

УДК 661.66

ИЗУЧЕНИЕ ПОРИСТОЙ СТРУКТУРЫ, ПРОНИЦАЕМОСТИ И ПРОЧНОСТИ МАТЕРИАЛА МАРОК УПА-3 И УПА-4

Представлены результаты исследования изменений показателей пористой структуры, газопроницаемости и механических свойств материалов УПА-3 и УПА-4 на основе трикотажных и тканевых наполнителей различной текстильной структуры из углеродных волокон (на основе окисленного полиакрилонитрила и вискозы) в зависимости от степени предварительного обжата и длительности уплотнения пиролитическими углеродом и графитом.

Ключевые слова: пористая структура, плотность, пористость, поры-ловушки, транспортные поры, газопроницаемость, пределы прочности при сжатии, растяжении и изгибе, теплопроводность, уплотнение пиролитическими углеродом и графитом.

ВВЕДЕНИЕ

Пиролитический армированный углерод марок УПА-3 и УПА-4 является углерод-углеродным композиционным материалом (УУКМ) на основе углеродного волокнистого армирующего наполнителя и комбинированной матрицы на основе пиролитических углерода (ПУ) и графита (ПГ). Материал характеризуется высокой жаропрочностью, стойкостью к воздействию термических напряжений при больших перепадах температур. Это обусловлено высокоориентированной кристаллической структурой ПГ, формирующейся в процессе его получения при осаждении углерода на каркас изделия из углеродных волокон в виде трикотажа, трикотажного полотна или тканей, предварительно связанных ПУ, и последующего уплотнения такого каркаса ПГ, что делает внеш-

ние поверхности изделия практически беспористыми [1, 2].

Изделия из такого материала, выполненные в виде тиглей диаметром 500 и высотой 900 мм, чаш, катодов диаметром 200 и высотой 900 мм, труб диаметром 210, длиной 950 и толщиной стенок 12 мм и пластин размерами 800×400×17 мм, используются для плавки различных металлов и сплавов, как агрессивных, так и особо чистых; для перекристаллизации оксидов элементов группы актиния в инертной среде при температурах до 2000 °С или на воздухе до 550 °С.

Благодаря низкому содержанию в материале примесных элементов (сумма Fe, Al, Mg, Mn, Si, В составляет $5,3 \cdot 10^{-2} \%$) с использованием таких изделий можно получить слитки высокой чистоты, так как непористая внешняя поверхность изделий затрудняет диффузию в них примесей и увеличивает срок службы при высоких температурах (рис. 1) [1–3].

При изготовлении материала УПА-3 вначале из волокна марки Олилон (окисленное ПАН-волокно) механическим вязанием на двухфонтурной рашель-машине марки HDR-8 фирмы «Karl Mayer» (Германия) создают полотно с сетчатой структурой переплетения — трико-цепочка с ячейками овальной формы. Полученное полотно раскраивают по лекалам на требуемые элементы, из которых сшивают основу будущего изделия, которую фиксируют на шаблоне из графита и затем помещают в электровакуумную печь (ЭВП) для насыщения ПУ для получения формоустойчивого каркаса будущего изделия с минимальной конструктивной прочностью для его последующего уплотнения ПГ.

Для получения материала УПА-4 в качестве армирующих элементов обычно используют угле-



Рис. 1. Изделия из материала УПА-3

родные ткани на основе вискозы (типа Урал-ТМ/4 [4] или ТГН-2М [5]), по лекалам их также раскраивают на нужные элементы и затем сшивают в пакеты заданной толщины швейной нитью Урал-НШ-24 [4]. После обжата и фиксации пакета между перфорированными графитовыми плитами по аналогии с УПА-3 проводят пиролиз сетевого газа в ЭВП для получения углерод-углеродных плит требуемых размеров, плотности, пористости, теплофизических и механических свойств.

При необходимости создания изделий (деталей), например в форме тел вращения, из тканей или трикотажа по лекалам выкраивают элементы будущего изделия, сшивают их на графитовом шаблоне, повторяя эту операцию до набора заданной толщины изделия и заканчивая ее на том же шаблоне сшивкой всего пакета слоев ткани (трикотажа) углеродной швейной нитью. Затем в ЭВП проводят операции осаждения ПУ и ПГ, получая оболочку, содержащую средний слой трикотажа, уплотненного ПУ, а также наружный и внутренний слои из ПГ, характеризующиеся выраженной анизотропией физико-механических и теплофизических свойств.

Известно, что в таких изделиях по окончании их уплотнения ПУ и ПГ возникают внутренние напряжения, обусловленные анизотропией свойств ПГ-покрытия при его охлаждении от конечной температуры осаждения (1800–2000 °С) до комнатной.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

С целью набора статистики для всех поступавших на исследование образцов определяли кажущуюся ρ_k и пикнометрическую ρ_n плотности, открытую пористость $P_{отк}$ методом гидростатического взвешивания в соответствии с методикой ГОСТ 2409. Предварительно, при метрологической аттестации методики применительно к графитам и другим углеродным материалам, было найдено, что абсолютная погрешность при определении ρ_k и ρ_n составляет $\pm 0,007$ и $\pm 0,002$ г/см³, а $P_{отк}$ — $\pm 0,3$ % [6].

Измерения выполняли на большом количестве образцов (>200 шт.), используя в качестве замещающей среды изооктан эталонный (2,2,4-триметилпентан, C₈H₁₈; ГОСТ 12433) с низким поверхностным натяжением $\sigma = 18,77 \cdot 10^{-3}$ Н/м при 20 °С и известной температурной зависимостью его плотности с погрешностью $\pm 0,00005$ г/см³ [7], применяя вакуумное насыщение им исследуемых образцов. Для взвешиваний использовали электронные микровесы типа 2004MP6 фирмы «Sartorius» (Германия), позволявшие оценивать массу 10 и 100 г с точностью $\pm 0,09$ и $\pm 0,2$ мг.

По степени воздействия на организм человека в соответствии с ГОСТ 12.1.007 изооктан относят к 4-му классу опасности — в противовес метиловому и этиловому спиртам. ПДК изооктана в воздухе рабочего помещения составляет 300 мг/м³.

Пористую структуру образцов материалов УПА-3 и УПА-4 исследовали методом ртутной порометрии (МРП) [8–10]. При этом определяли удельный объем пор V и характер его распределения по размерам эквивалентных радиусов $R_{экв}$ [8]; объемы пор-ловушек (поры бутылочной формы) V^* и пор-капилляров, или транспортных пор, $\Delta V = V - V^*$ [9–11], а также размер максимально преобладающих в материале пор R_{max} и величину удельной поверхности $S_{уд}$ (модель цилиндрических пор). Объем пор-ловушек определяли по массе или объему оставшейся в образце ртути после сброса давления с конечного рабочего до атмосферного или взвешиванием извлеченного из дилатометра образца. Поры-ловушки и другие поры соединяются между собой и с внешней поверхностью образца с помощью пор-капилляров.

В работе использовали автоматический прибор «Auto Pore 9200» фирмы «Micromeritics» (США), для хранения и обработки информации снабженный ПК с соответствующим программным обеспечением. Заложенный в приборе емкостной метод определения объема проникшей в поры образца ртути под возрастающим давлением обеспечивает разрешающую способность ± 1 % от объема капилляра дилатометра (в зарубежной литературе — пенетромтр) 0,38, 1,1 и 1,8 см³, а по давлению (расчет $R_{экв}$ [8]) ± 10 % от шкалы вакуумметра 100–400 мкм рт. ст. и ± 1 % от полной шкалы манометров низкого (0–0,21) и высокого (0–2,07, 2,07–27,6, 27,6–414 МПа) давлений прибора.

Образцы сечением 10×10 и длиной 20–30 мм материалов УПА-3 и УПА-4 для исследований вырезали из технологических припусков (ТП) натуральных изделий или из опытных плит с различной степенью их предварительного обжата $Z = 16 \div 10$ мм и продолжительностью процесса уплотнения ПУ (ПГ) $\tau = 360 \div 990$ ч.

Коэффициент газопроницаемости K_r при 20 °С, характеризующий сквозную (активную) пористость материалов, определяли методом «течения в вакуум» [12], используя метрологически аттестованную методику и установку [13] для измерения скорости повышения давления в предварительно вакуумированном сосуде известной вместимости, отделенном от атмосферы образцом исследуемого материала заданных размеров (диаметром 36 и высотой 4–16 мм). Погрешность определения для материалов с величиной $K_r \geq (12 \pm 4) \cdot 10^{-5}$ см²/с; $K_r \approx 0,13$ составила $\pm 0,08$;

с $K_T \approx 1,8 - \pm 0,1$ и с $K_T \leq 13,3 - \pm 2$ см²/с. Промежуточные значения K_T определяли методом интерполяции. Относительная погрешность определения $K_T \leq 12$ %.

Оценку механических свойств материалов — пределов прочности при растяжении $\sigma_{рст}$, сжатии $\sigma_{сж}$, изгибе $\sigma_{изг}$, сдвиге $\sigma_{сдв}$ и срезе $\sigma_{ср}$ выполняли на образцах размерами 10×10×20 и 8×8×40 мм, используя универсальные испытательные машины «Zwick-1474» фирмы «Zwick/Roell» (Германия) и «Instron» (Великобритания), с относительной погрешностью определения ± 1 %.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Плотность, пористость и параметры пористой структуры для образцов материала УПА-4, вырезанных из ТП изделий или плит, с главной осью их

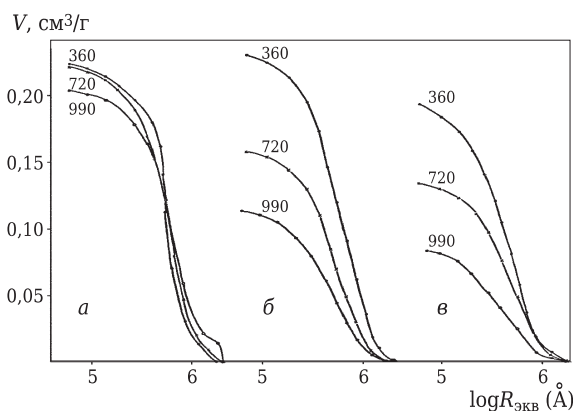


Рис. 2. Характер распределения V в области паузей-левских пор с $R_{\text{экв}} \geq 3,5$ мкм для образцов материала УПА-4 с разной степенью обжатия плит Z (а — 16; б — 13; в — 10 мм) и длительностью процесса τ их уплотнения (указана на кривых, ч): а, б, в — образцы плит серий 2, 3 и 5 соответственно

Таблица 1. Характеристика пористой структуры образцов плит из материала УПА-4 с различной степенью обжатия и длительностью уплотнения пиролитическим углеродом

| Образец | τ , ч, ПУ | Плотность, г/см ³ | | Открытая пористость, % | Объем пор, см ³ /г | | | R_{max} , мкм | $S_{\text{уд}}$, м ² /г |
|--|----------------|------------------------------|-------------------|------------------------|-------------------------------|-------------|-------------|------------------------|-------------------------------------|
| | | ρ_k | $\rho_{\text{п}}$ | | V | V^* | ΔV | | |
| <i>Степень предварительного обжатия Z = 16 мм плит серии 2</i> | | | | | | | | | |
| 1 | 360 | 1,19 | 1,591 | 25,20 | 0,253 | 0,055 | 0,198 | 55,10 | 11,05 |
| 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 | 0,130 | 54,89 | 7,40 |
| 7 | 810 | 1,21 | 1,577 | 23,27 | — | — | — | — | — |
| 7 | 810 | 1,21 | 1,576 | 23,22 | — | — | — | — | — |
| 8 | 900 | 1,23 | 1,601 | 23,17 | — | — | — | — | — |
| 9 | 990 | 1,24 | 1,598 | 22,40 | 0,229 | 0,065 | 0,164 | 55,51 | 9,01 |
| Среднее \bar{x} | | 1,20±0,03 | 1,586±0,009 | 24,63±1,66 | 0,243±0,012 | 0,079±0,033 | 0,164±0,034 | 55,17±0,32 | 9,15±1,83 |
| Коэффициент вариации w , % | | 2,5 | 0,8 | 6,7 | 4,9 | 41,8 | 20,7 | 0,6 | 20,0 |
| <i>Степень предварительного обжатия Z = 13 мм плит серии 3</i> | | | | | | | | | |
| 1 | 360 | 1,17 | 1,543 | 24,17 | 0,255 | 0,069 | 0,186 | 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 | 0,134 | 54,89 | 12,00 |
| 7 | 810 | 1,29 | 1,576 | 18,15 | — | — | — | — | — |
| 8 | 900 | 1,32 | 1,596 | 17,29 | 0,141 | 0,104 | 0,037 | 55,10 | 10,30 |
| 9 | 990 | 1,36 | 1,596 | 14,79 | — | — | — | — | — |
| Среднее \bar{x} | | 1,26±0,06 | 1,566±0,022 | 19,41±2,87 | 0,194±0,057 | 0,075±0,057 | 0,119±0,076 | 55,17±0,32 | 10,00±2,17 |
| Коэффициент вариации w , % | | 4,9 | 1,4 | 14,8 | 29,4 | 76,0 | 63,9 | 0,6 | 21,7 |
| <i>Степень предварительного обжатия Z = 10 мм плит серии 5</i> | | | | | | | | | |
| 1 | 360 | 1,20 | 1,536 | 21,88 | 0,230 | 0,069 | 0,161 | 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 | 0,115 | 54,89 | 11,70 |
| 7 | 810 | 1,32 | 1,531 | 13,78 | — | — | — | — | — |
| 9 | 990 | 1,37 | 1,542 | 11,15 | 0,111 | 0,043 | 0,068 | 36,87 | 12,25 |
| Среднее \bar{x} | | 1,28±0,06 | 1,536±0,005 | 16,55±3,78 | 0,169±0,060 | 0,054±0,013 | 0,115±0,047 | 48,88±10,40 | 11,17±1,42 |
| Коэффициент вариации w , % | | 4,6 | 0,3 | 22,8 | 35,5 | 24,1 | 40,9 | 21,3 | 12,7 |

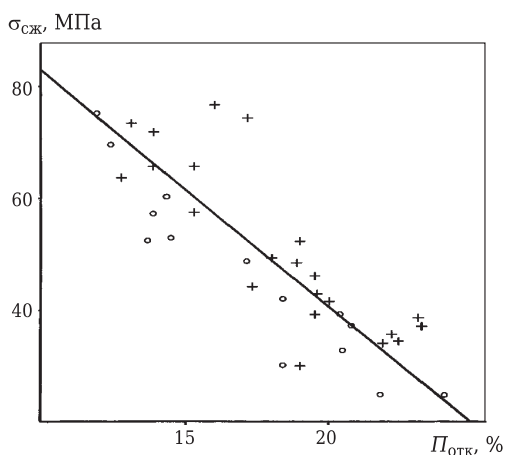


Рис. 3. Зависимость $\sigma_{сж}$ от $P_{отк}$ для образцов материала УПА-4, вырезанных вдоль осевого (+) и окружного (o) направлений

симметрии (по длине образца), параллельной оси y (основе ткани), оси x (утку ткани) и по оси z — перпендикулярно слоям ткани, т.е. толщине плиты, в зависимости от значений Z и τ приведены в табл. 1.

Из анализа данных табл. 1 следует, что ввиду высокой стабильности величин ρ_p (коэффициент вариации w равен 0,8, 1,4 и 0,3 % для плит с $Z = 16, 13$ и 10 мм соответственно) между ρ_k и $P_{отк}$ имеет место прямая связь для выборки $n = 22$ образца, выражаемая уравнением $P_{отк} = -65,29\rho_k + 101,68$ с коэффициентом корреляции $r = -0,97$. Такая связь существует также между V и ρ_k для образцов, исследованных МРП ($n = 9$), и описывается уравнением $V = -0,767\rho_k + 1,159$ с $r = -0,98$.

Что касается объема транспортных пор ΔV , служащих путями доставки сетевого газа в объем пористой структуры плит для осаждения ПУ, то он уменьшается с ростом Z и τ , и это существенно снижает эффективность процесса уплотнения, на что указывает медленное снижение пористости образцов плит серии 2: $P_{отк}$ на $\sim 2,8$ %, V на $0,034$ см³/г. Далее, с ростом Z и τ $P_{отк}$ снижается примерно на 9,4 % и V на $0,114$ см³/г; $P_{отк}$ на 10,7 % и V на $0,119$ см³/г для образцов плит серий 3 и 5 соответственно, как это видно также на рис. 2. При этом имеет место уменьшение величин $\bar{\rho}_p$ (от 1,586 до 1,566 и 1,536 г/см³) из-за зарастания устьев пор-ловушек слоями отлагающегося на их

поверхности ПУ, которые вследствие этого превращаются в замкнутые поры [14], недоступные для метана, изооктана и ртути в нашем случае.

На рис. 2 показаны структурные кривые распределения V по размерам $R_{экв}$, покрывающие область только крупных (пуазейлевских по классификации [15, 16]) пор с $R_{экв} \geq 3,5$ мкм для образцов материала УПА-4, вырезанных из 3 партий плит с разной степенью обжарки Z и уплотненных ПУ в течение 360, 720 и 990 ч соответственно (см. табл. 1). При этом на область указанных пор приходится >90 % V в образцах из плит серии 2; от 74 до 84 % и от 80 до 90 % из плит серий 3 и 5.

Из характера кривых распределения V по размерам $R_{экв}$ (см. рис. 2, а) следует, что интенсивность процесса уплотнения плит ($P_{отк}$ примерно 25 %) весьма незначительна: прироста плотности практически нет, снижение $P_{отк}$ на 0,3 % и V на $0,07$ см³/г было достигнуто за весьма длительный (630 ч) процесс уплотнения, который нельзя считать рентабельным.

Снижение толщины плит всего на 3 мм резко меняет характер процесса уплотнения. Так, за дополнительные 360 ч уплотнения ПУ (образцы 1–6 плит серии 3) V сокращается примерно на $0,07$ см³/г, $P_{отк}$ на 5 %, а $\Delta\rho_k$ при этом равен $0,1$ г/см³ (см. рис. 2, б). Увеличение продолжительности уплотнения до 900 ч снижает V еще на $\sim 0,05$ см³/г, $P_{отк}$ на 4,3 %, $\Delta\rho_k$ возрастает еще на $0,1$ г/см³. Для более плотного материала (плиты серии 5) процесс идет более интенсивно, чем для плит серии 3, как это видно из характера кривых распределения V по размерам $R_{экв}$ (см. рис. 2, в).

Кроме того, при анализе образцов другой партии (4 плиты) с разными значениями Z и τ было найдено, что максимальной плотностью и минимальной пористостью отличались образцы материала, ось которых параллельна направлению оси y (осевое направление, количество образцов $n = 39$): $\bar{\rho}_k = 1,39 \pm 0,03$ г/см³; $P_{отк} = 3,7 \pm 0,9$ %, а связь между $P_{отк}$ и ρ_k выражалась уравнением

$$P_{отк} = -24,7\rho_k + 38,01, r = 0,88.$$

Для образцов, вырезанных параллельно оси x (окружное направление, $n = 42$) показатели хуже:

Таблица 2. Среднеарифметические величины плотности, пористости и предела прочности при сжатии образцов материала УПА-4

| Направление вырезания образцов | Плотность, г/см ³ | | Открытая пористость $P_{отк} \pm s$, % (w , %) | Предел прочности при сжатии $\sigma_{сж} \pm s$, МПа (w , %) | Число образцов n |
|--------------------------------|---------------------------------|---------------------------------|--|--|--------------------|
| | $\bar{\rho}_k \pm s$ (w , %) | $\bar{\rho}_p \pm s$ (w , %) | | | |
| По оси y (осевое) | $1,28 \pm 0,05$ (4,2) | $1,564 \pm 0,011$ (0,7) | $18,12 \pm 3,25$ (18) | $50,07 \pm 14,87$ (29,7) | 22 |
| По оси x (окружное) | $1,29 \pm 0,07$ (5,2) | $1,556 \pm 0,014$ (0,9) | $17,31 \pm 4,00$ (23) | $45,16 \pm 15,66$ (34,7) | 14 |

Таблица 3. Показатели прочности материала УПА-4 на основе трикотажа и ткани

| Показатели | Предел прочности, МПа | | | | |
|--|-----------------------|----------------|----------------|----------------|---------------|
| | $\sigma_{сж}$ | $\sigma_{рст}$ | $\sigma_{изг}$ | $\sigma_{сдв}$ | $\sigma_{ср}$ |
| <i>Материал УПА-4 на основе трикотажа</i> | | | | | |
| Направление вырезания образцов: | | | | | |
| осевое, у: | 62,6±14,1 | 18,9±3,4 | 52,7±19,9 | 6,3±1,4 | 8,8±2,9 |
| n | 77 | 12 | 53 | 28 | 21 |
| w, % | 2,5 | 18,0 | 37,8 | 22,2 | 33,0 |
| окружное, х: | 55,6±11,1 | 17,8±4,4 | 40,4±10,8 | 5,4±1,4 | 8,3±1,5 |
| n | 84 | 7 | 37 | 19 | 15 |
| w, % | 20,0 | 24,7 | 26,7 | 25,9 | 18,1 |
| Анизотропия | 1,13 | 1,06 | 1,30 | 1,18 | 1,06 |
| <i>Материал УПА-4 на основе ткани</i> | | | | | |
| Направление вырезания образцов: | | | | | |
| осевое, у: | 80,7±77,7 | 57,2±24,0 | 51,6±35,3 | — | — |
| n | 137 | 68 | 193 | — | — |
| w, % | 96,3 | 42,0 | 68,4 | — | — |
| окружное, х: | 56,1±30,3 | 58,2±55,2 | 38,5±16,4 | — | — |
| n | 142 | 52 | 115 | — | — |
| w, % | 54,0 | 94,9 | 42,6 | — | — |
| Анизотропия | 1,44 | 0,98 | 1,34 | — | — |
| Отношение модулей упругости по оси у и х E^y/E^x , ГПа | 19,9/14,9 | 19,3/12,2 | 21,5/18,1 | — | — |
| Анизотропия | 1,34 | 1,58 | 1,19 | — | — |

$\bar{\rho}_k = 1,36 \pm 0,03 \text{ г/см}^3$, $P_{отк} = 4,3 \pm 0,9 \%$, а связь $P_{отк} = f(\rho_k)$ более слабая:

$$P_{отк} = -28,01\rho_k + 42,46, r = 0,78.$$

Анализ очередной партии материала УПА-4 (5 плит) показал, что образцы (n по 22 образца), ось которых параллельна оси z, имели $\bar{\rho}_k = 1,32 \pm 0,02 \text{ г/см}^3$ и $P_{отк} = 14,1 \pm 1,3 \%$, а ось которых параллельна оси у — $1,23 \pm 0,03$ и $18,2 \pm 1,9$ соответственно. Связь между $P_{отк}$ и ρ_k для этих групп образцов выражена уравнениями:

$$P_{отк} = -64,94\rho_k + 99,77, r = -0,95,$$

$$P_{отк} = -56,88\rho_k + 89,07, r = -0,94.$$

Необходимо подчеркнуть, что речь идет о «вскрытой» пористости, которая открывается при вырезке образцов из ТП изделий (плит) для определения их свойств, внешняя поверхность которых практически беспориста, что отмечалось ранее.

В табл. 2 приведены величины $\bar{\rho}_k$ и $\bar{\rho}_п$, $P_{отк}$ и предела прочности при сжатии $\bar{\sigma}_{сж}$, а также среднеквадратичной ошибки s и w [17] для образцов, вырезанных из 4 партий плит (6, 8, 9 и 12) материала УПА-4.

Анизотропия прочности равна 1,11, а зависимость $\sigma_{сж}$ от $P_{отк}$ образцов, вырезанных параллельно оси х, выражена уравнением $\sigma_{сж} = -3,87P_{отк} + 108,69, r = -0,94$; для образцов, вырезанных параллельно оси у (n = 22), она менее

Таблица 4. Плотность, открытая пористость и газопроницаемость материала УПА-4*

| Образец | Сектор вырезания образца | Плотность, г/см ³ | | Открытая пористость $P_{отк}, \%$ | Коэффициент газопроницаемости $K_r, \text{см}^2/\text{с}$ |
|---------|--------------------------|------------------------------|----------|-----------------------------------|---|
| | | ρ_k | $\rho_п$ | | |
| 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 |
| 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 | 22,40 | 17,76 |
| 2 | 20 | 1,23 | 1,579 | 22,10 | ≥12,00 |
| 3 | 20 | 1,23 | 1,583 | 22,30 | 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 | | ±0,02 | ±0,013 | ±1,25 | ±3,81 |
| w, % | | 1,6 | 0,8 | 5,9 | 21,0 |

* $\rho_k, \rho_п$ и $P_{отк}$ определяли на 15 образцах, K_r — на 13.

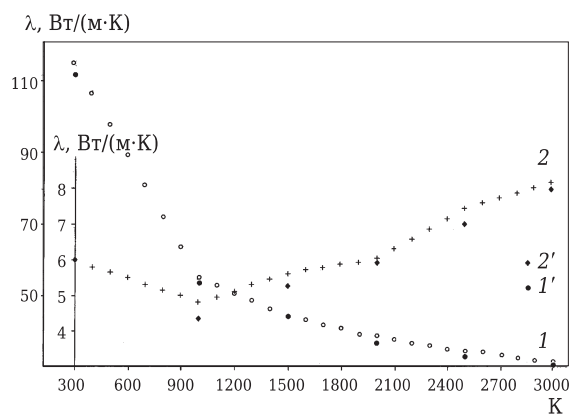


Рис. 4. Температурная зависимость теплопроводности λ , измеренная вдоль осевого направления (1) и в направлении, перпендикулярном толщине (слоям ткани, 2) материала УПА-4, а также параллельном (1') и перпендикулярном (2') поверхности осаждения ПГ материала УПА-3

четкая: $\sigma_{сж} = -3,64 P_{отк} + 120,26$, $r = -0,85$, хотя показатели их свойств более стабильны. Эта зависимость показана на рис. 3, из которого следует, что величина $\sigma_{сж}$ для образцов, ось которых параллельна оси y , на $\sim 10\%$ больше, чем для образцов, ось которых параллельно оси x : все точки по окружному направлению лежат на прямой или ниже нее.

Другие показатели прочности материала УПА-4 на основе трикотажа и ткани (Урал-Т-22) определяли на образцах стандартных формы и размеров, используя аттестованные методики института или стандарты. Полученные результаты сведены в табл. 3. Материал на основе трикотажа менее изотропен и имеет большую стабильность прочностных свойств (исходя из w) в сравнении с образцами с тканевым наполнителем, которые отличаются повышенным пределом прочности при растяжении для обоих направлений вырезания образцов, и близкими величинами $\sigma_{изг}$ и $\sigma_{сж}$ в окружном направлении. Пределы прочности при

сжатии и растяжении образцов материала на тканевой основе, вырезанных параллельно оси y , превышают таковые для образцов на трикотаже в 1,3 и 3 раза соответственно.

Величину K_T измеряли на образцах диаметром 36 мм и толщиной по месту вырезания из 5 секторов ТП детали из материала УПА-4, предварительно определяя их ρ_K , ρ_{II} и $P_{отк}$. Результаты приведены в табл. 4.

Из данных табл. 4 следует, что деталь из материала УПА-4 отличается повышенной пористостью ($\bar{\rho}_K < 1,4 \text{ г/см}^3$), а наличие проколов (отверстий) в местах прошивки пакета слоев ткани швейной нитью «Урал-НШ-24», которые не до конца заполнены ПУ, явилось причиной ее высокой проницаемости, что не позволило найти корреляционную связь между K_T и (или) $P_{отк}$, ρ_K , так как наличие на поверхности образцов даже одного такого отверстия резко повышает величину K_T материала.

Аналогичную картину наблюдали при анализе результатов измерения K_T двух партий образцов диаметром 36 и толщиной 3,0–3,5 мм из фрагментов 3 ($n = 6$) и 16 ($n = 13$) детали из материала УПА-4. Результаты и данные для детали на основе материала УПА-3 ($n = 10$) приведены в табл. 5.

Для образцов из фрагмента 3 материала УПА-4 зависимость $P_{отк}$ от ρ_K имеет вид: $P_{отк} = -73,59\rho_K + 112,05$, $r = -1,0$, а зависимость между K_T , $P_{отк}$ и ρ_K , к сожалению, отсутствует. Для образцов фрагмента 16 связь между $P_{отк}$ и ρ_K выражена уравнением $P_{отк} = -74,5\rho_K + 114,5$, $r = -0,96$. Связь между K_T и $P_{отк}$ очень слабая ($r = -0,64$) из-за отмеченных выше причин ($\bar{\rho}_K < 1,4 \text{ г/см}^3$; наличие не заполненных до конца ПУ отверстий на поверхности образцов).

Следует отметить, что при необходимости увеличения толщины изделий из УПА-3 в некоторых случаях использовали склейку нескольких деталей в одно целое специальными клеями (адге-

Таблица 5. Плотность, пористость и газопроницаемость элементов деталей из материалов УПА-4 и УПА-3

| Исследуемый объект | Число образцов n | Плотность $\pm s$, г/см ³ | | Пористость $P_{отк} \pm s$, % | Коэффициент газопроницаемости $K_T \pm s$, см ² /с |
|-----------------------|--------------------|---------------------------------------|-------------------|--------------------------------|--|
| | | $\bar{\rho}_K$ | $\bar{\rho}_{II}$ | | |
| <i>Материал УПА-3</i> | | | | | |
| Фрагмент: | | | | | |
| 3 | 6 | 1,35±0,01 | 1,546±0,001 | 12,70±0,46 | 2,34±0,45 |
| w , % | | 0,5 | 0,1 | 3,7 | 19,1 |
| 16 | 13 | 1,31±0,02 | 1,575±0,007 | 17,05±1,43 | 10,29±3,51 |
| w , % | | 1,5 | 0,4 | 8,4 | 34,2 |
| <i>Материал УПА-4</i> | | | | | |
| Деталь | 10 | 2,03±0,02 | 2,082±0,025 | 2,91±0,53 | (2,93±0,90)·10 ⁻³ |
| w , % | | 1,3 | 1,2 | 18,2 | 30,9 |

Таблица 6. Средние значения ТКЛР (α) материала УПА-3 в зависимости от температуры измерения

| Направление измерения | ТКЛР, 10^{-6} К^{-1} , при температуре измерения, $^{\circ}\text{C}$ | | | | | | |
|--|--|---------|---------|---------|---------|---------|---------|
| | 20–200 | 20–400 | 20–600 | 20–800 | 20–1000 | 20–1500 | 20–2000 |
| Параллельно поверхности осаднения (α^{\parallel}) | 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 поверхности осаднения (α^{\perp}) | 8,8–9,0 | 8,8–9,7 | 8,9–9,7 | 9,0–9,8 | 9,6–9,8 | 10,5 | 11,8 |

зивами) [18]. Герметичность таких деталей оценивали по величине K_r . Так, для выборки $n = 4$ образцов диаметром 36 и высотой 10 мм, ось симметрии диска которых была параллельна склеенным слоям (и потоку флюида), $K_r = (3,36 \pm 0,53) \cdot 10^{-2} \text{ см}^2/\text{с}$, для выборки образцов, ось которых перпендикулярна их толщине, \bar{K}_r изменялся в интервале от $(2,68 \pm 1,44) \cdot 10^{-3}$ ($n = 6$) до $(4,07 \pm 0,62) \cdot 10^{-4} \text{ см}^2/\text{с}$ ($n = 4$), т. е. газопроницаемость рабочей поверхности на 1–2 порядка ниже, чем для склеенных поверхностей.

Данные по теплопроводности образцов материала УПА-4, вырезанных в различных направлениях, представлены на рис. 4. Значения температурного коэффициента линейного расширения (ТКЛР) в качестве справочных данных для материала УПА-3 приведены в табл. 6.

Таким образом, величина анизотропии $\bar{\alpha}$ из соотношений величин $\alpha^{\perp}/\alpha^{\parallel}$ для каждого из 7 интервалов измерений α ($n = 14$) составляет $7,4 \pm 3,7$ ($w = 49,5 \%$), что характерно для чисто ПГ в гораздо большей мере: α_c/α_a равно >1000 , >210 и $13–18$ для интервалов температур 293–400; 293–800 и 293–2300 К [19, 20] соответственно. В нашем случае анизотропия α сглажена наличием между двумя слоями ПГ армирующего трикотажного наполнителя на основе углеродного волокна.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Проведен анализ изменений показателей плотности, пористой структуры и механической прочности материалов марок УПА-4 и УПА-3 в зависимо-

сти от степени предварительного обжата плит (каркасов) и длительности их уплотнения пиролитическими углеродом и (или) графитом.

Показана нецелесообразность использования предварительно слабо обжатых плит на основе тканей различной текстильной структуры из углеродных волокон для создания УУКМ из-за высокой исходной открытой пористости ($>25 \%$) и наличия сквозных пор при прошивке пакетов, до конца не блокируемых матрицей из ПУ, что ведет к повышенной газопроницаемости конечного материала.

Высокая стабильность значений ρ_p материала обеспечивает корреляционную связь между $P_{отк}$ и ρ_c с $r \geq -0,94$. Менее четкая связь отмечена между $\sigma_{сж}$ и $P_{отк}$ (r от $-0,84$ до $-0,94$), на которую оказывает влияние также направление вырезания образцов для испытаний.

Материал УПА-4 на основе трикотажа имеет меньшую степень анизотропии по ряду показателей прочности по сравнению с тканевым вариантом, который отличается повышенным пределом прочности при растяжении в осевом и окружном направлениях вырезания образцов, а пределом прочности при сжатии в окружном направлении и близкими величинами предела прочности при изгибе.

Материал УПА-3 характеризуется высокой плотностью и низкой пористостью, его коэффициент газопроницаемости на 3–5 порядков ниже, чем у материала УПА-4.

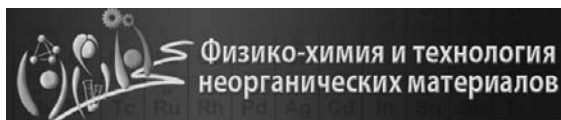
Библиографический список

1. Пироуглерод армированный УПА-3Э: проспект НИИГрафит. — М.: Внешторгиздат, 1989. — Изд. № 6676МВ. — 2 с.
2. Пироуглерод армированный марки УПА-3Э. Данные о продукции: инфорлисток. — М.: НИИГрафит, б/г. 19. — 1 с.
3. Свойства конструкционных материалов на основе углерода: справочник / под ред. В. П. Соседова. — М.: Металлургия, 1975. — 336 с.
4. Казаков, М. Е. Получение углеродных волокнистых материалов на основе вискозного волокна / М. Е. Казаков; под ред. Г. И. Кудрявцева // Армирующие химиче-

- ские волокна для композиционных материалов. — М.: Химия, 1992. — С. 263–291.
5. Графитированная ткань ТГН-2М: проспект НИИГрафит. — М.: Внешторгиздат, 1989. — Изд. № 6673МВ. — 2 с.
6. Бутырин, Г. М. Использование изооктана при определении открытой пористости различных углеродных материалов / Г. М. Бутырин, А. И. Положихин, Л. А. Зимица [и др.] // Углеродные материалы: сб. науч. тр. — М.: НИИГрафит, 1991. — С. 138–140.
7. Варгафтик, Н. Б. Справочник по теплофизическим свойствам газов и жидкостей / Н. Б. Варгафтик. — М.: Наука, 1972. — 720 с.

8. **Washburn, E. W.** Note on a method of determining the distribution of pore size in a porous material / *E. W. Washburn* // Proc. N. A. S. Physics. — 1921. — Vol. 7. — P. 115–116.
9. **Бутырин, Г. М.** Высокопористые углеродные материалы / *Г. М. Бутырин*. — М.: Химия, 1976. — 192 с.
10. **Плаченов, Т. Г.** Порометрия / *Т. Г. Плаченов, С. Д. Колосенцев*. — Л.: Химия, 1988. — 176 с.
11. **Зимица, Л. А.** Изучение пористой структуры крупногабаритных электродов методом ртутной порометрии / *Л. А. Зимица, Г. М. Бутырин* // Цветные металлы. — 1978. — № 8. — С. 54–57.
12. **Хевитт, Дж. Ф.** Перенос газа в графите / *Дж. Ф. Хевитт* // Химические и физические свойства углерода; под ред. Ф. Уокера; пер. с англ. под ред. Н. Н. Лежнева. — М.: Мир, 1969. — С. 78–124.
13. **Бутырин, Г. М.** Методика определения коэффициента газопроницаемости углеродных материалов: МИ 4807-129–86 / *Г. М. Бутырин*. — М.: НИИГрафит, 1986. — 14 с.
14. **Manocha, L. M.** High performance carbon-carbon composites / *L. M. Manocha* // Sadhana. — 2003. — № 28. — P. 349–358.
15. **Бутырин, Г. М.** Пористая структура искусственного графита и ее классификация по удельному объему и размерам пор / *Г. М. Бутырин, М. И. Рогайлин, Е. Ф. Чалых* // Химия твердого топлива. — 1971. — № 1. — С. 131–146.
16. **Rogailin, M. I.** Classification of industrial graphite porous structure by specific volume and pore sizes / *M. I. Rogailin, G. M. Butyrin, E. F. Chalykh* // Pore Structure and Properties of Materials: Proc. Intern. Symp., IUPAC, Prague, Sept. 18–21, 1973. Rep. Part III. Academia, Prague, 1974. — P. A103–A110.
17. **Зайдель, А. Н.** Элементарные оценки ошибок измерений / *А. Н. Зайдель*; изд. 3, испр., доп. — Л.: Наука, 1968. — 96 с.
18. **Kravetskii, G. A.** Adhesive bonding of carbon and ceramic materials / *G. A. Kravetskii, L. T. Anikin, A. V. Demin* [et al.] // Proc. 2nd Intern. Conf. on High-Temp. Ceramic-Matrix Composites, Santa Barbara, Aug. 21–24 // Amer. Ceram. Soc. — 1995. — P. 465–470.
19. **Емяшев, А. В.** Структурные параметры пирографита, легированного бором или кремнием, и некоторые его свойства / *А. В. Емяшев, Л. В. Лаврова* // Конструкционные материалы на основе графита. — М.: Металлургия, 1967. — Вып. 3. — С. 74–79.
20. **Дымов, Б. К.** Теплопроводность, удельное электросопротивление и тепловое расширение конструкционных материалов на основе графита в интервале температур 100–3000 К / *Б. К. Дымов, А. И. Лутков, В. И. Волга* [и др.] // Там же. — М.: Металлургия, 1971. — Вып. 6. — С. 45–58. ■

Получено 06.11.12
© Г. М. Бутырин, А. К. Проценко,
Г. Е. Мостовой, 2013 г.



X Российская ежегодная конференция молодых научных сотрудников и аспирантов

приглашает принять участие в конференции молодых научных сотрудников и аспирантов академических институтов, государственных научных центров, предприятий, занимающихся проблемами металлургии и материаловедения, а также студентов старших курсов и молодых научных сотрудников высших учебных заведений.

Дата проведения — 22–25 октября 2013 г.

Место проведения — Москва, ФГБУН «Институт металлургии и материаловедения им. А. А. Байкова РАН»

Сайт конференции: <http://www.m.imetran.ru>

Адрес: 119991, Москва, Ленинский проспект, 49, комната № 306 основного корпуса ИМЕТ РАН

Тел.: (499) 135-94-84

E-mail: info@imetran.ru