НАУЧНЫЕ ИССЛЕДОВАНИЯ И РАЗРАБОТКИ

К. т. н. Е. Г. Чеблакова, к. т. н. М. Ю. Бамборин, Д. С. Максимова, к. т. н. А. Р. Гареев, д. т. н. С. А. Колесников (🖂)

> Госкорпорация «Росатом», АО «Наука и инновации», АО «НИИграфит», Москва, Россия

УДК 666.762.81

ПОВЫШЕНИЕ ОГНЕУПОРНОСТИ УГЛЕРОДНЫХ КОМПОЗИЦИОННЫХ МАТЕРИАЛОВ ЗА СЧЕТ ОГРАНИЧЕНИЯ ГЕТЕРОГЕННОЙ ПОВЕРХНОСТИ ОКИСЛЕНИЯ

Исследованы пути повышения огнеупорности углерод-углеродных материалов за счет повышения их плотности и уменьшения скорости окисления, в свою очередь, за счет снижения поверхности горения. В выражении уравнения Аррениуса поверхность гетерогенной реакции окисления рассмотрели как сумму внешней поверхности детали и поверхности реагирования внутри пор. Показано, что при кажущейся плотности 1,93 г/см³ и более поверхность окисления при нормальном давлении и температуре ~500 °C практически соответствует номинальной поверхности детали. Предложены технологические мероприятия повышения огнеупорности углеродных материалов за счет увеличения их плотности и изменения структуры поверхности специальными режимами высокотемпературной обработки.

Ключевые слова: конструкционный графит, углерод-углеродные композиционные материалы, окисление углерода, поверхность горения, пористая структура углеродного материала.

Огнеупорность углеродных материалов, в том числе углерод-углеродных композиционных (УУКМ), увеличивается при возрастании механических характеристик при повышенных температурах, несмотря на возможное постепенное окисление материала, сопровождаемое образованием и десорбцией с поверхности реагирования летучих продуктов.

Для описания гетерогенной кинетики окисления углеродных материалов, кг/с, согласно Аррениусу, в общем виде используют [1, 2] выражение

$$\dot{m} = AT^{b} \exp\left(\frac{-E}{RT}\right) C_{O_{2}} \Sigma F, \qquad (1)$$

где A — предэкспоненциальный множитель, кг/(м²·с); T — абсолютная температура, К; E — эффективная энергия активации процесса окисления, кДж/моль; R — универсальная постоянная, кДж/(моль·T); C_{o_2} — доля кислорода в воздухе; b — константа, величина которой определяется составом окисляющей среды (для кислорода bравно 0); ΣF — поверхность реагирования углеродного вещества, м².

Поверхность горения твердого материала включает номинальную поверхность детали и поверхность пор, доступную потоку окислителя:

$$\sum F = F_0 + F_{\text{g.n}},\tag{2}$$

где F_0 — номинальная поверхность детали со стороны потока окислителя, м²; $F_{\text{д.п}}$ — доступная по-

🖂 C. A. Колесников E-mail: Skolesnikov02@mail.ru верхность в объеме порового пространства углеродного материала, м².

В величине A, кг/(м²·с), выражения (1) в неявной форме содержится условие массообмена окислителя на поверхности реагирования - коэффициент массообмена в той же размерности. Изучение в лабораторных условиях скорости окисления углеродных материалов при дополнительном учете массообмена является инструментом оценки возможной долговечности огнеупорных углеродных деталей. В работе [1] исследована кинетика окисления атомного графита ГР-280, конструкционных мелкозернистых графитов МПГ-6, а также пирографита. Применено описание процесса в соответствии с выражением (1) и выявлена единая для столь различных материалов величина энергии активации. В работе [2] получены аналогичные результаты для атомных графитов NB31-04, NB31-08 и углеродных композиционных материалов. Величины кинетических факторов выражения (1) являются производными не только от особенностей обстоятельств процесса окисления, но и от структурных особенностей углеродных промышленных материалов. Поэтому, в свою очередь, изучение скорости окисления используется как один из методов оценки состава и структуры вещества на определенном технологическом этапе [3]. Для углеродных материалов изучение скорости окисления информативно, показатель можно использовать при оценке степени совершенствования кристаллической структуры [4].

В настоящее время нет однозначного физического обоснования величины $F_{\rm д.n.}$, что является труднопреодолимым препятствием практи-

ческого применения выражения (1). Величина внутренней поверхности порового пространства намного превосходит номинальную поверхность образцов. Так, примерно 2 г плотного конструкционного графита в форме куба имеют внешнюю номинальную поверхность около 1 см². Номинальная внешняя поверхность этого объема около 6 см², полная удельная поверхность по БЭТ обычно достигает 6000 см²/г (0,6 м²/г).

Так, в работе [5] исследовали скорость окисления ряда отечественных конструкционных графитов кладки высокотемпературных реакторов. При этом, не имея возможности оценить истинную поверхность гетерогенной реакции, потерю массы в результате окисления образцов различных материалов кажущейся плотностью от 1520 до 1900 кг/м³ относили к номинальной поверхности. В настоящей работе найдено, что качественно кинетика процесса меняется при кажущейся плотности более 1840 кг/м³. При кажущейся плотности, превышающей указанное граничное значение, образцы сохраняют первоначальную форму, не осыпаются и могут эксплуатироваться уже десятки часов в температурном интервале до 600 °C. Однако достоверность относительного ранжирования исследованных материалов по окислительной стойкости понижается из-за отсутствия оценки разности степени «выгорания» материалов в объеме и по внешней поверхности. Окисление углеродного материала в его объеме (не более чем на 3 %) приводит к существенному (более чем на 15-25 %) снижению показателей физико-механических свойств [6].

В то же время в работе [7] показано, что при окислении графитовых образцов с поверхности на 10-12 % общей потери массы прочность средней части материала сохраняется практически на исходном уровне. Это свидетельствует о преобладании «выгорания» образца только с поверхности.

В работе [8] рекомендовано считать величину *F* эмпирическим фактором, величина которого в процессе длительной эксплуатации пропорциональна отношению реакционной поверхности окисленного образца к его поверхности в исходном состоянии. Такой искусственный прием также не позволяет применять выражение (1) для практических целей. При обрезке образцов



Рис. 1. Структура исходного (*a*) и окисленного (б, в) графита РСЕА в зависимости от потери массы при окислении при 600 °C: б — 5 %; в — 10 %. ×200

с внешней поверхности окисления на глубину от 0,1 до >9 мм выявлено, что для случая окисления в воздушной среде двухатомным газом — O₂ локальная потеря массы (burn-off) на поверхности и на глубину до 0,1 мм почти в 3,5 раза превышает средний показатель. Далее, начиная с расстояния около 1 мм от внешней поверхности устанавливается средний показатель потери массы, который практически не меняется.

При окислении трехатомным газом СО₂ степень окисления на поверхности в 11,5 раза превышает средний уровень окисления по толщине. Средний уровень окисления по объему устанавливается на расстоянии 2-3 мм от внешней поверхности. Найденные особенности свидетельствуют о диффузионном характере процесса и, очевидно, связаны с известными разными скоростями молекулярной диффузии газов различного молекулярного строения. Степень окисления поверхности и проявления краевого эффекта резко возрастают при повышении температуры окисления. Очевидно, абсолютное увеличение скорости окисления в зависимости от температуры, согласно выражению (1), приводит к обеднению реакционной смеси в большей степени, чем увеличивается скорость диффузии в поровом объеме графита. Ограничение скорости окисления графитовых блоков атомных реакторов диффузионными механизмами отмечали [9] начиная с температуры около 500 °С.

В процессе окисления образцов ряда зарубежных графитов (например, IG-11, РСЕА, РGХ), предназначенных для высокотемпературных атомных ректоров, при 950 К [10] происходит естественное развитие удельной поверхности от 0,15 до 0,7 м²/г, уменьшение кажущейся плотности от 1830 до 1670 кг/м³, в результате деградации прочность при сжатии снижается до 60 % от исходного уровня. Изменение структуры порового объема графита на длине 120 мм одного из исследованных графитов можно видеть на рис. 1.

Окисление образцов проводили при двустороннем доступе кислорода к торцевым поверхностям. Видно, что увеличение времени процесса приводит к развитию пористости; развитие идет с поверхности. В работе [10] показано, что при повышении температуры относительная глубина развития окисления уменьшается. Так, при 600 °C окисление относительно равномерно проникает в центр образца ($\delta/2 = 12,5$ мм, где δ — толщина образца, мм). На внешней поверхности имеет место относительное, не более чем двукратное увеличение скорости потери массы. В результате окисления при 650 °C зона интенсивного развития реакции заметно меньше — около 5 мм от внешней поверхности. При этом средняя величина деградации материала в его центральной части возрастает. После окисления при 750 °С в наибольшей степени окисляются зоны, расположенные вблизи краев, толщиной около 1 мм. Интенсивность внутри пористых диффузионных процессов изменяется в зависимости от температуры опыта и неоднозначно определяет развитие фронта деградации материала в результате его окисления. Глубина фронта деградации углеродного вещества в порах диаметром ~1 мкм при 800 К составляет 8–10 мм, а при 2500 К — 1–2 мм от поверхности окисления [10]. Для материала с транспортными порами диаметром около 100 мкм при 800 К деградацию материала наблюдают на расстоянии 100–110 мм, а при 2500 К — 12–13 мм от поверхности окисления. Материал с крупноразмерной транспортной пористой структурой в кинетической области окисляется по всей внутренней поверхности.

Цель настоящей работы — выявление относительного вклада внешней (номинальной) поверхности углерод-углеродного материала при потере массы в результате окисления, а также анализ влияния размера образцов углеродных материалов на их эффективную окислительную стойкость.

МЕТОДИКИ ИССЛЕДОВАНИЯ

Скорость окисления образцов углеродных материалов в токе кислорода воздуха и диоксида углерода проточной установки определяли по разработанной в АО «НИИграфит» методике (МИ 00200851-330-2010). Скорость потока окислителя в рабочей зоне кварцевого реактора ≤10 м/с. Коэффициент тепломассообмена для аналогичных условий рекомендуется принимать ~0,1 кг/(м²·c) [11]. Скорость окисления оценивали по потере массы. Изменение массы определяли взвешиванием навески частиц с базовыми размерами 3×3×3 мм в форме крупки; погрешность 0,001 г; общая масса навески ~1 г. Проведено также исследование влияния размеров испытываемого образца на скорость окисления.

Контроль температуры в реакторе проводили с применением термопреобразователей, погрешность составляла ±7 °С. Масса исследуемой навески занимала малую часть реактора, длительность одного опыта не превышала 2 ч, поэтому можно считать, что температура поверхности образца соответствует регистрируемой термопреобразователем с погрешностью (~7 %) не больше, чем погрешность комплекса мерительного оборудования.

Удельную поверхность материала определяли методом БЭТ по адсорбции азота с применением прибора ASAP 2020 (фирма «Micromeritics», США).

Микроструктуру материала исследовали методом компьютерной рентгеновской томографии на оборудовании «SkyScan 1172, 1272» фирмы «BrukermicroCT». В основе метода лежит восстановление изображения объекта исследования на основании полученных теневых проекций. Теневые проекции объекта принимает рентгеновская камера при просвечивании образца лучом микрофокусной рентгеновской трубки. Образец размещается на поворотной платформе, угол поворота регулируется с дискретностью до угловой секунды. Настоящий неразрушающий метод позволяет изучать внутреннее строение материала без разделения его на части.

При заданных параметрах сканирования образца просвечивание осуществляется на каждой секунде угловых размеров поворота образца. На основе тысяч проекций, собранных под разными углами при вращении объекта, программное обеспечение реконструирует набор его виртуальных сечений и предоставляет трехмерную модель материала с разрешением до 1 мкм на пиксель цифрового изображения.

Полученная 3D-модель образца материала представлена в плоскости среза X-Y ар-мирования углерод-углеродного композиционного материала (УУКМ). Программное обеспечение позволяет идентифицировать фазы и включения разной плотности, в том числе различные дефекты, которые в подавляющем большинстве для исследуемого материала являются порами. Доверительность определения значения объемной доли пористости среды ±0,01 %.

Плотность материала. Кажущуюся плотность измеряли двумя способами: на устройстве «GeoPyc 1360» (фирма «Micromeritics», США) и по методике МИ 00200851-162-2009. Измерение истинной плотности проводили также двумя способами: на устройстве «AccuPyc 1340» (фирма «Micromeritics», США) и по методике МИ 00200851-329-2010.

Для ряда исследуемых образцов определяли кажущуюся и пикнометрическую плотность и открытую пористость в соответствии с методикой ГОСТ 2409, используя в качестве замещающей среды изооктан эталонный (ГОСТ 12433) с низким поверхностным натяжением σ = 18,77·10³ Н/м (20 °C), для которого известна температурная зависимость плотности с погрешностью ±0,00005 г/см³.

Пористую структуру (величину удельного объема пор *V*, см³/г, и характер его распределения по размерам эквивалентных радиусов пор *R*_{экв}, нм) пористого углерод-углеродистого каркаса и УУКМ изучали методом ртутной порометрии на образцах после определения на них кажущейся пикнометрической плотности, открытой пористости и последующей сушки (весы L420 S с ИКсушкой YTC 01L, фирма «Sartorius», ФРГ).

Для хранения и обработки информации использовали прибор «AutoPore 9200» («Micromeritics», США), подключенный к ПК. Емкостной метод определения объема вдавленной в поры образца ртути обеспечивает разрешающую способность прибора < 1 мкл, а по давлению (расчет размеров $R_{\scriptscriptstyle экв}$ пор) — ±1 % от полной шкалы манометров, МПа: 0–0,34; 0–3,45; 0–34,5 и 0–414. Общая пористость, оцениваемая по ртутной порограмме, как правило, меньше общей пористости, оцениваемой по уровням кажущейся у_{каж} (объемной по способу установления) и истинной у_{ист} (пикнометрической по способу установления) плотностей согласно выражению

$$\varepsilon = 1 - \frac{\gamma_{\text{Ka}\mathcal{K}}}{\gamma_{\text{HCT}}}.$$
(3)

Однако в силу единства природы физикохимических процессов во всем объеме заготовок, деталей, образцов при их изотермическом состоянии можно полагать представительность выявляемого распределения и для оставшихся недоступными для ртути объемов материала.

Метод ртутной порометрии позволяет выделить две основные группы пор:

- первая группа — ртуть остается в порах по окончании сброса конечного давления ($P_{\kappa} = 110$ и 414 МПа) до атмосферного (вернее, до высоты столба Hg в капилляре пенетрометра), называются обычно поры-«ловушки» (бутылочной формы или в виде щелей);

- вторая группа — часть ртути из пор «выпотевает», покидая образец, называются обычно поры-«капилляры» или транспортные поры.

Объем и размер последних (равный ~ $R_{\rm мак}$) определяют проницаемость материала и скорость диффузионных процессов. Относительная доля транспортных пор ΔV для углеродных материалов на основе частиц в форме однородного распределения составляет от 45 % на начальных технологических стадиях и примерно до 28 % на заключительных переделах технологического процесса после формирования углеродной матрицы вследствие последовательных пиролитических процессов.

ИССЛЕДУЕМЫЕ МАТЕРИАЛЫ

В работе исследованы образцы УУКМ [12], конструкционных графитов МПГ-7 и МИГ-2, пиролитического графита УПВ-1, а также углеродные волокна отечественного и зарубежного производства.

Материалы МИГ и МПГ (мелкозернистый изостатический и плотный графит) получают из углеродных смесей с каменноугольным пеком. При этом в качестве наполнителя используют углеродные порошки после их тонкодисперсного помола, отличающиеся наличием высокомолекулярных углеводородов (≤7 %). Эти продукты при смешивании и последующих операциях высокотемпературной обработки увеличивают механическое взаимодействие компонентов и образуют относительно более прочные фрагменты углеродного связующего. Уровень свойств таких материалов очень чувствителен к природе сырьевых углеродных веществ. УУКМ типа Десна Т-1 [12] получали на основе объемно армированного (3D) углеродного каркаса с последующим заполнением углеродной матрицы коксовыми остатками из каменноугольных пеков. Эта марка УУКМ, а также другие исследованные материалы являются типовыми для современного семейства аналогичных материалов, нашедших широкое применение в отечественной и зарубежной технике. Композиционные материалы КМ-ВМ-4Д имеют структуру армирования 4DL.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Результаты измерения удельной поверхности исследованных углеродных материалов приведены в табл. 1. Измерения проводили на образцах конструкционного графита МИГ-2, УУКМ 3-мерной схемы армирования Десна Т-1, кокса С/Т среднетемпературного пека после изостатической карбонизации, кокса В/Т высокотемпературного пека после изостатической карбонизации. Для образцов УУКМ в ряде случаев приведена их кажущаяся плотность. Как видно, существенной

Таблица 1. Удельная поверхность по БЭТ исследованных углеродных материалов

Моторио и	Тоунология	Значения, м²/г						
материал	Технология	индивидуальные	среднее					
МИГ-2	Стандартная	0,62	0,62					
МИГ-2	+ПКД-85*1	0,56	0,56					
МИГ-2	+ПКД-105* ²	0,48	0,48					
Десна Т-1	Стандартная	0,37; 0,68; 0,54; 0,82; 0,63; 0,70	0,62*3					
Кокс С/Т пека	+BTO 2150	0,56	0,56					
Кокс В/Т пека	+BTO 2150	0,42	0,42					
КМ-ВМ-4Д _{-1,88} *4	BTO 2100*5	0,45;0,52;0,68;0,62	0,56*6					
КМ-ВМ-4Д _{-1,88}	Стандартная ВТО 2170	0,21; 0,51 0,49; 0,54; 0,78; 0,89; 0,52	0,56*7					
КМ-ВМ-4Д _{-1,88}	+BTO 2150	0,24; 0,39	0,24					
КМ-ВМ-4Д _{-1,86}	+BTO 2400	0,19	0,19					
КМ-ВМ-4Д _{-1,86}	+BTO 2500	0,17	0,17					
KM-BM-4Д _{-1,85}	+BTO 2700	0,39	0,39					
KM-BM-4Д _{-1,85}	+BTO 2900	0,42; 0,40	0,41					
КМ-ВМ-4Д _{-1,94}	BTO 2200	1,05	1,05					
KM-BM-4Д-1,94	BTO 2400	0,70	0,70					
КМ-ВМ-4Д _{-1,94}	BTO 2600	0,87	0,87					
КМ-ВМ-4Д _{-1,94}	BTO 2800	1,14	1,14					
KM-BM-4Д-2,02	BTO 2200	0,43	0,43					
KM-BM-4Д _{-2,02}	BTO 2400	0,63	0,63					
KM-BM-4Д _{-2,02}	BTO 2600	1,18	1,18					
КМ-ВМ-4Д _{-2,02}	BTO 2800	0,70	0,70					
*1 Пропитка и к	арбонизация п	од давлением 85 МГ	Ia.					
* ² Пропитка и карбонизация под давлением 105 МПа.								
* ³ Стандартное отклонение 0,154 м²/г.								
[★] В индексе — кажущаяся плотность, г/см ³ .								
** БТО — высокотемпературная обработка, [*] С.								
$*^7$ Стандартное отклонение 0,102 м/г.								

16

связи кажущейся плотности с удельной поверхностью нет. Углеродная матрица всех этих материалов (коксы средне- и высокотемпературного пека) имеют статистически незначимые различия удельной поверхности по сравнению с этим показателем материалов на их основе. Исследованные УУКМ в целом имеют статистически значимый меньший уровень удельной поверхности по сравнению с графитами. Однако это различие не принципиально. Как видно из табл. 1, удельная поверхность за счет технологического различия, например вариации предельной технологической

предельной технологической температуры, может измениться в 2–3 раза. Так, повторение операций уплотнения, как показано для трех первых образцов конструкционных графитов, может уменьшить удельную поверхность в 1,5 раза. Это может быть связано и с температурой обработки (см. табл. 1, материал КМ-ВМ-4Д).

Для исследованных образцов провели определение скорости окисления воздухом в стандартных условиях при 500 °С по приведенной выше методике. На рис. 2 представлены зависимости скорости окисления исследованных образцов от величины измеренной удельной поверхности. Как видно, попытка установления пропорциональной связи между скоростью окисления и удельной поверхностью оказалась нереализуемой. Серии образцов различались технологической историей. Поэтому провели сопоставление уровней скорости окисления при 500 °С с параметрами пористой структуры.

На рис. З представлено сопоставление скорости окисления с параметрами пористости удельной поверхностью совокупности образцов КМ-ВМ-4Д и открытой пористостью. Обе зависимости имеют недостаточные для функциональной связи коэффициенты парной корреляции. Для технологической группы образцов (см. рис. 3, 1) можно видеть логически противоречивые результаты — увеличение удельной поверхности по БЭТ и одновременное снижение абсолютной потери массы. В то же время при рассмотрении пары параметров є и $\Delta m/m$ технологической группы образцов имеет место ожидаемая пропорциональная зависимость. Уменьшение открытой пористости коррелирует с уменьшением потери массы в результате окисления пористого материала. Однако и в этом случае коэффициент корреляции недостаточен для утверждения, что функциональная связь параметров существует. Из данных рис. З следует, что факторы диффузионного ограни-



Рис. 2. Сопоставление уровня скорости окисления образцов материала КМ-ВМ-4Д при 500 °С с изменением удельной поверхности исследованных образцов: 1 — стандартный КМ-ВМ-4Д плотностью 1,88 г/см³ после ВТО от 2150 до 2900 °С (протоколы испытаний № 176 и 406); 2 — КМ-ВМ-4Д плотностью 1,94-2,02 г/см³ после ВТО от 2200 до 2800 °С (протоколы испытаний № 8, кажущаяся плотность материала 2,02 г/см³ и № 8, кажущая плотность 1,94 г/см³)

чения скорости окисления пористой структурой материала превалируют над кинетическим фактором величины потенциальной поверхности гетерогенной реакции.

Для выявления экспериментальных зависимостей исследовали изменение скорости окисления образцов КМ-ВМ-4Д от предельной технологической температуры обработки при вариации уровня кажущейся плотности (рис. 4). Для отдельных совокупностей образцов, объединенных по уровню кажущейся плотности, исследуемые зависимости имеют высокие коэффициенты корреляции.

Физической причиной наблюдаемого увеличения окислительной стойкости углеродных композитов при повышении температуры обработки является найденная ранее [13] закономерность влияния при этом повышающейся степени совершенствования кристаллической структуры (степень графитации по Франклин).

Для исследования влияния на скорость окисления диффузионного фактора за счет уве-



Рис. 3. Сопоставление уровней скорости окисления образцов при 500 °С с параметрами их пористой структуры: 1 — с уровнем удельной поверхности для одной из технологических групп образцов; 2 — с открытой пористостью є



Рис. 4. Зависимость скорости окисления образцов УУКМ КМ-ВМ-4Д от предельной температуры ВТО и уровня кажущейся плотности. Средние уровни кажущейся плотности, г/см³: 1 — 1,89; 2 — 1,94; 3 — 2,02

личения масштабного фактора образца провели определение скорости окисления образцов различного размера. Из экспериментальных результатов, представленных в табл. 2, легко получить, что скорость потери массы зависит от объема образца углеродного материала и в размерности г/(г.с) она изменяется по степенному закону с высоким коэффициентом корреляции:

$$\Delta m/(m \cdot c) = 0,1307 V^{-1,3524}, \quad (4)$$

при $R^2 = 0,9055$.

Как известно, существенная зависимость скорости процесса от размера частиц твердого материала является характерным признаком протекания процессов в диффузионной области. Очевидно, что это становится результатом того, что реальная поверхность горения больше номинальной поверхности образца и существенно меньше поверхности, определяемой по БЭТ.

Можно полагать, что в результате конкурирующего процесса диффузии реагента и его исчерпания глубина проникновения фронта реакции устанавливается в линамическом режиме. Глубину проникновения реакции окисления L, м, в объеме углеродного

Таблица 2. Результаты определения скорости окисления и удельной поверхности образцов углеродных материалов*1

Образец материала	Кажущаяся плотность, кг/м ³	Объем образца, 10 ^{-з} ∙м ³	Скорость окисления, 10 ⁻⁷ г/(г·с)	Удельная поверхность, м²/г	Номинальная поверхность частицы, 10 ⁻² ·м ²	Масса частицы, г	Номинальная поверхность 1 г вещества, 10 ⁻² м ²
YKH-5000	1740 (BTO 1600 °C)	Не опр.	2820 2770	0,96	Не определяли		
	1780 (BTO 2200 °C)	» »	149	0,88		» »	
BMH-4	1820 (BTO 2400 °C)	» »	81,5	1,69	Не опреде	ляли	0,27
ТКМ 03 на ВМН-4	300	0,512	1290	0,32	Не опр.	0,1536	Не опр.
КМ-ВМ-4Д	1940	0,512 0,125 0,027	0,76 1,39 3,22	0,57*2	3,84 1,50 0,54	0,9932 0,2425 0,0524	3,866 6,186 10,305
ДеснаТ-1	1930	0,512 0,125 0,027	0,76 2,35 3,60	0,62*3	3,84 1,50 0,54	0,9882 0,2412 0,0521	3,886 6,219 10,36
УПВ-1	2200	0,512 0,125 0,027	0,34 1,15 2,82 2,96 2,78	0,22* ⁴ 0,25	3,84 1,50 0,54	1,1264 0,2750 0,0594	3,409 6,219 9,091
МПГ-7	1910 1860 1790	0,512 0,125 0,027	0,61 1,26 3,31 5,59 8,49	0,47 0,42 0,54	3,84 1,50 0,54 0,54 0,54	0,9779 0,2387 0,0516 0,0502 0,0483	3,927 6,284 10,465 10,757 11,180
Изотропный	2100	0,027	2,96	0,25	0,54	0,0567	9,523

пироуглерод

18

*1 Нагрев и охлаждение образца выполнялись в среде аргона, окисление — при 500 °C в атмосфере воздуха.

*2 Индивидуальные результаты измерений: 0,54; 0,82; 0,70; 0,21; 0,51.

*3 Индивидуальные результаты измерений: 0,37; 0,68; 0,54; 0,82; 0,63; 0,70.

*4 Индивидуальные результаты.

материала, как предложено в фундаментальной работе [14], можно описать с использованием выражения в форме

$$L = \left(\frac{R_{\rm n} D_{\rm sop} C_{\rm O_2}}{4W}\right)^{0.5},\tag{5}$$

где W — скорость реакции окисления в объеме поры, м/с, $W = -\frac{1}{M} \cdot \frac{\Delta M}{\Delta \tau} \cdot \frac{1}{\gamma_{\rm ист}} S_{ya}$; M, ΔM — масса образца и ее изменение, кг; $\Delta \tau$ — время, с; $R_{\rm n}$ — радиус транспортной поры, м; $D_{\rm эф}$ — эффективный коэффициент газовой диффузии в поре, м²/с; $C_{\rm O_2}$ — долевое содержание окислителя (например, кислорода) в газовой среде; $\gamma_{\rm ист}$ — истинная плотность, кг/м³; $S_{\rm vn}$ — удельная поверхность, м²/кг.

Получив из выражения (5) глубину распространения зоны реакции и зная размер поры, рассчитывали поверхность материала, захваченную окислением.

Для проведения оценочных расчетов за величину скорости окисления углерод-углеродного композиционного материала W приняли скорость окисления армирующего наполнителя — волокна ВМН-4 (см. табл. 2). Волокно ВМН-4 в состоянии промышленной поставки имеет предельную температуру обработки, соответствующую композиционному материалу. Это волокно на основе полиакрилонитрила относится, как и углеродная матрица из каменноугольного пека, к графитирующимся углеродным материалам. В композиционном материале объемное содержание углеродного волокна значительно — достигает 50 %. При окислении в потоке филаменты в пучке углеродного волокна, каждый диаметром ~8 мкм, можно считать не содержашими пор, недоступных молекулярной диффузии окислителя, и окисляющимися только на поверхности. Поскольку внешняя поверхность филаментов (1,696 м²/г, см. табл. 1) полностью участвует в окислении, скорость окисления поверхности $W_{\rm rop}$ углеродного вещества волокна имеет величину:

 $W_{\rm rop} = \frac{81,5 \cdot 10^{-7} \, r/(r \cdot c)}{1780 \, \text{kr/m}^2 \cdot 1000 \, r/\text{kr} \cdot 1,696 \, \text{m}^2/r} = 2,709 \cdot 10^{-12} \, \text{m/c}.$

С применением выражения (3) представляется возможным дать расчетную оценку величины поверхности пор, участвующих в процессе окисления. Для этого необходимо знать экспериментальное распределение пор по размерам и общую пористость материала. В конструкционных графитах размеры пор связаны с гранулометрическим составом композиции наполнителя. Как правило, для этих материалов размеры пор примерно в 10 раз меньше размеров частиц, а распределение имеет достаточно узкие интервалы — от десятых долей до десятков микрометров. В УУКМ поры так же определяются размерами структурных объектов наполнителя. В то же время структуру УУКМ определяют столь различные объекты, как филаменты волокна (8-10 мкм), скрученные нити из этих филаментов (90-110 мкм), жгуты, сложенные из нескольких нитей (1000–1200 мкм) и в некоторых случаях слои из жгутов и нитей в форме ткани (300–600 мкм). Поэтому распределение размеров пор имеет большее расширение — на 3–4 порядка величины — от сотых долей до сотен микрометров.

В таких широких интервалах размеров пор имеет место не только количественное, но и качественное изменение сквозного диффузионного потока при переходе от молекулярного механизма диффузии потока окислителя по Пуазейлю к механизму диффузии в поровом пространстве по Кнудсену. Существенным для анализа транспортирования окислителя в объем материала становится знание числа Кнудсена:

$$Kn = \frac{\lambda}{d_{n}}, \qquad (6)$$

где λ — длина свободного пробега молекулы в газе, м; *d*_п — диаметр поры, м.

При длине пробега менее диаметра поры механизм диффузии меняется. Длина свободного пробега λ, м, для воздуха, как известно, зависит от температуры и давления среды *P*, мм рт. ст.:

$$\lambda = 6,08 \cdot 10^{-8} \frac{1}{P} \frac{(273 + 124)T}{P(T + 124) \cdot 273} \cdot 760.$$
⁽⁷⁾

Скорость движения молекул газа υ, м/с, как известно, зависит от температуры:

$$\omega = 450\sqrt{\frac{T}{273}}.$$
 (8)

Коэффициент диффузии молекул в газе равен трети произведения длины свободного пробега на скорость молекулы. На внешней поверхности образца λ — длина свободного пробега воздуха, состоящего из двух двухатомных газов, — при 0,1 МПа и 773 К имеет величину ~7,7·10⁻⁸ м, скорость теплового движения молекул ~780 м/с, поэтому коэффициент диффузии $D_0 \approx 6 \cdot 10^{-5} \text{ м}^2/\text{с}.$

Поток окислителя в пористое тело пропорционален коэффициенту диффузии D_i в устье поры и суммарной площади пор. Эффективный коэффициент диффузии $D_{3\phi}$ в объеме транспортных пор по Франк-Каменецкому [15] оценивается как

$$D_{\vartheta\phi} = D_n \frac{\pi d_i^2}{4} N \frac{1}{S}, \qquad (9)$$

где D_n — коэффициент молекулярной диффузии в объеме газа, м²/с; d_i — диаметр поры, м; N число пор указанного диаметра; S — номинальная внешняя поверхность образца, м².

При значении числа Кнудсена меньше единицы коэффициент диффузии D_k по формуле Кнудсена перестает зависеть в целом от давления, но становится зависимым от диаметра поры и размера молекулы:

$$D_k = \frac{d_{\rm n}}{3} \sqrt{\frac{8RT}{\pi M}},\tag{10}$$

где $\frac{R}{M}$ — универсальная газовая постоянная, $\frac{R}{M}$ = 287 Дж/(кг·К).

Из ртутной порограммы, которая в интегральной форме представляет собой распределение объемов пор ΔV/d_i по размерам их диаметров, выделили интервалы с характерной совокупностью диаметров пор d_i, а из объема пористости для выделенного интервала размеров пор рассчитали условное число пор таких размеров N.

Так, в табл. З приведены экспериментальные порограммы, найденные методом ртутной порометрии, в виде интегрального распределения объема пор по размерам их диаметров для трехмерно армированного УУКМ. Результаты представлены для последовательно выполненных этапов уплотнения изостатической карбонизацией от уровня кажущейся плотности 1,07 до 1,93 г/см³.

Расчетную оценку поверхности пор (горения) провели для стандартного по принятой методике режима окисления — при 773 К и давлении 0,1 МПа. Результаты так же сведены в табл. 3. При расчете полагали, что при данных условиях длина свободного пробега молекулы кислорода $\lambda \sim 7,6\cdot10^{-8}$ м. Коэффициент молекулярной газовой диффузии $D \sim 6,1\cdot10^{-5}$ м²/с. Коэффициент эф-

Таблица 3.	Распределение об	ъема пор по	размерам их	диаметров (образцов і	материала	КМ-ВМ-4Ди
расчетные	е уровни поверхнос	ти, участвуюі	щей в окисле	нии при 500	°С и атмо	сферном да	влении

	Кажущаяся	Диаметр поры, м										
Образец	плотность об- разца, г/см ³	4·10 ⁻⁹	2.10-8	2.10-7	1.10-6	2.10-6	4·10 ⁻⁶	1.10-5	2.10-5	8·10 ⁻⁵	1,2.10-4	2.10-4
Распределение объема пор по размерам их диаметров, см ³ /см ³												
Карбонизированный	1,07	0,02	0,01	0,005	0,01	0,025	0,06	0,025	0,02	0,08	0,13	0,1
Карбонизированный и ПУ-90	1,4	0,028	0,021	0	0,028	0,042	0,034	0,038	0,052	0,096	0,045	0,031
Пропитанный и	1,68	0,034	0,027	0,016	0,03	0,011	0,024	0,15	0,034	0,008	0,0017	0,0017
карбонизирован-	1,9	0,02	0,016	0,01	0,014	0,008	0,017	0,1	0,02	0,05	0,001	0,001
ный под давлением	1,93	0,02	0,01	0,0	0,004	0,002	0,009	0,035	0,002	0,002	0,0001	0,0
Число Кнудсена		19	3,8	0,38	0,076	0,038	0,019	7,6·10 ⁻³	3,8·10 ⁻³	9,5·10 ⁻⁴	6,3·10 ⁻⁴	3,8·10 ⁻⁴
	Поверхность пор	о, м ² , в о	бъеме 1	см ³ · 10 ⁻	-4, прихо	дящаяся	я на пор	ы данно	го диаме	этра		
γ = 1,0 г/см ³		27000	1400	670,0	530,0	270,0	85,7	53,3	100,0	16,0	6,25	2,6
<i>L</i> , см		0	0	0	6,8·10 ⁻³	0,02	0,05	0,2	0,6	4,8	8,9 см	10
S _{1,30} , см ²		0	0	0	3,2	5,4	4,3	11,7	60,0	16,0	6,25	2,6
	Итого 109,5 см ²											
γ = 1,39 г/см ³		27680	1670	560,0	460,0	330,0	63,6	92,7	83,6	11,1	5,6	2,66
<i>L</i> , см		0	0	0	6,8·10 ⁻³	0,02	0,05	0,2	0,6	4,8	8,9 см	10
S _{1,39} , см ²		0	0	0	2,8	6,6	3,5	18,5	50,1	11,1	5,6	2,66
	Итого 100,9 см ²											
γ = 1,60 г/см ³		23480	1740	580,0	46,4	350,0	49,7	110,0	83,2	3,84	0,8	0,3
<i>L</i> , см		0	0	0	6,8·10 ⁻³	0,02	0,05	0,2	0,6	4,8	8,9 см	10
$S_{1,6}$, см 2		0	0	0	0,28	7,0	2,6	22,0	49,9	3,84	0,8	0,3
	Итого 86,7 см ²											
γ = 1,74 г/см ³		23900	1600	530,0	42,7	320,0	45,7	92,8	48,7	3,48	0,435	0,3
<i>L</i> , см		0	0	0	6,8·10 ⁻³	0,02	0,05	0,2	0,6	4,8	8,9 см	10
$S_{1,74}$, СМ 2					0,25	6,4	2,3	18,6	29,2	3,48	0,435	0,3
	Итого 60,7 см ²											
γ = 1,84 г/см ³		23680	1840	610,0	49,1	250,0	42,1	98,1	11,8	2,21	0,46	0
<i>L</i> , см		0	0	0	6,8·10 ⁻³	0,02	0,05	0,2	0,6	4,8	8,9 см	0
$S_{1,84}$, cm ²		0	0	0	0,28	5,0	2,1	29,43	7,08	2,21	0,46	0
	Итого 46,6 см ²						.					
γ = 1,9 г/см ³		23720	46,0	50,7	40,5	250,0	21,7	40,0	12,2	2,28	0,475	0
L _{1,9} , м		0	0	0	6,8 ·10⁻⁵	0,0002	0,0005	0,002	0,006	0,048	0,089	0
<i>L</i> , см		0	0	0	6,8·10 ⁻³	0,02	0,05	0,2	0,6	4,8	8,9 см	0
S _{1,9} , см ²		0	0	0	0,23	5,0	0,1	8,0	3,32	2,28	0,089	0
	Итого 19,03 см ²											
γ = 1,93 г/см ³		22880	38,4	0	5,12	54,8	38,4	15,4	1,54	0,48	0,067	0
L _{1,93} , м		0	0	0	6,8·10 ⁻⁵	0,0002	0,0005	0,002	0,006	0,048	0,089	0
<i>L</i> , см		0	0	0	6,8·10 ⁻³	0,02	0,05	0,2	0,6	4,8	8,9 см	0
S _{1,93} , см ²		0	0	0	3.10-2	1,1	1,92	3,1	0,924	0,48	0,067	0
	Итого 7,6 см ²											

20

фективной диффузии по длине поры пропорционален доле площади его миделя от номинальной поверхности образца. Глубина распространения фронта окисления получена из выражения (5). Тогда для 1 см³ образца толщиной $\delta = 1,0\cdot10^{-2}$ м легко найти поверхность пор, затронутую окислением.

Как видно из результатов оценочных расчетов, по мере повышения кажущейся плотности внутренняя поверхность материала, доступная окислению (см. выражения (1) и (2)), уменьшается и при плотности более ~1,93 г/см³ становится соизмеримой с номинальной поверхностью 1 см³ вещества, а именно ~6 см²/см³. При большей плотности углеродного вещества, как можно видеть на рис. 3, определяющим параметром убыли массы при окислении становится его собственная химическая структура и, как показано в работе [16], содержание примесей, катализирующих химическую реакцию и «связность» в кристаллической структуре.

Исключительно поверхностное распространение процесса окисления можно видеть для материала кажущейся плотностью более 1,93 г/см³ на рис. 5, на котором представлена внутренняя структура трехмерно армированного УУКМ после окисления воздухом при 1230 °С, полученная методом рентгеновской томографии. Как отмечалось, рентгеновская томография позволяет изучать структуру в объеме вещества без механического вскрытия образца или изделия. Одновременно видна структура внешней поверхности образца.

Основу схемы армирования (3D), как видно, составляют стержни, которые расположены в направлениях Х, У и Z. Диаметр стержней при их формировании ~ 1200 мкм. Всего в каждом стержне в соответствии с заданной схемой армирования в данном случае до 15000 филаментов, каждый диаметром до 8 мкм. Внешняя поверхность образца до испытания была механически обработана. В направлении от внешней поверхности в образце можно видеть удлиненные поры (см. рис. 5, Б), которые концентрируются на внешней поверхности стержня и, судя по их размерам, могут относиться к транспортным. На внешней поверхности образца и на поверхности наиболее крупной поры (см. рис. 5, А) можно видеть начало деградации материала в результате проведенного окисления. Остальная часть объема углеродного вещества не имеет следов окисления.

На практике базовым эффективным способом повышения огнеупорности углеродных материалов за счет повышения их окислительной стойкости становится максимальное повышение кажущейся плотности, что достигается методом изостатической карбонизации [17].

Согласно патенту [17], повышение работоспособности углеродных материалов в окислительной среде достигается способом получения вы-



Рис. 5. Внутренняя структура трехмерно армированного УУКМ, полученная методом рентгеновской томографии после окисления без механического разрушения образца. Общая потеря массы 2,3 %: *X*, *Y*, *Z* — направления армирования стержнями диаметром ~1200 мкм; *A* — направление диффузии окислителя в объем образца материала по нормали к его внешней поверхности к поре максимального размера ~350 мкм; *Б* — транспортные междунитевые поры

сокоплотного графита путем вакуумной заливки каменноугольным высокотемпературным пеком графитовых заготовок при температуре выше температуры плавления пека с последующим проведением одновременной пропитки и карбонизации под давлением 85 и 105 МПа при температуре 700-750 °C с выдержкой при указанных давлении и температуре не менее 4 ч и высокотемпературной обработки в вакууме с выдержкой при 2100-2300 °С не менее 0,5 ч. Пропитку и карбонизацию под давлением проводят, плавно повышая давление и температуру. Данные параметры ПКД позволяют произвести более полную пропитку внутренних пор образцов, повышая тем самым их плотность до необходимой величины и не нарушая их качественных характеристик. После ПКД заготовки подвергаются ВТО в электровакуумной печи с выдержкой при 2100-2300 °C не менее 30 мин. Для применения в окислительных средах при высоких температурах плотность должна быть повышена до уровня не менее 1,90 г/см³. В табл. 4 приведено изменение физико-механических и теплофизических характеристик мелкозернистого графита после уплотнения с целью повышения огнеупорности. В результате достигается повышение как окислительной стойкости, так и критерия Кинджери, характеризующего термомеханическое сопротивление огнеупорного углеродного материала.

ция под давлением 105 МПа										
Кажущаяся плотность, г/см ³	Скорость	Предел проч	ности, МПа	Теплопровод-	типр	Молит	Коэффициент			
	окисления, 10⁻ ⁷ г/(г·с)	при растяжении	при сжатии	ность, Вт/(м·К)	10^{-6} K^{-1}	Юнга, ГПа	Кинджери*², 10 ⁻³ Вт/м			
Исходная:										
1,75	4,71	18,1 / 28,3	77,3 / 70,5	124,8 / 123,5	7,2	4,8	65,4 / 73,9			
1,79	8,49	20,5 / 21,9	83,5 / 77,2	100,8 / 119,6	7,3	6,2	45,6 / 49,7			
После употребления образца:										
1,90	4,20	26,6 / 28,3	104,4 / 100,4	119,7 / 153,3	7,2	6,5	68,0 / 85,8			
1,90	2,35	23,5 / 25,9	99,8 / 101,5	116,2 / 128,8	7,2	8,0	61,2 / 70,4			
1,91	4,02	26,7 / 29,8	111,2 / 106,1	120,9 / 121,6	7,2	6,3	65,0 / 65,1			
*1 Измерены в паралле	ельном (числит	ель) и перпенд	икулярном (зна	аменатель) напр	авлении от	носительно о	си Z.			
*2 Рассчитан по форму	иле $K = \frac{\sigma \lambda}{\alpha E}$.									

Таблица 4. Показатели^{*1} физико-механических и теплофизических свойств конструкционного графита с дополнительной изостатической пропиткой и карбонизацией по режиму пропитка и карбонизация под давлением 105 МПа

Дальнейшее увеличение огнеупорности углеродных материалов может быть достигнуто за счет управления совершенствованием кристаллической структуры при высокотемпературной обработке [18].

При достижении кажущейся плотности 1,95-2,01 г/см³ теплопроводность возрастает до 130-140 Вт/(м·К), уровень прочности при растяжении повышается от 115 до 124 МПа и предел прочности при сжатии растет от 104 до 163 МПа. Затем проводили ВТО с последовательным понижением температуры от первого этапа к последнему: на первом этапе температура не выше 2700 °С, на втором этапе не выше 2100 °С, на третьем не выше 1700 °С, на четвертом не выше 1300 °С, на пятом не выше 800 °С. В результате достигается получение материала, характери-

Библиографический список

1. **Гусаченко, Е. И.** Окисление углерода парами воды / Е. И. Гусаченко, Л. Н. Стесик // Химическая физика, реакционная способность, кинетика химических реакций, катализ. — 2008. — Т. 27, № 4. — С. 10–20.

2. *Marshall, T. D.* Oxygen Reactivity of a carbon fiber composite / *T.D. Marshall, R.J. Pawelko, R.A. Andrel* [et al.] // 22nd Symposium on Fusion Technology. http://www5vip. inl.gov/technicalpublications/documents/3394823.pdf

3. Балыкин, В. П. Влияние структурной неоднородности искусственных углеродных материалов на кинетику газофазного окисления в неизотермических условиях / В. П. Балыкин, О. А. Ефремова, М. Г. Распопов. http://www.lib.scu.ru/vch/4/2004_01/010.pdf

4. Балыкин, В. П. Изучение фазового состава искусственных углеродных материалов посредством кинетического анализа процессов их газофазного окисления / В. П. Балыкин, О. А. Ефремова // Изв. Челябинского науч. центра. — 2005.— Вып. 4 (30).

http://cyberleninka.ru/article/n/metod-kolichestvennoyotsenki-strukturnoy-neodnorodnosti-geterogennyhuglerodnyh-materialov-posredstvom-kineticheskogoanaliza.pdf

5. Зеленский, В. Ф. Исследование коррозионной стойкости графитов в среде кислорода / В. Ф. Зеленский, И. П. зующегося снижением скорости окисления на порядок величины.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Исследованы пути повышения огнеупорности углерод-углеродных материалов за счет повышения их плотности и снижения скорости окисления, в свою очередь, за счет уменьшения поверхности горения. Показано, что при кажущейся плотности 1,93 г/см³ и более поверхность окисления при нормальном давлении и температуре ~ 500 °С практически соответствует номинальной поверхности детали.

Предложены технологические мероприятия повышения огнеупорности углеродных материалов за счет увеличения их сплошности и изменения структуры поверхности специальными режимами высокотемпературной обработки.

Одейчук, И. А. Петельеузов [и др.] // Вопросы атомной науки и техники. Серия «Физика радиационных повреждений и радиационное материаловедение». — 2011. — № 3. — С. 116-122.

http://vant.kipt.kharkov.ua/ARTICLE/VANT_2011_2/ article 2011 2 116.pdf

6. **Park, Byung Ha.** Strength Degradation of Oxidized Graphite Support Column in VHTR / Byung Ha Park, Hee Cheon No // J. Nuclear Science and Technology. — 2010. — Vol. 47, № 11. — P. 998–1004.

http://www.freepaperdownload.us/1457/Article1426619. htm

7. **Oh, Chang.** Effect of reacting surface density on the overall graphite oxidation rate / *Chang Oh, Eung Kim Jong Lim, Richard Schultz* [et al.] // Proc. of iCAPP 09 Tokyo, Japan, may 10–14, 2009. — P. 9441.

http://www.ini.gov/technicalpublications/ Documents/4247213.pdf

8. **Hinssen, H.-K.** Oxidation experiments and theoretical examinations on graphite materials relevant for the PBMR / H.-K. Hinssen, K. Kühn, R. Moormann [et al.].

http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/ S0029549308001155

22

9. **Уокер, Ф. Н.** Химические и физические свойства углерода / *Ф. Н. Уокер.* — М. : Наука. 1969. — 237 с.

10. **Contescu, C. I.** Characterization of porosity development in oxidized graphite using auto-mated image analysis techniques / *C. I. Contescu, T. D. Burchell* // Prepared by OAK RIDGE National Laboratory for U.S. Department of Energy. September 2009.

http://info.ornl.gov/sites/publications/files/Pub21005.pdf

11. Астапов, А. Н. Разработка высокотемпературных защитных покрытий на углеродсодержащие композиционные материалы применительно к особотеплонагруженным элементам конструкций авиакосмической и ракетной техники / А. Н. Астапов.

http://www.dissercat.com/content/razrabotkavysokotemperaturnykh-zashchitnykh-pokrytii-nauglerodsoderzhashchie-kompozitsionn

12. УУКМ марок «Десна-4», КМ-ВМ-4Д, КМ-ВМ-2Д и «Десна Т-1». http://www.Niigrafit.ru

13. **Бамборин, М. Ю.** Исследование влияния высокотемпературной обработки на окислительную стойкость углерод-углеродных композиционных материалов / М. Ю. Бамборин, С. А. Колесников // Новые огнеупоры. — 2014. — № 6. — С. 23–32.

14. *Smith, L. W.* The combustion rates of coals chars: a review / *L. W. Smith //* Nineteenth Symposium (Jnt.) on combustion. — 1982. — P. 1045–1065.

http://www.ewp.rpi.edu/hartford/~ernesto/S2013/ MMEES/Papers/ENERGY/3Coal/Smith1982-Combustion%20of%20COAL%20CHARS-%20A%20 REVIEW.pdf 15. **Франк-Каменецкий, Д. А.** Диффузия и теплопередача в химической кинетике / Д. А. Франк-Каменецкий. — М. : Наука, 1987. — 502 с.

16. **Колесников, С. А.** Сопротивление окислению углерод-углеродных композиционных материалов в диапазоне температур диффузионного торможения / *С. А. Колесников //* Изв. вузов. Серия «Химия и химическая технология». — 2015. — Т. 58. — С. 3–9.

http://web.a.ebscohost.com/abstract?direct=true&profil e=ehost&scope=site&authtype=crawler&jrnl=0579299 1&AN=108705116&h=IudUJOUUYAB49R3A97R5UDT2e QobIopV9k6pcv1NtUDjezTpOdBQ4ZhZnuDk%2bls%2f% 2bRj9hrFfLVaekxVhpeKsIg%3d%3d&crl=f&resultNs=Ad minWebAuth&resultLocal=ErrCrlNotAuth&crlhashurl=1 ogin.aspx%3fdirect%3dtrue%26profile%3dehost%26sco pe%3dsite%26authtype%3dcrawler%26jrnl%3d0579299 1%26AN%3d108705116

17. **Пат. 2496714 РФ.** Способ получения высокоплотного графита / Колесников С. А., Меламед А. Л., Остронов Б. Г., Петров А. М.

http://www.freepatent.ru/patents/2496714

18. Пат. 2534878 РФ. Способ получения углеродного материала многонаправленного каркаса из углеродного волокна / Колесников С. А., Бамборин М. Ю. http://www.freepatent.ru/patents/2534878 ■

Получено 16.11.15 © Е.Г.Чеблакова, М.Ю.Бамборин, Д.С.Максимова, А.Р.Гареев, С.А.Колесников, 2016 г.

НАУЧНО-ТЕХНИЧЕСКАЯ ИНФОРМАЦИЯ

