА-3 и УПА-4 – это матрица из пиролитического углерода и графита, ПГ, армированная УВ или тканями разной текстильной структуры в виде трикотажа, трикотажного полотна, саржи и др. тканей, предварительно связанных осажденным на них ПУ и затем уплотненным ПГ [14, 15].

Полотно раскраивают по лекалам на элементы, из которых сшивают основу будущего изделия, фиксируют ее на шаблоне из графита и в ЭВП насыщают ПУ для придания каркасу минимум конструктивной прочности для его окончательного уплотнения ПГ. При получении УПА-4 армирующим наполнителем служат С-ткани на основе вискозы типа Урал-ТМ/4 [12] или ТГН-2М [13], из которых по лекалам выкраивают элементы и сшивают в пакеты заданной формы и толщины.

После обжаривания и фиксации пакета между перфорированными плитами графита по аналогии с УПА-3 [24, 25] проводят пиролиз сетевого газа в ЭВП для получения У-У-плит заданных размеров, плотности, теплофизических и механических свойств.

Таблица 7

**Характеристики пористой структуры образцов плит
материала УПА-4 с разной степенью обжатия и временем
уплотнения пиролитическими углеродом и графитом**

Обра- зец	Вре- мя t, ч, ПУ	Плотность, г/см ³		Пористость открытая	Удельный объём пор, см ³ /г			$R_{\text{макс}}$, МКМ	$S_{\text{уд}}$, М ² /г
		c_k	c_n	P_d , %	V	V^*	DV		
<i>Плиты серии 2: степень предварительного обжатия Z = 16 мм</i>									
360	1.19	1.591	25.20	0.253	0.055;22%	0.198;78% ^{*)}	55.10	11.05	1
2	450	1.16	1.586	26.86	—	—	—	—	—
3	540	1.16	1.580	26.58	—	—	—	—	—
4	630	1.17	1.582	26.04	—	—	—	—	—
6	720	1.19	1.585	24.92	0.246	0.116;47	0.130;53	54.89	7.40
7	810	1.21	1.577	23.27	—	—	—	—	—
8	900	1.23	1.601	23.17	—	—	—	—	—
9	990	1.24	1.598	22.40	0.229	0.065;28	0.164;72	55.51	9.01 ±
s		1.20±	1.586±	24.63±	0.243±	0.079±	0.164±	55.17±	9.15±
		0.03	0.009	1.66	0.012	0.033	0.034	0.32	1.83
w, %		2.5	0.8	6.7	4.9	41.8	20.7	0.6	20.0
<i>Плиты серии 3: степень предварительного обжатия Z = 13 мм</i>									
1	360	1.17	1.543	24.17	0.255	0.069;27	0.186;73	55.51	7.70
2	450	1.20	1.540	22.08	—	—	—	—	—
4	540	1.24	1.550	20.00	—	—	—	—	—
5	630	1.25	1.556	19.67	—	—	—	—	—
6	720	1.27	1.570	19.11	0.187	0.053;28	0.134;72	54.89	12.00
7	810	1.29	1.576	18.15	—	—	—	—	—
8	900	1.32	1.596	17.29	0.141	0.104;74	0.037;26	55.10	10.30
9	990	1.36	1.596	14.79	—	—	—	—	—
± s		1.26±	1.566±	19.41±	0.194±	0.075±	0.119±	55.17±	10.0±
		0.06	0.022	2.87	0.057	0.057	0.076	0.32	2.17
w, %		4.9	1.4	14.8	29.4	76.0	63.9	0.6	21.7
<i>Плиты серии 5: степень предварительного обжатия Z = 10 мм</i>									
1	360	1.20	1.536	21.88	0.230	0.069;30	0.161;70	54.89	9.57
2	450	1.24	1.531	19.01	—	—	—	—	—
4	540	1.28	1.540	16.88	—	—	—	—	—
6	720	1.28	1.535	16.61	0.166	0.051;31	0.115;69	54.89	11.70
7	810	1.32	1.531	13.78	—	—	—	—	—
9	990	1.37	1.542	11.15	0.111	0.043;39	0.068;61	36.87	12.2
± s		1.28±	1.536±	16.55±	0.169±	0.054±	0.115±	48.88±	11.17±
		0.06	0.005	3.78	0.060	0.013	0.047	10.40	1.42
w, %		4.6	0.3	22.8	35.5	24.1	40.9	21.3	12.7

Примечание: Знаком ^{*} отмечено содержание (%) в ПС материала пор-ловушек V^* и пор-капилляров DV

Из анализа данных табл. 7 следует, что благодаря высокой стабильности c_{II} ($w = 0.8; 1.4$ и 0.3% для плит с $Z = 16, 13$ и 10 мм) между c_K и Π_d имеет место зависимость, выражаемая уравнением: $\Pi_d = 101.68 - 65.29 \cdot c_K$; $r = -0.97$ ($n = 22$), которой аналогична и зависимость $V = 1.159 - 0.767 \cdot c_K$; $r = -0.98$ ($n = 9$).

Что касается объема транспортных пор DV , по которым осуществляется доставка CH_4 в объем материала для осаждения в нем ПУ/ПГ, то он снижается с повышением степени предварительного обжигания плит Z и времени уплотнения t , как показано на рис. 4. При этом для плит серии 2 эти поры составляют $\sim 68\%$, а для серий 3 и 5 – 73-72 и 70-69% в интервале $t = 360$ ч720 ч уплотнения и резко снижаются для плит серий 3 (до 26%) и 5 – до 61%. При этом на долю крупных – пуазейлевских – пор с $R_{эКВ} \geq 3.5$ мкм приходится $> 90\%$ V для образцов серии 2 и 74ч 84 и 80ч90% – для образцов из плит серий 3 и 5.

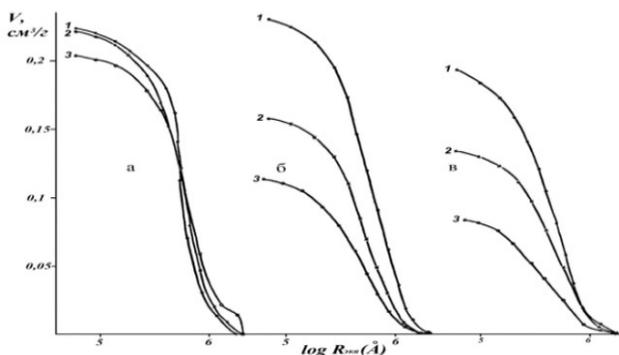


Рис. 4. Кривые распределения $V_{пуа}$ пор с $R_{эКВ} \geq 3.5$ мкм для образцов материала УПА-4 с разной степенью обжигания (а – 16, б – 13 и в – 10 мм) и времени t уплотнения, ч: 1 – 360, 2 – 720 и 990 для а и б; для в: 3 – 900.

На примере плит серии 2 с обжатием до 16 мм видно, что за 630 ч уплотнения пористой У-У-основы материала удается повысить его ρ_k на 0.05 г/см³ и снизить $\Pi_d \sim$ на 3%, что явно не продуктивно. Успешнее процесс проходит для плит серий 3 и 5 с $Z=13$ и 10 мм, когда за тот же период времени уплотнения ρ_k повысили на ~0.3 и 0.17 г/см³, а Π_d понизили на ~9 и ~18% соответственно.

Показатели прочности материала УПА-4 на основе трикотажа и ткани Урал-Т-22 приведены в табл. 8, из которой следует, что механические свойства (σ_v , σ_{-v} и $u_{изг}$) материала на трикотаже более стабильны в сравнении с тканевой основой ($w_{тр} = 2.5437.8$; $w_{тк} = 42$ ч96.3%), которые отличаются повышенным значением σ_v для обоих направлений вырезки образцов и близкими – для σ_{-v} и $u_{изг}$ в окружном направлении. Показатели $\tau_{сдв}$ и $\sigma_{ср}$ образцов на трикотаже близки в обоих направлениях их вырезки, а пределы прочности σ_{-v} и σ_v образцов на основе ткани, вырезанных || оси y , превосходят таковые для трикотажа в 1.3 и 3 раза соответственно.

В табл. 9 приведены данные проницаемости (K_r) для образцов детали из УПА-4, вырезанных из ее разных мест, а также данные по плотности и пористости, из которых видно, что материал УПА-4 достаточно пористый ($\rho_d = 21\%$), а наличие в местах сшивки в пакеты слоев ткани проколов, которые не до конца уплотнены (заполнены) ПУ – суть причины высокой проницаемости. Это не позволило найти взаимосвязь между K_r и Π_d/ρ_k , так как наличие на Пв образцов даже одного такого прокола резко повышает K_r .

Таблица 8

**Показатели прочности материала УПА-4
на основе трикотажа и ткани**

Направление вырезки образцов	Тип наполнителя; число образцов	Предел прочность, МПа, при:				
		сжатию, $\sigma_{\text{сж}}$	растяжению, $\sigma_{\text{р}}$	изгибе, $u_{\text{изг}}$	сдвиге, $\tau_{\text{сдв}}$	срезе, $\sigma_{\text{ср}}$
осевое, у	n трикотаж	62.6±14.1; w = 2.5%; 77	18.9±3.4; 18.0%; 12	52.7±19.9; 37.8%; 53	6.3±1.4; 22.2%; 28	8.8±2.9; 33.0%; 21
окружное, х		55.6±11.1; w = 20.0%; 84	17.8±4.4; 24.7%; 7	40.4±10.8; 26.7%; 37	5.4±1.4; 25.9%; 19	8.3±1.5; 18.1%; 15
осевое, у	n ткань	80.7±77.7%; w = 96.3%; 137	57.2±24.0; 42.0%; 68	51.6±35.3; 68.4%; 193	–	–
окружное, х		56.1±30.3; w = 54.0%; 142	58.2±55.2; 94.9%; 52	38.5±16.4; 42.6%; 115	–	–
Отношение E_y/E_x по оси у и х, ГПа		19.9/14.9	19.3/12.2	21.5/18.1	–	–

Таблица 9

**Плотность, доступная пористость и коэффициент
газопроницаемости материала УПА-4**

Номер образца	Сектор вырезки образца	c_k	$c_{\text{п}}$	$P_d, \%$	Кг, см ² /с
6	3	1.28	1.566	18,26	20,79
10	3	1.26	1,570	19,75	21,01
38	3	1.22	1.566	22,10	22,23

Номер образца	Сектор вырезки образца	c_k ,	c_n ,	$P_d, \%$	$K_f, \text{см}^2/\text{с}$
10	4	1,26	1,566	19,54	20,59
11	4	1,24	1,567	20,87	20,33
12	4	1,24	1,567	20,88	19,91
1	20	1,23	1,585	20,40	17,76
2	20	1,23	1,579	20,10	>>12,00
3	20	1,23	1,583	20,30	21,65
4	20	1,23	1,577	22,00	>>14,84
5	20	1,24	1,583	21,67	9,58
40	22	1,27	1,580	19,62	15,26
47	22	1,23	1,578	22,05	18,30
50	24	1,27	1,603	20,77	14,31
52	24	1,27	1,606	20,92	13,72
Среднее	-	1,25	1,578	21,02	18,11
s	-	$\pm 0,02$	$\pm 0,013$	$\pm 1,25$	$\pm 3,81$
w, %	-	1,6	0,8	5,9	21,0

Подобную картину наблюдали и по результатам измерения K_f партий образцов (ШЗ6; $t = 3.0 \times 3.5$ мм) из двух фрагментов (№3, $n = 6$ и №16, $n = 13$) детали УПА-4 и детали из УПА-3 ($n = 10$). Так, для фрагмента №3 $\bar{\rho}_K = 1.35 \pm 0.01$; $\bar{\rho}_H = 1.546 \pm 0.001$ г/см³; $\bar{p}_d = 12.70 \pm 0.46\%$ и $\bar{r}_r = 2.34 \pm 0.45$ см²/с; для фрагмента №16: 1.31 ± 0.02 ; 1.575 ± 0.007 г/см³; $17.05 \pm 1.43\%$ и 10.29 ± 3.51 см²/с соответственно.

Для образцов из детали УПА-3: $\bar{\rho}_K = 2.03 \pm 0.02$; $\bar{\rho}_D = 2.082 \pm 0.025$ г/см³; $\rho_d = 2.91 \pm 0.53\%$ и $\rho_r = (2.93 \pm 0.90) \cdot 10^{-3}$ см²/с соответственно. Для фрагмента №16 зависимость между ρ_d и ρ_r выражена уравнением: $\rho_d = 114.5 - 74.5 \cdot \rho_r$ с $r = -0.96$; а между ρ_r и ρ_d – она несколько слабее: $r = -0.64$.

Отметим, что при необходимости увеличения толщины изделий из УПА-3 в ряде случаев успешно использовали склейку нескольких деталей специальными клеями [27], а герметичность склейки оценивали по величине K_r . Так, для выборки $n = 4$ образца (ШЗ6, $t = 10$ мм), ось симметрии которых || склеенным слоям (и потоку флюида), $\rho_r = (3.36 \pm 0.53) \cdot 10^{-2}$ см²/с; для выборки образцов, ось которых \perp их толщине, ρ_r изменялся от $(2.68 \pm 1.44) \cdot 10^{-3}$ ($n = 6$) до $(4.07 \pm 0.62) \cdot 10^{-4}$ см²/с ($n = 4$), т.е. проницаемость рабочей поверхности детали на 1ч2 порядка ниже, чем вдоль склеенных поверхностей.

Данные по ТКЛР, β , 10^{-6} 1/К в зависимости от T_{nc} для образцов из материала УПА-3 приведены в табл. 10. Величина анизотропии β из соотношений $\beta^{\perp}/\beta^{\parallel}$ для каждого из 7 интервалов T_{nc} составляет 7.9 ± 3.8 ($w \sim 48\%$), что характерно для чистого ПГ, но в гораздо большей мере, а именно: β_c/β_a равно >1000 >210 и 13 ч 18 для диапазонов T_{nc} 293ч400; 293ч800 и 293ч2300 К соответственно [28]. В нашем случае анизотропия по величине β сглажена наличием между внешними и внутренними слоями ПГ армирующего трикотажного наполнителя на основе УВ.

Таблица 10

**Средние значения ТКЛР материала УПА-3
в зависимости от температуры измерения**

Направление измерения относит. Пв осаджения	ТКЛР, 10^{-6} 1/К, при температуре измерения, °С:						
	20-200	20-400	20-600	20-800	20-1000	20-1500	20-2000
Параллельно	0.5-0.7	1.1-1.2	1.2-1.6	1.3- 1.8	1.3-2.1	1.7-2.4	2.0-3.0
Перпендикулярно	8.8-9.0	8.8-9.7	8.9-9.7	9.0-9.8	9.6-9.8	10.5	11.8

Показатели плотности, пористости и теплопроводности УУКМ 4КМС-Л на пековой матрице по сечениям (слоям) от периферии к центру заготовок (6 блоков АчЕ; $n = 210$ образцов) приведены в табл. 11, дополненной таковыми для блоков **A** и **B** на матрице из пиролитического углерода.

Как следует из анализа данных табл. 11, относительные различия в значениях c_k и c_n , а также Π_o для материала блоков составляют 1.5; 0.3 и 31% для c_k , c_n и Π_d соответственно. Четкая тенденция наблюдается в снижении c_k и росте Π_d для каждой из исследованных заготовок (блоков), начиная от ее периферии (внешних слоев) к центру, хотя различия для c_k лежат в пределах доверительного интервала погрешности, а для Π_d они не превышают 0.5% по абсолютной величине.

Следовательно, можно утверждать, что многомерный УУКМ на пековой матрице по величинам c_k и Π_d стабильны как по отдельной заготовке, так и в их серии. Тот факт, что c_n не превышает 2.02 г/см³ указывает на наличие закрытой пористости, образующейся из пористости между

Таблица 11

**Плотность, пористость и теплопроводность заготовок
УУКМ «Десна-Т-1» по слоям их сечений**

Блоки, число образцов n , свойства	1-й слой	2-й слой	3-й слой	Середина	По сечению заготовки
<i>A, n</i>	8	18	10	2	38
$\bar{\rho}_k, s,$ $г/см^3$	1.933±0.003	1.932±0.005	1.929±0.006	1.925±0.006	1.93±0.005
$\bar{\rho}_n, s,$ $г/см^3$	2.010±0.005	2.014±0.003	2.012±0.003	2.011±0.002	2.012±0.004
$\bar{\lambda}, s,$ %	3.81±0.12	4.04±0.12	4.10±0.28	4.28±0.25	4.04±0.32
$Vm(M-K)$	47.45±2.71	46.86±4.68	45.64±3.20	51.5	46.5±3.2
<i>B, n</i>	8	18	10	2	38
$\bar{\rho}_k, s,$ $г/см^3$	1.951±0.009	1.946±0.009	1.944±0.008	1.943±0.007	1.95±0.008
$\bar{\rho}_n, s,$ $г/см^3$	2.015±0.005	2.013±0.005	2.012±0.004	2.012±0.005	2.013±0.22
$s, \%$	3.16±0.22	3.32±0.21	3.37±0.21	3.42±0.11	3.30±0.22

Блоки, число об- разцов n , свойства	1-й слой	2-й слой	3-й слой	Середина	По сечению заготовки
$B, n \bar{\rho}_K, s,$ $z/cm^3 \bar{\rho}_\Pi,$ $s, z/cm^3_{д},$ $s, \% \bar{\lambda}, s,$ $Bm/(м·К)$	12 1.924±0.003 2.019±0.003 4.69±0.19 46.3±5.4	16 1.921±0.004 2.020±0.003 4.87±0.19 43.9±4.5	-----	4 1.916±0.002 2.016±0.002 4.92±0.19 42.5±4.5	32 1.92±0.004 2,019±0,003 4.81±0.20 44.6±4.9
$\Gamma, n \bar{\rho}_K, s,$ $z/cm^3 \bar{\rho}_\Pi, s,$ $z/cm^3_{д}, s, \%$	8 1.935±0.006 2.015±0.007 3.94±0.14	18 1.924±0.007 2.011±0.007 4.35±0.16	10 1.924±0.012 2.014±0.008 4.49±0.37	2 1.926±0.010 2.015±0.007 4.41±0.17	38 1.93±0.009 2,013±0,007 4.30±0.30
$D, n \bar{\rho}_K, s,$ $z/cm^3 \bar{\rho}_\Pi,$ $s, z/cm^3_{д},$ $s, \% \bar{\lambda}, s,$ $Bm/(м·К)$	12 1.947±0.010 2.018±0.010 3.54±0.13 44.06±5.50	16 1.940±0.006 2.017±0.007 3.83±0.09 44.23±5.11	-----	4 1.933±0.002 2.011±0.001 3.91±0.13 47.18±5.03	32 1.94±0.009 2,017±0,008 3.73±0.18 44.5±5.2
$E, n \bar{\rho}_K, s,$ $z/cm^3 \bar{\rho}_\Pi,$ $s, z/cm^3_{д},$ $s, \% \bar{\lambda}, s,$ $Bm/(м·К)$	12 1.922±0.003 2.011±0.003 4.44±0.11 45.02±2.94	16 1.920±0.004 2.013±0.003 4.60±0.12 44.54±2.44	-----	4 1.922±0.002 2.012±0.004 4.50±0.13 44.29±2.98	32 1.92±0.003 2,012±0,003 4.53±0.13 44.7±2.6
$A, \text{ПУ } n$ $\bar{\rho}_K, s, z/cm^3$ $\bar{\rho}_\Pi, s, z/cm^3$ $_{д}, s, \%$	22 1.271±0.031 1.450±0.011 12.35±1.714	14 1.230±0.039 1.435±0.009 15.02±1.68	---	6 1.190±0.015 1.440±0.005 17.32±1.134	42 1.244±0.042 1.444±0.011 13.92±2.45
$B, \text{ПУ } n$ $\bar{\rho}_K, s, z/cm^3$ $\bar{\rho}_\Pi, s, z/cm^3$ $_{д}, s, \%$	22 1.268±0.032 1.453±0.014 12.76±1.70	14 1.214±0.034 1.439±0.010 15.64±2.16	---	6 1.185±0.017 1.440±0.005 17.73±1.32	42 1.238±0.045 1.447±0.013 14.41±2.57

филаментами волокон и нитей, которая блокируется уже после 1-го цикла «пропитка/обжиг», и не участвует в их последующих.

Подобную картину наблюдали при изучении ПС фрикционных композитов, когда после первой Кб пековой матрицы она имела значительную пористость с размером $R_{\text{мак}} > 1 \text{ мкм}$. А после нескольких циклов ПУ (90 ч, 980 °С) она стала недоступной, как показал микроструктурный анализ (микроскоп “Neofot-32”, *Karl Zeiss Jena*, х 63ч1000), хотя $c_{\text{к}}$ материала в результате прироста ПУ-матрицы, выросла с 1.0ч1.1 до 1.6ч1.7 г/см³ [30].

Другой причиной того, что $c_{\text{п}} \leq 2.02 \text{ г/см}^3$, по-видимому, следует считать наличие *микропустот* в УВ, используемых для изготовления армирующих стержней для многомерных УУКМ, как это показали сотрудники ИХУ КАН [31], с которым НИИГрафит сотрудничал ряд лет. Так, на примере УВ Т300 (*Toray Industries, Inc.*) «как получено» и ТО при 1300, 1800, 2000, 2300 и 2500 °С, образцы которого изучали методами SAXS и HR-ТЕМ, было показано, что относительная доля объема и размеры микропустот в УВ снижаются от ТО 1300 до 2300, а к 2500 °С слегка возрастают: средняя длина снижается с 2.33 до 2.02 а затем растет до 2.12 нм; площадь поперечного сечения (п.с.) снижается с 16.5 до 10.5 и возрастет до 11.5 нм. Для всех исследованных УВ длина п.с. микропустот составила ~31 нм, а ширина 0.3 ч 0.5 нм, что \approx расстояние между 2 соседними С-слоями. Упорядочение аморфных С-слоев считается началом снижения размеров и доли объема микропустот с ростом ТО, в то время как рост и упорядочение слоев при ТО 2500 °С несколько повышает их размеры и долю их объема.

На рис. 5 представлены кривые распределения V по размерам $R_{\text{экв}}$ для блоков УУКМ «Десна», последовательно прошедших 5 циклов «пропитка/обжиг», а доли V , приходящиеся на основные 3 группы пор приведены в табл. 12.

Для анализа однородности распределения тепловых свойств (л и б) по объему блока и закономерности их изменений в радиальном и осевом направлениях, измерения проводили при 20 °С на образцах блоков *А, В, Д* и *Е* (после измерений их $c_{\text{к}}$, $c_{\text{п}}$ и $\Pi_{\text{д}}$).

Как видно из табл. 12, большая доля V приходится на крупные *пуа-зейлевские* поры, которые обеспечивают возможность последующих цик-

лов пропитки. Так, их доля составляет 68ч67% после I и II циклов пропитки, а далее она снижается до 53-44%, как и размер преобладающих в материале пор $R_{\text{мак}}$ (на порядок после 4-го цикла). При этом V снижается более чем в 4 раза после 5-го цикла, а K_r вдвое уже после 3-го цикла.

Таблица 12

Распределение V по 3 группам размеров пор и их относительная доля,%, в материале УУКМ «Десна-3»

Номер образца	Удельный объем пор V , $\text{см}^3/\text{г}$	$V_{\text{кн}}, R_{\text{экв}} \leq 3,5$ нм	$V_{\text{пер}}, R_{\text{экв}}$	$V_{\text{пуа}}, R_{\text{экв}} \geq 3,5$ мкм	$R_{\text{мак}}$, мкм; K_r , $\text{см}^2/\text{с}$
1	0.302	0.020; 6.6%	0.078; 25.8%	0.204; 67.6%	19.84; 0.624
2	0.222	0.018; 8.5	0.056; 24.8	0.148; 66.7	15.23 –
3	0.141	0.019; 13.5	0.041; 29.1	0.081; 57.4	12.72; 0.310
4	0.100	0.018; 18.0	0.029; 29.0	0.053; 53.0	11.73 –
5	0.071	0.016; 22.5	0.024; 33.8	0.031; 43.7	1.87 –

Измерения л и б при высоких температурах выполняли на 5ч10 образцах, вырезанных из пластин этих блоков в соответствии со схемами вырезки, и при 6ч8 $T_{\text{ис}}$ в интервале 400 ч3000 K, методом стационарного теплового потока, а б – методом дилатометрии ($T_{\text{ис}} = 300$ ч1300 K) и прямым замером DL (оптический компаратор, $T_{\text{ис}} = 1300$ ч3300 K). Обобщенные данные о ТКЛР даны в табл. 13 и следует отметить некоторое снижение б по оси X для образцов из середины блоков в сравнении с таковыми из верхней и нижней частей блоков, хотя различия сопоставимы с ошибкой измерения. Для образцов, вырезанных по оси F (ось максимальной разориентации) значения $\bar{\alpha}$ и s слегка выше, чем для Z и X, а $D\bar{L} \cdot 10^{-3}$ для осей X = 4.88 ± 1.01 ; Z = 4.22 ± 1.03 и F = 5.66 ± 1.36 .

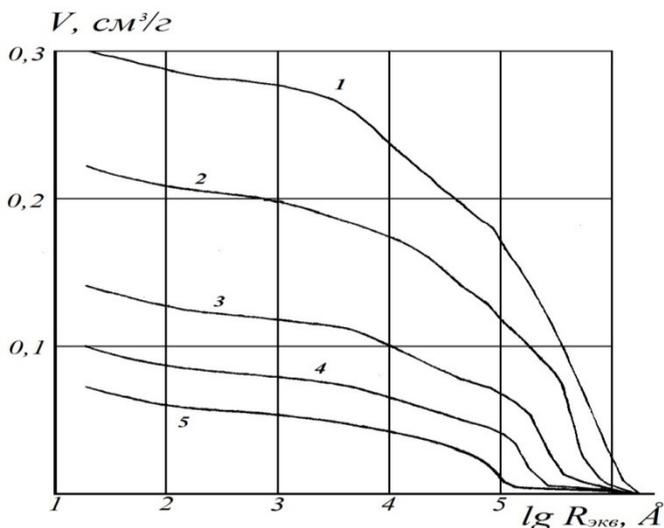


Рис. 5. Интегральные кривые распределения V по размерам $R_{эжв}$ для образцов 4Д заготовки УУКМ, прошедшей 5 циклов «пропитка/обжиг» (см. табл. 12)

Таблица 13

Значения ТКЛР образцов, вырезанных из разных частей блоков 4КМС-Л

Интервал $T_{ис}$, °C	$\bar{\alpha}_x$, s, 10^{-6} 1/К w, %	$\bar{\alpha}_z$, s, 10^{-6} 1/К w, %	$\bar{\alpha}_{гр}$, s, 10^{-6} 1/К, w, %
20ч1000	0.62±0.18; 29.0	0.72±0.15; 20.8	0.77±0.23; 29.9
20ч1500	1.38±0.17; 12.3	1.42±0.12; 8.4	1.50±0.26; 17.3
20ч2000	1.96±0.18; 9.2	1.94±0.14; 7.2	2.12±0.41; 19.3
20ч2500	2.65±0.29; 10.9	2.52±0.19; 7.5	2.87±0.67; 23.3
20ч2800	3.12±0.30; 9.6	2.94±0.19; 6.5	3.47±0.59; 17.0

Анализ значений l , измеренных при 20°C на образцах из разных слоев блоков (табл. 11) показал, что отклонения от \bar{l} в разных точках сечения блока носят случайный характер, и в этой связи невозможно разделить зоны с повышенной или пониженной l по сечению блока. Было реше-

но, что качественный контроль УУ-КМ по уровню l нужно выполнять на образцах в виде кубиков, вырезанных из конечных частей блоков, что вполне оправдано и допустимо для получения объективной информации. Это позволяет, кстати сказать, на одном образце измерять l в 3 направлениях, которые совпадают с главным направлением тензора l материала. В последующем это дает возможность вычислить l материала в любом направлении в зависимости от осей армирующих элементов.

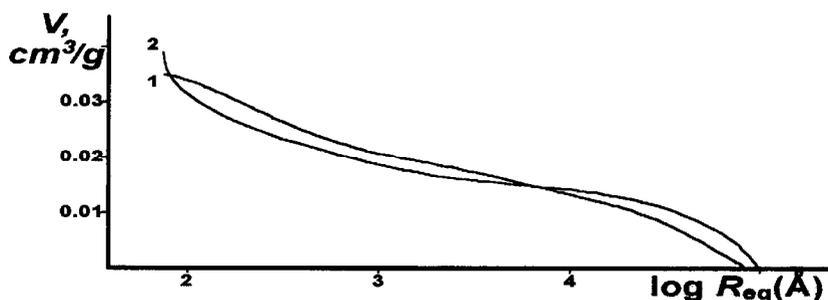


Рис. 6. Интегральные кривые распределения V по размерам $R_{экв}$ для образцов УУКМ из блока (заготовки) Б (1) и Е (2) на нековой матрице

Анализ корреляции между c_k и l для всех образцов, взятых от каждого из 4 блоков не обнаружил такой связи, хотя для 9 слоев (пластин) из 12 такая зависимость обнаружена и выражается уравнением: $l = 232.76 \cdot c_k - 402.74$ с $r = 0.92$. Обобщенные результаты измерений l на 5 образцах в виде цилиндра l_o и кубика l_{\square} от 18 блоков показаны как $\bar{\lambda}_o = 53.5 \pm 4.0$; $w = 0.7$ и $\bar{\lambda}_{\square} = 53.4 \pm 4.2$; $w = 7.9\%$, а опытные данные l для $T_{ис}$ в интервале вплоть до 3000 К, включая измерения при 20°C, и обработанные методом наименьших квадратов, дали уравнение: $l = A + B/T$. Для направлений армирующих стержней: l_z – главная ось блока, l_x – направление, \perp оси Z и \parallel одной из осей армирования, l_f – направление, \perp осям Z и X; найдена температурная зависимость l , выраженная уравнениями: $l_z = 27.96 + 7959/T$ ($r = 0.98$); $l_x = 22.57 + 8162.3/T$ ($r = 0.97$) и $l_f = 27.54 + 6682.6/T$ ($r = 0.95$).

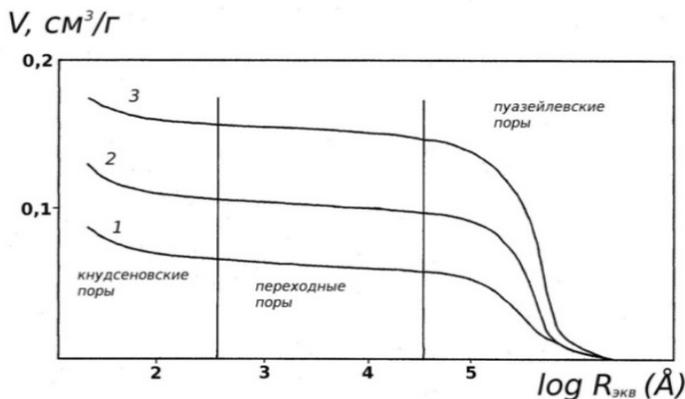


Рис. 7. То же, что рис. 6 – для образцов из блоков на ПУ-матрице: 7В6 (1) из нижнего левого угла пластины блока В; 1А1 (2) – из верхнего правого угла блока А и 4А3 (3) – из середины блока А (см. табл. 11)

Теперь обратимся к анализу пористой структуры конечных УУКМ на коксопековой и матрице из ПУ, представленных на рис. 6 и 7 соответственно. Процесс УПУ пористых основ ($\bar{\rho}_k = 0.68 \text{ г/см}^3$) выполняли в кварцевом проточном реакторе пиролизом потока CH_4 и спустя 120 ч уплотнения заготовку извлекали из реактора и из ее диаметрального сектора вырезали пластину $t = 14 \text{ мм}$, которую разрезали на 7 горизонтальных и 6 вертикальных слоев ($n = 42$ образца).

Характер распределения величин c_k , c_n и Π_d по слоям (зонам) сечений от периферии к центру показан в табл. 11 по аналогии с б блоками на пековой матрице. При этом заметны существенные различия в значениях c_k и c_n и Π_d для блоков А и В на ПУ-матрице: переход от I слоя к II и к середине снижает c_k на 0.081 и 0.083 и 0.010 и 0.014 г/см^3 , повышая Π_d на ~ 40% соответственно. Эти различия подтверждаются характером распределения пор по размерам (рис. 7), так же как и для 6 конечных блоков на пековой матрице (рис. 6), здесь имеет место отмеченная выше тенденция снижения c_k и c_n от периферии блока к его центру и росту $\Pi_d(V)$ [32] (рис. 7, табл. 14).

Таблица 14

Распределение V (см³/г) по 3 группам пор и их относительная доля (%) в блоках Б и Е на ПУ-матрице и А и В на пековой матрице

Кривая №/блок	V	V^* (%)	$ДV$ (%)	$V_{кн}$ (%)	$V_{пер}$ (%)	$V_{пуа}$ (%)	$R_{мак}$, МКМ
№1 Б	0.035	–	–	0.009 (25.7)	0.019 (54.3)	0.007 (20.0)	~3.5
№2 Е	0.039	–	–	0.016 (41.0)	0.12 (30.8)	0.011 (28.2)	2.46 нм
№1' В	0.089	0.073 (82.0)	0,016 (18.0)	0.022 (24.7)	0.008 (9.0)	0.059 (66.3)	22.9
№2' А	0.132	0.114 (86.4)	0,018 (13.6)	0.026 (19.7)	0.009 (6.8)	0.097 (73.5)	49.7
№3' А	0.176	0.159 (90.3)	0,017 (9.7)	0.017 (9.6)	0.011 (6.3)	0.148 (84.1)	49.7

Таблица 15

Плотность, пористость и газопроницаемость образцов УУКМ «Десна-Т-1»

№ образца	Плотность, г/см ³ , ρ_k ρ_n	Пористость, %	K_r , см ² /с	№ образца	Плотность, г/см ³ , ρ_k ρ_n	Пористость, %	K_r , см ² /с
1 ⊥ ху	1.936 2.046	5.38	0.256	1' ху	1.916 2.033	5.71	0.338
2	1.919 2.033	5.61	0.266	2'	1.929 2.042	5.53	0.314
3	1.935 2.045	5.38	0.368	3'	1.953 2.062	5.29	0.254
4	1.937 2.032	4.68	0.321	4'	1.918 2.037	5.84	0.335
5	1.911 2.031	5.91	0.296	5'	1.942 2.041	4.85	0.374
6	1.938 2.049	5.42	0.363	6'	1.912 2.028	5.72	0.292
7	1.920 2.034	5.60	0.273	–	–	–	–

№ образца	Плотность, г/см ³ , ρ_k ρ_n	Пористость, %	K_p , см ² /с	№ образца	Плотность, г/см ³ , ρ_k ρ_n	Пористость, %	K_p , см ² /с
8	1.924 2.033	5.36	0.294	–	– –	–	–
, s	1.928± 2.038± 0.010 0.007	5.42 ± 0.35	0.305± 0.043	–	1.928± 2.041± 0.016 0.012	5.50± 0.37	0.318± 0.042

Как для блоков УУКМ на пековой матрице, циклически уплотняемых пеком (табл. 12, рис. 6), в ПС которых ~50% доступной пористости приходится на *пуазейлевские* поры с $R_{\text{экр}} \geq 3,5$ мкм, такая же картина наблюдается и для блоков на ПУ-матрице – 66ч84% V – в той же области пор (рис. 7, табл. 14), а ранее это отмечали для материалов УПА-3 и УПА-4 (рис. 4), в которых > 90% V приходится на эту же область пуазейлевских пор (табл. 7) [14].

Данные табл. 15 дают общее представление о порядке величин проницаемости образцов, вырезанных из блоков УУКМ «Десна-Т-1» параллельно и перпендикулярно плоскости ХУ, для которых они практически равнозначны, как и показатели s_k , s_n и Π_d , но существенно ниже проницаемости материалов УПА-3 и УПА-4.

Заключение

Анализ приведенных в обзоре данных по параметрам пористой структуры, физико-механическим и теплофизическим свойствам УУКМ и УККМ позволяет отметить, что для целей «пассивной» теплозащиты ГПЗЛА могут быть рекомендованы материалы типа «Гравимол», «Карбосил», «Ксилар-3», а также УУКМ типа «Граурис» после стадии УПУ 180 ч и УПА-3 и УПА-4 со степенью предварительного обжаривания 13ч10 мм и УПУ(ПГ) 720 ч, с доступной пористостью Π_d 14ч13 и 19 ч16% соответственно и с достаточно прочностными свойствами; а также полуфабрикаты материала «Гравимол» после операций УПУ и ТО-2 с

$P_d = 13 \times 17\%$, $K_r = 2.34 \times 10.3 \text{ см}^2/\text{с}$ и $y_b = 18 \times 55$; $y_{-b} = 55 \times 80$; $y_{изг} = 38 \times 50$ МПа, равно как и «Граурис» с УПУ 90 ч и $P_d \sim 14\%$ с достаточными свойствами, или же УПА-3 и -4 с $P_d \approx 16 \times 17\%$ и $K_r = 9.5 \times 20 \text{ см}^2/\text{с}$ – в качестве «активной» теплозащиты.

Список литературы

1. Костиков В.И., Демин А.В. Разработка жаростойких материалов, технологических приемов и способов сборки интегральных конструкций для космической техники // *Тр. I Междунар. аэрокосмич. конф. «Человек–Земля–Космос»*, 29.09–01.10.1992. Т. 6. Материалы и конструкции из них для авиакосмической техники. М.: 1995. – С. 284-295.
2. Жабин И.Д., Пшеченков П.А. Влияние структуры на эксплуатационные свойства углеродных композитов, предназначенных для работы в плазменных потоках // *Там же*. Т. 5. Материалы и технологии производства авиакосмических систем. М.: 1995. – С. 165-172.
3. Butyrin G.M., Demin A.V. Analysis of porous structure and permeability of C/C basis of composite based on carbon/ceramic matrix “GRAVIMOL” at the production technology high-temperature stages // *Proc. Conf. on Spacecraft Structures, Materials & Mechanical Testing, Grand Hotel Huis ter Duin, Noordwijk, The Netherlands, 27-29 March 1996 (ESA SP-386, June 1996)*. – P. 1077-1081.
4. Бутырин Г.М., Рогайлин М.И., Чалых Е.Ф. Классификация пористой структуры искусственного графита по объему и размерам пор // *Химия твердого топлива*, 1971. №1. – С. 131-146.
5. Бутырин Г.М., Конокотин В.В. Пористая структура и газопроницаемость углерод-углеродной основы композита Гравимол на высокотемпературных стадиях технологического процесса // *Новые огнеупоры*, 2012. №5. – С. 46-52.
6. Костиков В.И. Особенности конверсии в специальном материаловедении // *Конверсия в машиностроении*, 1997. №6. – С. 52-57.

7. *Кравецкий Г.А., Кузнецов А.В., Костиков В.И. и др.* Жаростойкое противоокислительное защитное покрытие на углерод-углеродных, углерод-карбидо-кремниевых материалах и элементах конструкций из них для авиационной, ракетно-космической техники // [1: С. 249-254].
8. *Шуршаков А.Н., Луценко Л.Н., Конокотин В.В., и др.* Жаростойкий высокопрочный материал марки «Карбосил» // [2: С. 136-140].
9. *Емяшев А.В., Костиков В.И., Колесников С.А. и др.* Новый комбинированный композиционный материал // [2: С. 146-150].
10. *Костиков В.И.* Углерод-углеродные композиты нового поколения // *Аэрокосмический курьер*. 1999. №4. – С. 44-45.
11. *Бутырин Г.М., Колесников С.А.* Изменения пористой структуры и свойств композиционного углеродного материала «Граурис» на основных переделах технологии // *Новые промышленные технологии*. 2011. №06. – С. 42-49.
12. *Казаков М.Е.* Получение углеродных волокнистых материалов на основе вискозного волокна // В сб.: «Армирующие химические волокна для композиционных материалов». М.: Химия, 1992. – С. 263-291.
13. Графитированная ткань ТГН-2М. *Информационный листок №55*. // М.: ГУП «НИИГрафит» б/г. 1 с.
14. *Бутырин Г.М., Проценко А.К., Мостовой Г.Е.* Изучение пористой структуры, проницаемости и прочностных свойств материала марок УПА-3 и УПА-4 // *Новые огнеупоры*, 2013. №– 6. С.35-42.
15. *Проценко А.К., Зайцев Г.Г., Воронцов В.А. и др.* Влияние длительности хранения деталей из армированного пирографита на исходное напряженное состояние и сохранность свойств материала // *Вопросы оборонной техники*. Серия 15. Конструкционные неметаллические материалы в машиностроении, 2011. №4/163. – С. 31-37.
16. *Ярцев Д.В., Колесников С.А.* Исследование пористой структуры и проницаемости углерод-углеродного композиционного материала двухмерного армирования, полученного по технологии изостатической карбонизации // *Новые огнеупоры*, 2012. №8. – С. 30-34.

17. *Butyrin G.M., Demin A.V., Dmitriev I.A.* Analysis of mechanical and thermal properties uniformity in the cross-section of blanks of multidimensional carbon-carbon composite // In [3]: P. 1279-1283.
18. *Контракт на изготовление моноблока сопла №05-152 от 06.09.2005 г. между ФГУП «НИИГрафит» и Корейским Институтом Аэрокосмических Исследований (KARI).* 57 с.
19. *Справочная книга корректора и редактора / Под ред. А.Э.Мильчина.* М.: Книга, 1974. 416 с.
20. *Стрелов К.К.* /Теоретические основы технологии огнеупорных материалов // М.: *Металлургия.* 1985. 480 с.
21. *Колесников С.А., Холодилова Е.И., Бутырин Г.М. и др.* // Авторское св-во СССР №170161 от 02.03.1982.
22. *Бутырин Г.М., Рыбникова М.К.* Технология, свойства и применение стеклоглериода.// *Обзор.* М.: НИИ-графит. 1977. 65 с.
23. *Балаклиенко Ю.М., Гланц Б.А., Никольская И.Ф. и др.* Панели из карбидокремниевого материала для жестких облегченных конструкций [1: С. 327-332].
24. *Колесников С.А., Костилов В.И., Бутырин Г.М. и др.* Взаимосвязь характеристик прочности и пористости с условиями пропитки жгутов-наполнителей углеродных материалов // *ХТТ*, 1992. №1. – С.121-130.
25. *Колесников С.А., Вавилкина С.В., Топчиев В.Г. и др.* Осаждение пироуглерода в поровой структуре двухмерноармированных композиций при изотермическом пиролизе сетевого газа // *ХТТ*, 1994. №2. – С.65-74.
26. *Бутырин Г.М.* / Высокопористые углеродные материалы // М.: Химия, 1976. 192 с.
27. Пироуглерод армированный УПА-3Э: Проспект НИИграфит. М.: *Внешторгиздат*, 1989. Изд. №6676МВ. 2 с.
28. Пироуглерод армированный марки УПА-3Э. Данные о продукции. *Информационный листок №19.* М.: НИИграфит, б/г, 1 с.
29. *Kravetskii G.A., Anikin L.T., Demin A.V., Butyrin G.M.* Adhesive bonding of carbon and ceramic materials // *Proc. 2nd Intern. Conf. on High-Temp.*

- Ceramic-Matrix Composites*. Santa Barbara, Aug. 21-24, 1995. ACS. Vol. II. – P. 465-470.
30. Дымов Б.К., Лутков А.И., Волга В.И. и др. Теплопроводность, удельное электросопротивление и тепловое расширение материалов на основе графита в интервале температур 100–3000 К// Конструкционные материалы на основе графита. М.: *Металлургия*, 1971. Вып. 6. – С.45-58.
 31. Антанович А.А. и др. Метод производства углеродного материала // Патент РФ №219469. Оп. 26.11.96. Бюл.27
 32. Butyrin G.M., Demin A.V., Rogailin M.I. Comparative analysis of the properties volume uniformity in pitch- and pyrocarbon-based CCCM blanks // *Proc. European Conf. Spacecraft Structures, Materials & Mech. Testing*, Noordwijk, The Netherlands, 29 Nov.-1 Dec. 2000 (ESA SP-468, March 2001). – P. 541-546.
 33. WU Gang-ping, LI Deng-hua, YANG Yu et al. Microvoid evolution in carbon fibers during graphitization for the preparation of carbon/carbon composites // *New Carbon Materials*. 2014. Vol. 29. No. 1. – P. 41-46.
 34. Колесников С.А., Бутырин Г.М., Костиков В.И. Эффективность уплотнения пироуглеродом при вариации пористой структуры углеродных материалов // *ХХТ*. 1990. №5. – С. 127-131.

РАЗРАБОТКА УГЛЕРОДНЫХ МЕДИЦИНСКИХ ИЗДЕЛИЙ И ИХ ВНЕДРЕНИЕ В КЛИНИЧЕСКУЮ ПРАКТИКУ

Золкин П.И.

Углеродные материалы, обладая одним и тем же химическим составом, как правило, на 99.5% состоящим из атомов углерода, за счет разнообразия структуры, как на макро, так и микро уровнях, имеют большое различие в свойствах. Хотя углеродные материалы используются во многих отраслях народного хозяйства достаточно давно, информация об их структуре и свойствах мало известна широким кругам научно-технической общественности. Еще в большей степени это относится к использованию этих материалов в медицине. Однако в последние годы применение углеродных материалов в медицине непрерывно возрастает, чему способствует уникальность некоторых их свойств и, в особенности, совместимость с живой тканью, которая не отторгает углеродные материалы.

1. Однополюсный тазобедренный эндопротез

Одной из наиболее важных проблем современного медицинского материаловедения является разработка биосовместимых с живой тканью материалов для долговечных эндопротезов, имплантатов и других изделий со сроком функционирования до 100 лет. Таким требованиям в наибольшей степени отвечают материалы на основе углерода, так как в них удачно сочетаются биосовместимые, тромборезистентные, усталостные, гальвано-электрические и другие характеристики.

В настоящее время восстановительной хирургией используются многочисленные металлические, керамические и полимерные материалы различного происхождения с широким комплексом свойств. Известно,

что сочетание металлических деталей в имплантатах всегда осложняет работу эндопротеза гальвано-электрическими явлениями, приводящими к металлозу окружающих тканей и коррозии деталей. По результатам использования металлических эндопротезов отмечено, что металлам свойственно вызывать резорбцию костной ткани, а усталостные явления часто приводят к разрушению эндопротеза [1].

Полимерные материалы нередко вызывают злокачественные переорождения окружающих тканей, проявляют хладотекучесть, старение, что приводит к деформации и разрушению эндопротеза. Керамические материалы испытывают значительный износ в искусственных суставах, а накопление дисперсных продуктов износа приводит к негативной реакции окружающих тканей. Хрупкость керамики ограничивает сферу ее применения и вызывает резорбцию кости при прямом контакте.

Выявленная хорошая совместимость углеродных материалов с живой тканью привела к активизации исследований и разработке технологий новых углеродных материалов, в том числе композиционных. В результате проведенных многими авторами работ было показано, что углеродные материалы не имеют конкурентов по удовлетворению биохимических и физико-механических требований, предъявляемых к медицинским изделиям. К таковым свойствам углеродных материалов относятся:

- биосовместимость с живой тканью;
- отсутствие токсичности и канцерогенности;
- неизменность под воздействием биологических сред и отсутствие коррозии при контакте с живой тканью;
- отсутствие усталостных напряжений и как следствие разрушение эндопротеза;
- низкие величины износа при трении и индифферентность продуктов износа, которые могут накапливаться в лимфатических узлах;
- способность стимулировать рост тканей, или их регенерацию;
- быстрая стерилизация любого типа;
- электропроводность, близкая к таковой для живой ткани, без выделения ионов в окружающую среду;

- возможность получения поверхности высокого класса чистоты при механической обработке [2].

На рисунке 1 приведена схема однополюсного тазобедренного эндопротеза, состоящего из ножки и головки. Ножка эндопротеза изготавливается из углепластика ИНТОСТ-1, получаемого методом горячего прессования пресс-пакета, состоящего из набора слоев ткани ТГН-2Н и пленки термопластичного полиамида 12/10, сложенных в виде слоеного пирога. Процесс прессования пакета происходит при температуре 210-220°С, давлением 100 кг/см², с выдержкой 2 часа.

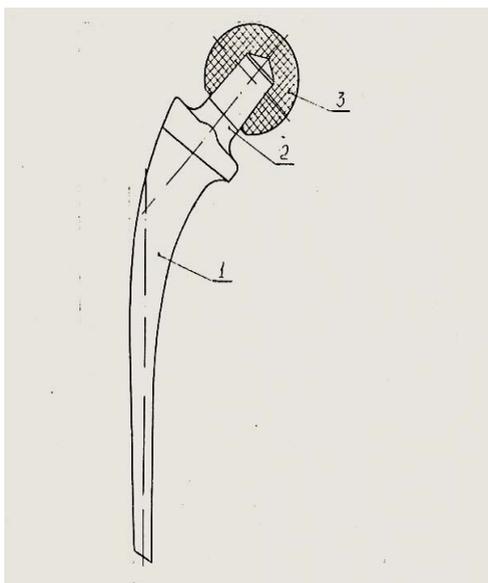


Рисунок 1. Схема проксимального отдела бедра:

1 – ножка эндопротеза, 2 – шейка эндопротеза, 3 – головка эндопротеза

Работоспособность ножки сустава зависит от модуля упругости материала. Во время ходьбы, бега и других нагрузках вследствие вибрации происходит накопление усталостных напряжений в материале эндопротеза, что приводит к его разрушению. Вибрация ножки также может рас-

шатывать ложе в кости, куда помещен эндопротез. Это особенно заметно происходит в случае большой разницы в модулях упругости кости и материала эндопротеза. Как правило, модуль упругости кости человека находится в пределах 1.9-2.1 ГПа. Следовательно, материал «Интост- 1» по модулю упругости близок к модулю упругости кости человека.

Не менее важной характеристикой углеродного тазобедренного сустава является плотность материала. Углеродный материал «Интост 1» эндопротеза тазобедренного сустава обладает плотностью, близкой к плотности кости и в четыре раза легче металлических эндопротезов (табл. 1).

Поэтому пациенты, перенесшие операцию с использованием углеродных эндопротезов, испытывают значительно больше комфорта при ходьбе, сне или отдыхе в горизонтальном положении, чем при установке металлических эндопротезов.

Плотная фиксация ножки эндопротеза, при бесцементном ее креплении в бедренной кости способствует набуханию углепластика на 2-4%.

Таблица 1

Свойства углеродного материала «Интост -1»

Свойства материала	Показатель
Плотность, г / см ³	1.15 -1.26
Прочность при изгибе, МПа	25-28
Модуль упругости, ГПа	1.8-2.3
Содержание углерода, % не менее	99,0
Содержание золы, % не более	1.0

Для клинического применения головки эндопротезов изготавливают восемь типоразмеров длиной 170 и 190 мм, шейки бедра 45, 51 и 57 мм, диаметр шейки 18,19 и 20 мм. Таким образом, у хирурга имеется восемь

вариантов подбора эндопротеза, что способствует успешному проведению операции.

Головки эндопротеза изготавливают из графита МПГ-7 индивидуально под каждого пациента шести типоразмеров со следующими диаметрами головок: 42, 44, 46, 48, 50, 52 мм. Свойства графита МПГ-7 приведены в таблице 2.

Отечественный однополюсный эндопротез тазобедренного сустава из композиционного углеродного материала был применен у 129 больных со свежими переломами, ложными суставами шейки бедра и асептическим некрозом головки бедра после остеосинтеза. Операции осуществлялись по разработанным Г.С. Юмашевым, Х.А. Мусалатовым и их сотрудниками способу и хирургическому инструментарию. Предложенный способ операции исключает перелом бедра во время вправления эндопротеза и его вывих в послеоперационном периоде. Плотное бесцементное введение ножки эндопротеза и надежное укрепление капсулы сустава по предложенной методике позволило хирургам ускорить реабилитацию больных в послеоперационном периоде.

Таблица 2

Физико-механические характеристики графита МПГ-7

№ п/п	Свойства	Показатели
1	Плотность, г / см ³	1,85-1,90
2	Прочность при сжатии, МПа	100-110
3	Прочность при изгибе, МПа	50-55
4	Удельное электросопротивление	15,0
5	Содержание углерода, % не менее	99,5
6	Содержание золы, % не более	0,5

2. Тотальный тазобедренный эндопротез

Конструкция тотального углеродного тазобедренного эндопротеза основана на однополюсном эндопротезе, к которому добавили чашку. Тотальные тазобедренные эндопротезы предусмотрены для пациентов с заболеваниями и травмами всего аппарата тазобедренного сустава. Конструкция тазобедренного эндопротеза представлена на рисунке 2.

Данная конструкция разработана сотрудниками АО «НИИГрафит» Золкиным П.И., Аберяхимовым Х.М., Алтуфьевым А.В., Бережной А.А. с соисполнителями медиками профессором, д.м.н. Кавалерским Г.М. и д.м.н. Середой А.П. ИММА им. И.М. Сеченова. Конструкция предусматривает 8 типоразмеров для клиники подросткового, юношеского, зрелого и пожилого возраста.

На рисунке 3 представлена ножка эндопротеза, на рисунке 4 – головка, на рисунке 5 – чашка. Головка и внутренний диаметр чашки изготавливаются одного размера с учетом скользящей осадки.

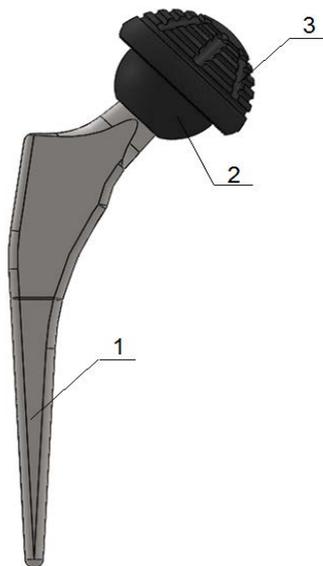


Рисунок 2. Конструкция углеродного тазобедренного эндопротеза.

1 – ножка, 2- головка, 3- чашка

Таблица 3

Типоразмеры ножки

Наименование	Длина ножки, мм А	Длина ножки, мм В	Офсет, мм С	Длина шейки, мм D	Толщина, мм Е
Ножка 9	144,3	130	38,5	20,5	14
Ножка 10	154	140	39,5	20	15
Ножка 11	159,3	145	40	20,5	15
Ножка 12	165	150	41	21	15
Ножка 13	169,3	155	41,5	20,5	15
Ножка 15	179	165	43	20	16
Ножка 18	194,2	180	44,5	20,5	18,5
Ножка 20	204	190	45,5	20	19

Ножка изготавливается из углепластика «Остек».

Таблица 4

Типоразмеры головки

Наименование	А, мм	В, мм
Головка 32 минус 3	-3	19,5
Головка 32 ноль	0	16,7
Головка 32 плюс 3	3	16,5
Головка 32 плюс 7	7	16,5
Головка 32 плюс 10	10	16,5

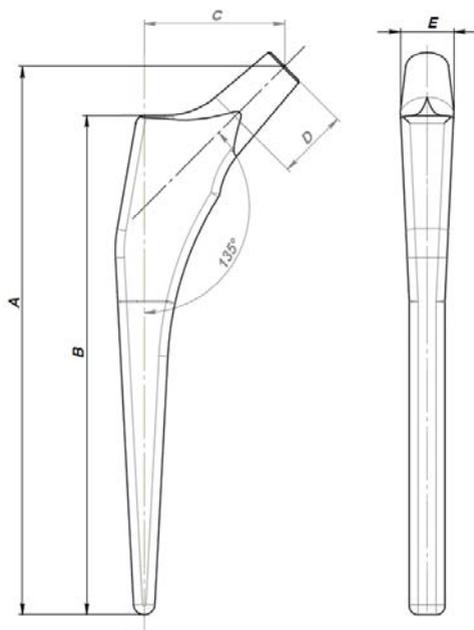


Рисунок 3. Ножка эндопротеза

Таблица 5

Типоразмеры чашки

Наименование	D, мм
Чашка 1	46
Чашка 2	48
Чашка 3	50
Чашка 4	52
Чашка 5	54
Чашка 6	56

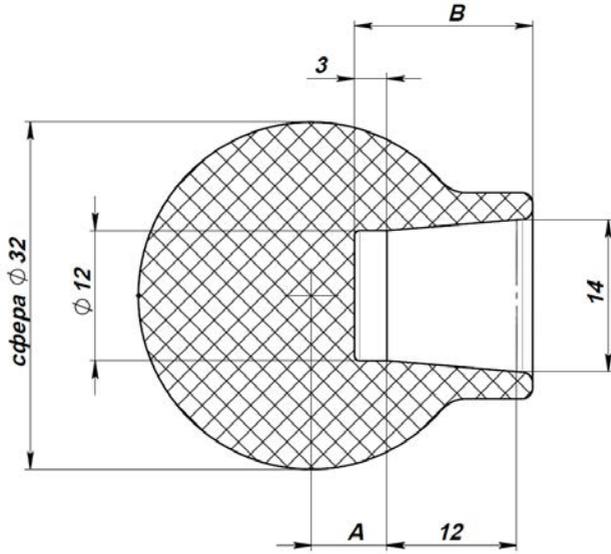


Рисунок 4. Головка эндопротеза

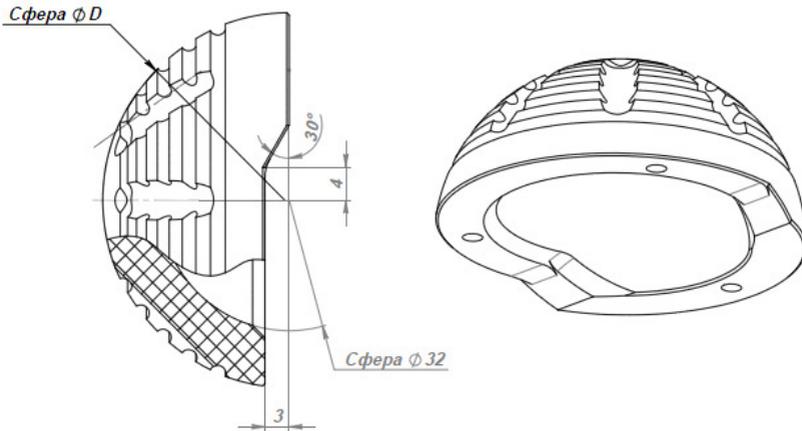


Рисунок 5. Чашка эндопротеза

Графит МПГ-7 обладает мелкозернистой структурой с величиной зерна менее 50 нм и относится к наноматериалам. Микроструктура материала представлена на рисунке 6.

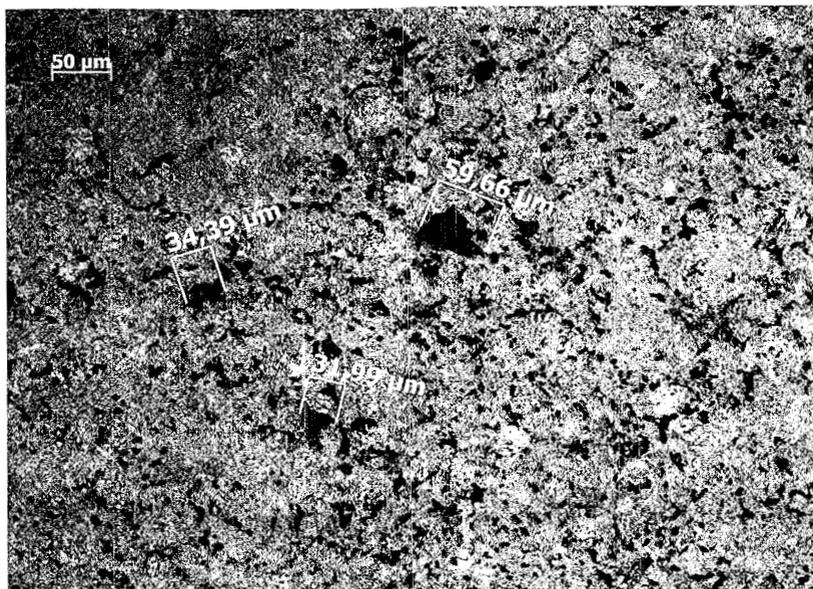


Рисунок 6. МПГ-7, $\rho=1,93 \text{ г/см}^3$

Работоспособность углеродного тазобедренного эндопротеза зависит от антифрикционных свойств трущихся элементов сустава, т.е. головки и чашки. В лаборатории антифрикционных материалов АО «НИИГрафит» были определены коэффициент трения и эрозионный унос. Исследования проводили на испытательной машине фирмы «Амслер». Образцы для исследования изготавливались двух видов:

- ролик диаметром 50 мм и высотой 10 мм;
- пластина размером 10x10x14 мм.

Перед испытаниями рабочие поверхности графита подвергались полировке.

Условия испытаний:

1. Пластина графита устанавливается неподвижно.
2. Ролик скользит по поверхности пластины со скоростью 0,5 м/с.
3. Нагрузка на ролик составляет 100 кг (условно принятый вес человека).
4. Время непрерывного эксперимента составляет 20 часов.

Исследованиями было установлено:

- коэффициент трения пары графит-графит составляет $0,11 \pm 0,01$;
- эрозионный износ графита – $(0,56 \div 0,84) \cdot 10^{-9}$ м/м (метр износа на метр пройденного пути).

Такой износ пары трения графит-графит гарантирует 100-летнюю механическую эксплуатацию.

Таким образом, разработана конструкция углеродного тазобедренного эндопротеза. Подобран и применен в изготовление эндопротеза биосовместимый долговечный углеродный материал. Исследованы и приведены свойства применяемых материалов.

Соединение чашки с биологической костью вертлужной впадины осуществляется во время операции с помощью костного цемента, исключая качание и люфты головки и чашки.

Для производства углеродных тазобедренных эндопротезов разработана нормативно-технологическая документация и определено оборудование для его исполнения. Внедрение данного проекта в медицинскую практику даст неоценимый социальный и экономический эффект. Это выразится в снижении стоимости медицинского изделия, сокращении времени послеоперационной реабилитации и койко-мест в клинике, безграничного свойства эксплуатации, исключение повторной операции, вызванные отказом работоспособности тазобедренного эндопротеза.

Опыт клинического применения углеродных тазобедренных эндопротезов дает нам право быть уверенными в выбранном направлении проекта и положительном его результате [20].

3. Углеродный эндопротез для устранения дефектов свода черепа у взрослых и детей

Для замещения врожденных дефектов костной ткани свода черепа или в случаях тяжелых черепно-мозговых травм разработан углеродный эндопротез из материала «Остек» [3].

Пресс форма предусматривает изготовление заготовок эндопротезов диаметрами 90 и 130 мм в виде полусфер с радиусом 100 мм для плотного закрытия свода черепа.

Впервые в мировой практике в ММА им. Сеченова проф. Юмашевым Г.С. было произведено эндопротезирование углеродным имплантатом дефекта свода черепа [4]. Экспериментальные и клинические исследования по эндопротезированию дефектов свода черепа углепластиком «Остек» показали, что наличие имплантата предупреждает образование грубого фиброзного рубца в области дефекта, развитие спаек твердой и мягкой мозговых оболочек.

Имплантат укладывается в ложе травмированной кости под встречным конусом друг к другу без дополнительного крепления, плотно прижимается кожноапоневротическим лоскутом и тугой бинтовой повязкой.

После имплантации углепластиком «Остек» на границе раздела кость-имплантат в течение одной недели начинается рост соединительной пленки, закрывающей герметично свод черепа, что исключает припадки эпилепсии у страдающих ранее этой болезнью. Нарушение прочности фиксации имплантат-кость и резорбция кости на границе с имплантатом не было. Наоборот, уже через 2-3 месяца прочность фиксации имплантата с костью увеличилась и продолжала нарастать в течение всех сроков наблюдения.

Под руководством проф. Мусалатова Х.А. в ММА им. Сеченова было проведено 96 операций по замещению дефектов костей свода черепа углепластиком «Остек» со сроком наблюдения до 10 лет. На рисунке 7 показан вид пациента до операции и после. Все больные операции перенесли хорошо, местной и общей реакции на имплантат не было. Во всех случаях

удалось адекватно восполнить дефект костей свода черепа, достичь хорошего косметического эффекта и полного исчезновения или значительного снижения посттравматического синдрома. Плотное сращивание эндопротеза с костью сохранилось во все сроки наблюдения. Миграций эндопротеза не было. Эпилептические припадки у 37 пациентов, отмеченные до краниопластики, после эндопротезирования не повторялись у 34 пациентов. У трех больных они наступали, но значительно реже и были менее тяжелыми.



Рисунок 7. Эндопротезирование костей свода черепа

Трудоспособность восстановилась у 89 из 96 инвалидов 2-ой и 3-ей групп.

В госпитале №2 Ветеранов войн под руководством проф. Карахана В.Б. было прооперировано 12 больных. Осложнений и отторжений в послеоперационный период не наблюдалось, что свидетельствует о биосов-

местимости углеродного имплантата «Остек» пригодного для замещения костей свода черепа.

Были проведены хирургические операции по замене дефектов костей свода черепа у детей. Имплантат при замене дефекта свода черепа изготавливают непосредственно во время операции после замера площади дефекта и обработки неровности пораженной кости под соответствующим углом. Углепластик «Остек», как и кости свода черепа, легко поддается механической обработке режущим инструментом. Набор режущих инструментов и методика подготовки к операции разработана профессором Мытниковым А.М. МНИИ педиатрии и детской хирургии. Имплантат укладывается в ложе травмированной кости под встречным конусом друг к другу без дополнительного крепления, плотно прижимаются кожноапно-невротическим лоскутом и бинтовой повязкой.

Как известно, наличие костного дефекта у детей препятствует дальнейшему формированию свода черепа у ребенка и его умственному развитию. Следует отметить, что в преодолении этого недуга огромный вклад внес главный нейрохирург г. Москвы профессор Мытников А.М., заведующий отделением нейрохирургии 9-й Детской больницы, который прооперировал более 200 детей. Углеродный материал «Остек» активизирует рост соединительной ткани на границе раздела имплант-костная биологическая ткань свода черепа, тем самым обеспечивая его герметичность. Соединительная пленка растет вместе со сводом черепа, что сохраняет умственное развитие ребенка.

У детей после имплантации углепластика «Остек» происходят те же процессы роста, как и у взрослых, соединительнотканой пленки, закрывающей герметично свод черепа, что исключает припадки эпилепсии у страдающих ранее этой болезнью. Уже через месяц – три пациенты возвращаются к нормальной трудовой деятельности и быту, со временем забывая о своем недуге.

4. Углеродный эндопротез для реконструктивно-восстановительных хирургических операций в челюстно-лицевой области

Проблемы современной хирургии в костно-пластических операциях является, как биосовместимость материала, так и конструкция эндопротеза. Конструкция эндопротеза, представляется комбинированной, состоящей из неподвижной части, врастающей в биологическую ткань челюсти и подвижной части, дающей возможность осуществлять жевательные движения и речевые функции.

Ранее проведенные работы позволяют сделать выбор материала, отвечающего требованиям эндопротезирования костной ткани челюстно-лицевой области. Для этой цели в наибольшей степени подходит материал «Остек», который нашел применение в эндопротезировании дефектов свода черепа. Материал «Остек» имеет свойства, близкие к костной ткани, такие как: нормальный электрохимический потенциал, поверхностная энергия, плотность, прочность, электропроводность, теплопроводность и др. Поэтому выбор материала «Остек» для производства углеродных эндопротезов для реконструктивно-восстановительной хирургии в челюстно-лицевой области вполне оправдан.

Однако материал «Остек» обладает большим недостатком, так как он рентгенопрозрачен. В послеоперационный период в ранние и поздние сроки хирург лишается возможности наблюдать расположение эндопротеза и его фиксацию в челюсти. Для устранения этого недостатка была проведена поисковая работа по подбору веществ, способных придать материалу «Остек» рентгеноконтрастность. В качестве таких веществ были выбраны бор и карбид бора в виде порошков с дисперсностью до 30 мкм.

С увеличением содержания добавок повышающих рентгеноконтрастность материала, как показывают рентгенограммы (рисунок 8) материал становится более рентгеноконтрастным.

Из вышесказанного следует, что углепластик с добавками бора или карбида бора по своим физико-механическим свойствам очень близок к костной ткани. Эти материалы легко подвергаются механической обра-

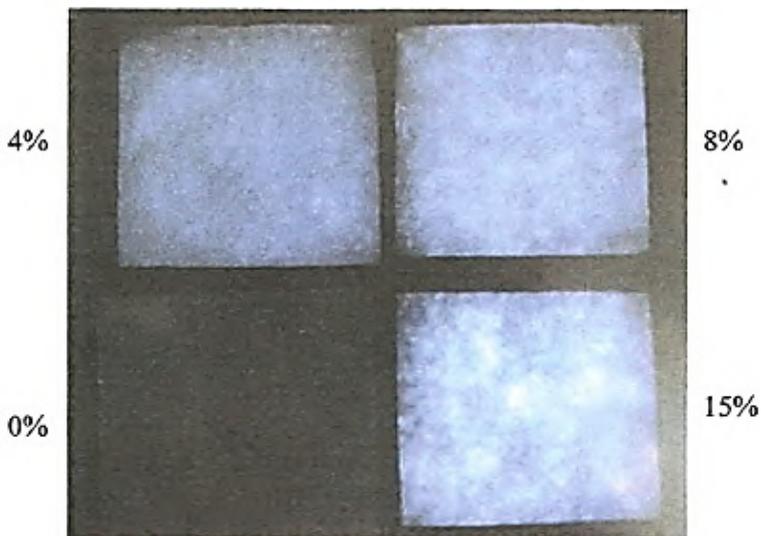


Рис. 8. Углерод+бор 4,8,15% и углепластик без примесей 0%.

Рисунок 8. Рентгенограммы материалов «Оstek 1» и «Оstek 2» с различным содержанием бора

ботке и могут изготавливаться в виде готовых изделий по чертежам и моделям заказчиков или в виде полуфабрикатов, они могут механически дорабатываться во время операции и точно подгоняться под нужную форму устраняемого дефекта кости. Материалы недороги при изготовлении.

Конструкция углеродного эндопротеза для пластики височно-нижнечелюстного сустава была разработана Набиевым Ф.Х., Золкиным П.И. и Головиным Р.В. (рисунок 9).

Разработанные углеродные эндопротезы применяются в Московском ЦНИИ стоматологии и Московском стоматологическом Институте с 1995 г.. Анализ проведенных ближайших и отдаленных результатов хирургического лечения пациентов с применением углеродного эндопротеза с содержанием бора 8-10% свидетельствует о высокой эффективности ука-

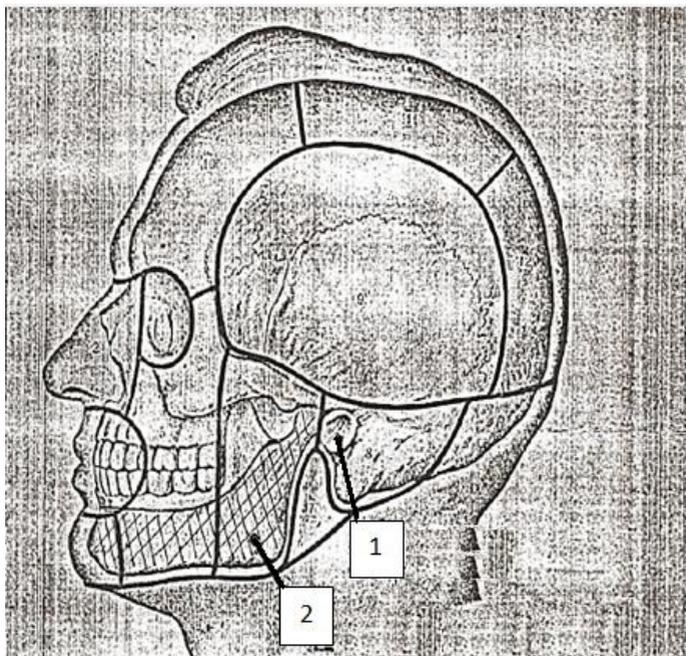


Рисунок 9. Углеродный эндопротез для пластики височно-нижнечелюстного сустава: 1 – головка из графита МПГ-6; 2 – эндопротез кости челюсти из материала «Остек»

занных материалов, что позволяет рекомендовать их для широкого применения в костнопластической и реконструктивной хирургии [5-9].

5. Углеродные материалы в хирургии глаза

5.1. Комплект углеродных имплантантов для формирования опорно-двигательной культи после энуклеации глазного яблока и других пластических операций в области орбиты

В качестве имплантантов для пластических операций при формировании опорно-двигательной культи глаза после его энуклеации в лабора-

торных исследованиях ОАО «НИИГрафит» и МНИИ глазных болезней им. Гельмгольца использовали следующие материалы:

- мелкозернистый искусственный графит марки МПГ-6;
- углеродную синтактическую пену;
- углеродный текстиль из ткани марки ТГН-2М (Карпема);
- углеродный войлок марки «Карботектим-М»;

Углеродный войлок «Карботектим-М» также является углеродным текстилем медицинского назначения, который изготавливают из нетканого иглопробивного полотна Мутилон-УВМ-Н при температуре 2100 0С. Консистенция войлока рыхлая, а его плотность составляет 0.2-0.5 г / см³. Материал ломкий, легко режется и моделируется в любую форму. Стерилизуется в автоклаве при 140 0С в течение 3-х минут [10].

Экспериментальная часть по применению углеродных имплантантов в клинической практике была проведена в МНИИ глазных болезней им. Гельмгольца под руководством проф. Быкова В.П.. Было проведено 144 операции по вживлению углеродных имплантантов 100 кроликам породы шиншилла в орбиту, под кожу и конъюнктиву век и глазного яблока, а также под кожу лба и виска [11].

Экспериментальные лабораторные исследования на животных показали, что углеродные материалы биосовместимы с живой тканью, не отторгаются, не изменяют формы и свойств, обрастают соединительной пленкой, при этом физическая миграция имплантата исключается. После чего приступали к клиническим испытаниям.

Было проведено 206 хирургических вмешательств у 188 больных. В 18 случаях пациенты имели сочетания патологий и им выполняли повторные операции или проводили одновременно два различных вмешательства с имплантацией углеродного материала. Энуклеация с одновременной пластикой объемной подвижности культи имплантатами выполнена у 100 пациентов [12].

Отдаленные результаты у больных оценивались при осмотре не ранее, чем через 6 месяцев после изготовления индивидуального протеза. Культи сохраняла стабильный объем и достаточную подвижность. Не на-

блюдалось миграции имплантата, а также западания протеза ни в одном случае. Протезы располагались симметрично здоровому глазу. Западание верхнего века минимальное до 2 мм отмечалось у четырех пациентов (4%). У всех четырех пациентов отмечалось выраженная атрофия ретробульбарной клетчатки. До операции западание верхнего века у этих больных было более 8 мм и сочеталось с западанием протеза на 5-6 мм. После операции косметический эффект представлялся удовлетворительным и субъективно оценивался больными как хороший.

Подвижность протеза измеряли приспособлением, предложенным проф. Катаевым М.Г. [13]. Суммарная подвижность протеза по 4 меридианам составила в среднем 120-130 градусов и субъективно оценивались больными как удовлетворительная. Полученная подвижность протеза составила 66.7-72.2% от подвижности здорового глаза. Субъективно у пациентов не было жалоб на наличие (присутствие) углеродного имплантата, при этом подвижность протеза они оценивали, как удовлетворительную, а косметический эффект как хороший.

В МНИИ глазных болезней им. Гельмгольца начиная с 1990 г. в лаборатории пластической хирургии и глазного протезирования выполнено более 10 тысяч хирургических вмешательств с использованием углеродных имплантатов, из них энуклеация с пластикой культи, эвисцерация, отсроченная пластика культи, пластика стенок орбиты, контурной пластики орбитальной зоны лица и др. Возраст пациентов варьировал от 3 до 75 лет при сроках наблюдения за пациентами до 10 лет.

Имплантаты из углеродного войлока «Карботекстим-М» состоят из отдельных дисков высотой 3 мм и диаметрами от 10 до 20 мм через 2 мм. Имплантат формируется из набора дисков разного диаметра под размер орбиты и глазного яблока. Стерилизацию имплантата проводят перед операцией в сухопарном шкафу при температуре 140 0С в течение 3 минут.

За весь многолетний клинический опыт использования углеродных имплантатов отмечено отсутствие воспалительной реакции и хорошая переносимость пациентами хирургической операции. У всех пациентов достигнут хороший косметический и функциональный эффект. При форми-

ровании опорно-двигательной культы углеродными имплантатами форма ее является максимально удобной для протезирования. Во всех случаях следует отметить простоту и удобство использования отдельных дисков различного диаметра, что позволяет формировать имплантаты индивидуального размера и формы для каждого пациента. На рисунке 10 показаны косметические эффекты пациентов до и после операций, проведенных доктором мед наук Быковым В.П., Филатовой И.А., Катаевым М.Г. в МНИИ ГБ им. Гельмгольца.



Рисунок 10. Косметические эффекты пациентов до и после операций

Промышленное производство изделий «Комплект имплантатов углеродных для формирования опорно-двигательной культы после энукле-

ации глазного яблока и других пластических операций в области орбиты» производится ОАО «НИИГрафит» согласно разрешению Минздрава РФ, выданному ФГУП «НИИГрафит» («Регистрационное удостоверение №ФСР 2009 / 06532» от 30.12.2009г., с неограниченным сроком действия). До настоящего времени изготовлено и реализовано более 20 тысяч таких изделий.

6. Разработка полых углеродных волокон для лечения глаукомы глаза

Глаукома – это болезнь, выраженная в повышении давления в глазе. Повышенная нагрузка жидкости на зрительный нерв и ткани в перспективе приводят к слепоте. Глаукома лечится медикаментозно только на первой стадии заболевания. Последующее лечение осуществляется хирургически с применением лазерного насечения канавки для выхода жидкости из глаза, но эти «канавки» в организме человека через год-два зарастают. А слепота - это вопрос не жизни, а смерти, т.к. смертность среди слепых в четыре раза выше, чем зрячих.

Следующая стадия лечения глаукомы – хирургия с помощью дренажных материалов. Для этих целей, по нашему мнению, в наибольшей степени подойдут биосовместимые углеродные волокна с высокоразвитой удельной поверхностью и сорбционной емкостью. Специалисты НИИГрафит, в составе лабораторий Черненко Н.М., Бучнева Л.М., Чеблаковой Е.Г., Аберяхимова Х.М. – научный руководитель Золкин П.И. разработали такие волокна и технологию их производства. Их удельная поверхность достигает 1000 м²/г, сорбционная емкость – 300 см³/г.

Данная работа ведется нами совместно с профессором МНИИ глазных болезней им. Гельмгольца Степановым А.В. Наши опытные образцы полых углеродных волокон испытывали на подопытных кроликах и проводили клинические испытания. Далее оптимизировалась технология производства волокон.

Сырьем для получения углеродной нити выбрана вискоза, которая зарекомендовала себя положительно в медицинских исследованиях [14].

Первая стадия производства волокна предусматривает отмывку вискозной нити и низкотемпературную карбонизацию при температуре 320 °С, проводимую под научным руководством Черненко Н.М..

Вторая стадия производства волокна предусматривает карбонизацию нити при температуре 700 °С и графитацию при 1700 °С, руководимую Бучневым Л.М.

Третья стадия производства графитированного углеродного волокна, руководимая к.т.н. Чеблаковой Е.Г, предусматривает поверхностную активацию медицинского изделия. Активацию волокна проводят в электровакуумной печи в потоке O_2 с расходом 600 л/час при температуре 900 °С в течение 45 мин.

В результате поверхностной активации удельная поверхность возрастает с 0,68 до 1400 м²/г, а сорбционная емкость с 0,76 до 300 м³/г [15]. На рисунке 12 показаны снимки электронной микроскопии поперечного элементарного волокна диаметром 7,8 мкм. Размер сквозных пор находится в пределах до 50 нм.

Четвертая стадия – волокно подвергается аппретированию в 40% растворе с подкручиванием в сыром виде, т.е. в ванне с аппретом и просушивается в сушильном шкафу при температуре 110 °С. Волокно становится твердым и безворсистым, что создает удобства при операциях. Затем волокно режется на изделия, герметично упаковывается, стерилизуется гамма облучением дозой 2,5 мрад, на упаковку наклеивается информационная документация для поставки потребителям [16].

На медицинское изделие «Дренаж углеродный для лечения глаукомы» разработаны технические условия: ТУ 9398-060-00200851-2012. На одну хирургическую операцию расходуется жгут-волокна длиной до 5 см, весом до 0,02 г. АО «НИИГрафит» способен без капитальных вложений обеспечить потребность лечебных учреждений в полном объеме, т.к. эта технология относится к наукоемкой и не требует использования дефицитных товаров.

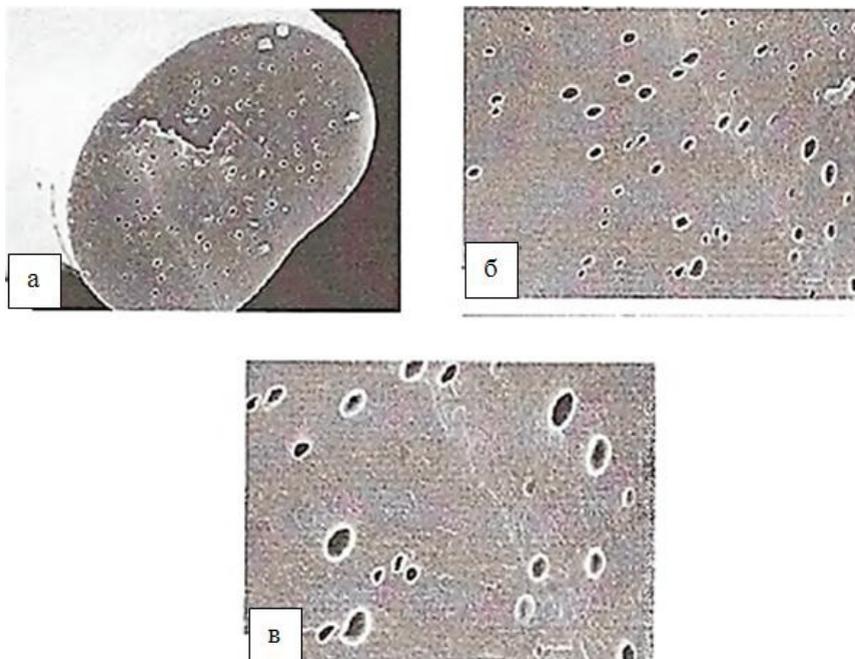


Рисунок 11. Поперечное сечение продольных капилляров углеродного волокна с увеличением в 10000 (а), 30000 (б), 50000 (в) раз

7. Атравматические углеродные повязки для лечения ожогов, язв различного происхождения, пролежней и других мокрых ран.

Аппликационное лечение ран, ожогов и язв относится к немедикаментозным и смешанным методам лечения. Разработанные и разрабатываемые аппликационные средства характеризуются рядом отличительных свойств. К таким относятся:

- высокая динамика сорбции, значительно выше уровня гранулированных активированных углей;

- эффективность сорбции низко-, средне- и высокомолекулярных соединений, включая продукты белкового катаболизма и протеолиза, бактериальные токсины и микробные клетки;
- возможность лечения ран различной этиологии, профилактике раневой инфекции и гнойно-септических осложнений.

В качестве аппликационных средств могут применяться как исходные материалы, так и модифицированные различными добавками, ускоряющими процессы заживления;

- применение сорбентов в виде аппликаций улучшает гемостаз, купирует травматический отек, снижает интенсивность местной и общей воспалительной реакции, предупреждает развитие осложнений и способствует ускорению регенеративных процессов, приводящее к сокращению сроков заживления ран;
- не обладая токсическим, раздражающим и аллергическим действием сорбенты очищают поверхность ран, ускоряя в 1.5-2 раза срок подготовки раны к закрытию.

Волокнистые сорбенты (диаметр волокна которых составляет 6-8 мкм) имеют преимущества перед другими видами сорбентов за счет длины и количества транспортных макропор, высоких кинетических характеристик и максимальное использование адсорбционной емкости в малой глубине слоя.

Углеродные атравматические повязки изготавливают из углеродной ткани ТГН-2М, которую в свою очередь получают из вискозной нити при температуре 2400 °С. Высокая температура получения ткани обеспечивает химическую чистоту материала с содержанием углерода до 99.7%. Исследование химического состава ткани ТГН-2М показало, что содержание углерода составляет более 99,0%, при полном отсутствии тяжелых металлов от цинка до висмута. В составе зольного остатка обнаружены следы Cu, Fe, Al, Si, Mg, Mn и некоторых других элементов. Кислотность ткани находится на уровне 6-7 pH. Свойства повязки «Карпема» приведены в табл.6.

Для придания лечебных свойств повязкам ткань ТГН-2М подвергают отмывке от механических и других производственных примесей в потоке воды, сушки в естественных условиях и электрохимической обработке (ЭХО) [17]. Такая обработка придает ткани поверхностноактивные свойства. При электрохимической обработке поверхность ткани насыщается кислородсодержащими комплексами, а также увеличивает ее пористость с образованием капиллярных структур [18].

После ЭХО обработки «Карпема» приобретает пористую структуру капиллярного типа, что способствует более интенсивному процессу сбора экссудата с поверхности раны и заживлению кожного раневого покрова. Критерием скорости заживления раны служит процесс удаления экссудата с ее поверхности. Этот показатель оценивается по поглощению хлоргексидина.

Таблица 6

Свойства повязки «Карпема»

Свойство	Показатель
Поверхностная плотность, г / м ² не более	300
Разрывная нагрузка по основе, Н, не менее	250
Содержание углерода, не менее, %	99.0
Зольность, %, не более	1
Поглощение хлоргексидина, г / г, не менее	0.5

Углеродная ткань не смачивается водой, повязка «Карпема» не присыхает к ране и при перевязках не травмирует ее. Поэтому повязка «Карпема» и называется «атравматической» [19].

Ткань, прошедшую ЭХО, разрезают на повязки размером 15x20 см, которые герметично упаковывают в полиэтиленовые пакеты и подвергают стерилизации гамма облучением дозой 2.5 Мрад. Допускаются и другие стандартные методы стерилизации.

Повязки «Карпема» могут использоваться многократно. Повязки «Карпема» не требуют специальных условий хранения и легко восстанавливаются для повторных применений путем кипячения в 2-3 водах по 30 минут без стирки и сушке в свободном состоянии. Кипячение применяется для отмывки эскудата с поверхности повязки. При этом структура углеродной ткани не изменяется и повязка не теряет своих лечебных свойств, как это было показано при клинических испытаниях в военном госпитале им. Бурденко.

Повязки «Карпема» прошли клинические испытания в ведущих клиниках России и СНГ. Как показали клинические исследования в Институтах им. Вишневого, им. Склифосовского, Центральном военном госпитале им. Бурденко, 9-ой детской больнице им. Дзержинского и других медицинских учреждениях повязки «Карпема» являются лечебным перевязочным материалом первого слоя.

В отделении неотложной медицинской помощи «НИИ педиатрии и детской хирургии» под руководством Будкевич Л.И. наблюдалась группа детей с ожогами 11 и 111 степени с обширными поражениями, при которых возникла необходимость дважды менять повязки. Полная эпителизация этих ран была отмечена к 6-8 дню.

Результаты наблюдений показали, что углеродные повязки ликвидировали перифокальное воспаление, уменьшило количество гнойного отделяемого при ожогах 111 б степени. Перевязки проводили 2-3 раза с интервалом в 2-3 дня.

Глубокие очаговые раны дают обильные выделения гнойного эскудата, что требует частой смены повязок. При применении повязок «Карпема» отмечено сокращение сроков заживления ран по сравнению с влажно-высыхающими повязками.

В отделении термических поражений НИИ скорой помощи им. Склифосовского руководителем отделения Герасимовым Л.И. и зав. отделением Соколовой Т.А. проводилось лечение группы тяжелых и крайне тяжелых больных в возрасте 22-28 лет с ожогами 11-111 а и б степени на площади 17-55% поверхности тела с применением повязок «Карпема».

По своей абсорбционной способности повязка «Карпема» значительно превосходит марлю. Под влиянием аппликационного применения повязок «Карпема» отмечалось уменьшение интоксикации организма больных и существенное снижение обсемененности ожоговых ран. При этом применение повязок «Карпема» не вызывало побочных реакций и осложнений.

Опыт применения повязок «Карпема» показывает, что:

- повязки лечат обширные и глубокие ожоговые раны;
- не требуют использования дополнительных лекарств;
- не прилипают к ране при перевязках;
- эффективны при лечении всех видов мокрых ран;
- легко восстанавливаются для многократного использования без ухудшения лечебных свойств;
- имеют неограниченный срок хранения;
- могут применяться в стационарных, бытовых и полевых условиях.

Повязка «Карпема» изготавливается в АО «НИИГрафит» по ТУ 9393-00200851-2013, на что получено Регистрационное удостоверение Минздрава РФ – на производство и применение в клинической практике.

Заключение

Одной из наиболее важных проблем современного материаловедения является разработка биосовместимого материала для изготовления имплантатов и эндопротезов со сроком функционирования до 100 лет. Работоспособность этих медицинских изделий определяется не только материалом, но и конструкцией самого изделия, что и было сделано в настоящей работе. В частности, были разработаны конструкции тазобедренного эндопротеза, имплантат замены костей свода черепа, эндопротез замены костей челюстно-лицевой области, замены опорно-двигательной культы после энуклеации глазного яблока и других пластических операций в области орбиты, дренажный полый углеродный войлок для лечения глаукомы глаза, атравматические углеродные салфетки для лечения ожогов, язв различного происхождения, пролежней и других мокрых ран.

Все названные углеродные медицинские изделия прошли широкие лабораторные, стендовые, биологические, токсикологические испытания, многие из них внедрены в клиническую практику страны. Сегодня более 100 тысяч граждан России носят в себе углеродные изделия.

Список литературы

1. Юмашев Г.С., Костиков В.И., Мусалатов Х.А. и др. В сбор.трудов Моск. междунар. конф. по композитам. Дондон Эльзевир. 1991. С. 114-123.
2. Юмашев Г.С., Мусалатов Х.А., Лавров И.Н. и др. Сб. науч. тр. конференции «Эндопротезирование в травматологии и ортопедии». Саратов. 1987. С. 6-9.
3. Мусалатов Х.А. Дис. д-ра мед.наук. М., Углеродные имплантаты в травматологии и ортопедии. 1990.364 с.
4. Юмашев Г.С., Мусалатов Х.А., Лавров И.Н. и др. Сб. науч. тр. конференции «Эндопротезирование в травматологии и ортопедии». Саратов. 1987. С. 37-40.
5. Набиев Ф.Х. Клинико-экспериментальное обоснование применения углеродосодержащих материалов в челюстно-лицевой хирургии. Дис. докт. мед.наук. М. 1997 С. 162.
6. Набиев Ф.Х., Золкин П.И., Головин Р.В. Экспериментальные исследования возможности конструирования углеродных материалов. ВНИИ кон. Актуальные вопросы стоматологии. М. 2003 С. 96-97.
7. Головин Р.В. Клинико-экспериментальное изучение эффективности применения рентгеноконтрастного углеродного материала при реконструктивно-восстановительных операциях в челюстно-лицевой области. Дис. канд. мед.наук. М. 2005 С. 182.
8. Набиев Ф.Х., Головин Р.В., Золкин П.И. патент на рентгеноконтрастный материал эндопротеза №587141.
9. Набиев Ф.Х., Головин Р.В., Золкин П.И. патент на полезную модель №37930

12. Золкин П.И., Островский В.С., Углеродные материалы в медицине. М. Metallurgizdat. 2014. С.143.
13. Гундорова Р.А., Быков В.П., Вериги и др. О применении углеродных имплантатов в пластической и офтальмохирургии. Офтальм. журн. 1992 №2 С. 77-79.
14. Нероев В.В., Быков В.П. Кваша О.И., Белевцева Т.А. Хирургическое лечение глаукомы путем микро дренирования. Клиническая офтальмология. 2009. Том 10. №3. С. 113-116.
15. Филатова И.А., Катаев М.Г.. Сравнительная характеристика синтетических имплантатов для формирования опорно-двигательной культуры. Вест офтальм. 1996 №3 С. 33-35
16. Нероев В.В., Быков В.П., Золкин П.И. и др. Разработка дренажа из углеродной нити для лечения глаукомы на этапе исследований invitro. РОЖ 2010; №3 С. 44-47.
17. Горина В.А., Чеблакова Е.Г., Золкин П.И. Влияние режимов термической обработки на углеродную поверхность и пористую структуру углеродных волокон на основе вискозы. Порошковая металлургия и функциональные покрытия. М. Известия вузов №4. 2012 С 62-65.
18. Золкин П.И., Чеблакова Е.Г., Аберяхимов Х.М. Разработка биосовместимых углеродных волокон из графит-целлюлозы для лечения глаукомы. М. Химия твердого топлива. 2011 №5 С. 73-74.
19. Золкин П.И., Костиков В.И. Тр. Московской межд. конф. Современные подходы к разработке эффективных перевязочных средств, шовных материалов.
20. Пат. РФ. №2005493. Оpubл. 15.01.94.
21. Золкин П.И., Леонова Т.В., Юдина Т.В., Татарининов В.Ф, Исследование свойств углеродных материалов в медицине. Ж. Конверсия в машиностроении. М. 2003. №3 С. 100-104.
22. Золкин П.И., Кавалерский Г.М., Середа А.П., Аберяхимов Х.М., Алтуфьев А.В., Бережнова А.А. Углеродный эндопротез тазобедренного сустава. Вестник РАЕН. 2015, с.70-74.