Высокотемпературные механические свойства углеродных и композиционных углерод-углеродных материалов

А. П. Карпов, Г. Е. Мостовой

Исследованы механические свойства композиционного 4х-мерного углерод-углеродного (С-С) материала в диапазоне температур 20 – 2800 °С. Показано, что благодаря структуре материала изменение прочностных свойств в этом диапазоне температур при испытании вдоль осей армирования X и Z аналогично изменению прочности слоистого пирографита УПВ-1, в то же время температурные зависимости модуля упругости и предельной деформации аналогичны поликристаллическим графитам типа ВПП. Рассмотрены особенности поведения температурных зависимостей механических свойств исследованного материала.

Ключевые слова: пек, углеродный материал, углерод-углеродные композиционные материалы (УУКМ), пироуглерод, пирографит, аморфный углерод, фибриллы, предельная деформация, турбостратная структура.

Введение

Стремление к повышению скоростных режимов и связанного с этим повышением температурного потолка работоспособности летательных аппаратов авиакосмической техники, а также аппаратов наземного транспорта стимулирует разработки новых конструкционных материалов на углеродной основе с повышенными механическими и теплофизическими свойствами.

Класс "углеродные материалы" объединяет самые различные материалы, состоящие, в основном, из углерода и отличающиеся друг от друга своей микро- и макроструктурой. Это графитовые, пирографитовые, стеклоуглеродные и композиционные углерод-углеродные конструкционные материалы (УУКМ), а также углеродные волокна и ткани. Данные материалы применяют в самых разнообразных областях: медицине, спорте, химической, металлургической, авиакосмической промышленности и других областях. Благодаря высокой исходной структурной анизотропии монокристалла графита и большому разнообразию технологий получения углеродных материалов, возможно создавать как идеальные электро- и теплопроводники, сравнимые по своим свойствам с алюминием и медью, так и идеальные тепло- и электроизоляторы [1]. Поскольку углерод обладает биологической совместимостью с соединительными тканями человека, то возможно изготовление искусственных заменителей, которые со временем прорастают живой тканью, вытесняющей углеродную путём её растворения [2].

Углеродные материалы и, в частности, конструкционные графиты и пирографиты обладают ещё одной особенностью — повышением прочностных характеристик с ростом температуры эксплуатации изделий (образцов) до 2500 – 2800 °С [3], но при этом обладают низкой трещиностойкостью. Учитывая указанные особенности углеродных материалов, разработаны различного типа композиционные материалы с применением волокнистых наполнителей для изделий, работающих в разных областях, составляя серьёзную конкуренцию традиционным углеродным материалам.

Цель работы — исследование особенностей изменения механических свойств УУКМ при высоких температурах, а также влияния термообработки на изменение механических свойств углеродных волокон (УВ), применяемых для изготовления УУКМ.

Материалы и методы исследований

Для экспериментов был изготовлен 4х-мерно армированный С-С-материал, полученный на основе углеродного волокна ВМН-4 при температуре термообработки (ТТО) 2200 °С.

Процесс получения С-С-материала заключался в нескольких циклах пропитки пеком + термомеханическая обработка (TMO) коксовой матрицы и углеродных жгутов в результате которых происходит уплотнение пековым коксом. Углеродные жгуты после многократной пропитки пеком и термообработки превращаются в С-С-композиционный материал, отличающийся по своим физико-механическим свойствам от исходных углеродных нитей (жгутов). Тем самым, многомерно армированные С-С-материалы представляют собой сложные двухуровневые С-С-системы. 1-й уровень представляет собой композиционный материал, состоящий из наполнителя — углеродного многомерного стержневого каркаса и матричного кокса. 2-й уровень стержневой композиционный материал, состоящий из наполнителя-углеродных нитей и текстурированного мелкодисперсного кокса, отличающегося по своим размерам частиц, пористости и структуре от матричного кокса.

Условная схема армирования приведена на рис. 1. Три направления X, Y и R лежат в одной плоскости Q и расположены под углом 120° по отношению друг к другу. Четвёртое направление Z расположено по нормали к плоскости Q. Для армирования применяли волокно ВМН-4 одной и той же линейной плотности для всех направлений.

Для оценки влияния представленной схемы армирования на величину анизотропии и её изменение при нагреве, образцы для испытаний были вырезаны и испытаны только в двух направлениях *X* и *Z*, поскольку направления *X*, *Y* и *R* равнозначны.

Испытание на растяжение при высоких температурах проведены на высокотемпературной установке МГр–3000-1000 в нейтральной среде аргона при скорости перемещения активного захвата 5 мм/мин



Рис. 1. Схема армирования 4х-мерного С-С-композиционного материала.

в диапазоне 20 – 3000 °С. Температуру образца измеряли с помощью пирометра фирмы "LEYBOLD HERAEUS".

Деформацию образцов записывали дилатометрическим способом, выводя регистрирующий датчик перемещения (ДП) в холодную зону — водоохлаждаемую камеру. Перемещение нижней захватной части образца (головки) относительно верхней неподвижной передавалось ДП с помощью графитовых стержней, сочленённых с кварцевыми удлинителями. Графитовые стержни проходили через горячую зону, а кварцевые удлинители передавали перемещения непосредственно ДП. Датчик силы также выведен из горячей зоны и крепился на верхней неподвижной траверсе. Усилие создавалось с помощью расположенного в основании машины электропривода и передавалось на образец и датчик силы с помощью подвижной водоохлаждаемой тяги из жаропрочной стали через активный нижний захват. Сигналы от датчиков силы и перемещения передавались на двухкоординатный самописец (принтер компьютера). Нагрев образца осуществляли с помощью трубчатого графитового нагревателя, длина которого превышала в три раза длину образца, чтобы нивелировать перепад температур между образцом и захватами для предотвращения преждевременного разрушения образцов в захватах. Если температура захватов будет меньше температуры образца, то может возникнуть вероятность разрушения образца в нерабочей части (галтелях или головках, находящихся в захватах), так как из-за особенностей, присущих графитам и большинству С-С-материалам, прочность материала углеродных образцов возрастает с повышением температуры испытания в диапазоне температур 20-2800 °C.

Свойства разрабатываемого С-С-материала сопоставляли со свойствами графитового конструкционного материала ВПП и пирографита УПВ-1 при высоких температурах, применяемых в литейной, металлургической и авиакосмической промышленности, также приведены особенности поведения УВ при высоких температурах.

Особенности изменения механических свойств графита ВПП

Прочность графитов типа ВПП на основе прокалённого кокса и каменноугольного пека возрастает с повышением температуры испытания до 2700 °С почти в 2,2 раза и только при повышении температуры испытания до 3000 °С прочность снижается, но остаётся выше значения при комнатной температуре ~ в 1,7 раза. Также возрастает и



Рис. 2. Влияние температуры испытаний на изменение механических свойств графита ВПП. $\varepsilon_{\rm пp20}, \sigma_{\rm B20}, E_{20}$ и $\varepsilon_{\rm npt}, \sigma_{\rm bt}, E_t$ — предельные деформация, прочность, модуль упругости при комнатной температуре и при заданной температуре испытания *t*, соответственно (под предельной деформацией понимается деформация, соответствующая максимальному значению разрывной нагрузки). $1 - \sigma_{\rm Bt}/\sigma_{\rm B20}, 2 - E_t/E_{20}, 3 - \varepsilon_{\rm npt}/\varepsilon_{\rm np20}$.

нормальный модуль упругости, но до более низкой температуры — 2200 °С (~ в 1,75 раза). При дальнейшем повышении температуры испытания модуль упругости начинает уменьшаться, но даже при температуре 2500 °С остается выше комнатного значения ~ в 1,6 раза (рис. 2).

Несколько необычен характер температурной зависимости предельной деформации данного материала: при повышении температуры испытания до 2000 – 2200 °C отмечается снижение деформации до 0,6 от значения предельной деформации при комнатной температуре. В указанном температурном диапазоне процесс деформирования носит слабо выраженный нелинейный характер при хрупком характере разрушения.

При дальнейшем повышении температуры материал начинает проявлять пластические свойства и деформация возрастает. Появляются необратимые деформации, диаграммы деформирования становятся нелинейными. При температуре выше 2500 °C деформация резко возрастает и при 3000 °C превышает деформацию при комнатной температуре почти в 30 раз (рис. 2). При 2800–3000 °C на образцах при растяжении в рабочей части появляется локальные области сужения (шейки).

Особенности изменения механических свойств пирографита УПВ-1

Особый интерес представляет изменение механических свойств пирографита УПВ-1 — материала, получаемого путём пиролиза газообразных углеводородов в вакууме при 1400 – 1500 С с последующим нагреванием образовавшегося пироуглерода до температур 2500 – 3000 С при давлении 50 МПа. Такие условия получения формируют в УПВ-1 турбостратную слоистую структуру с четко выраженной анизотропией свойств вдоль плоскости осаждения и в перпендикулярном направлении [3].

Структурная особенность УПВ-1 проявляется на его температурных зависимостях упруго-прочностных и деформационных свойств (рис. 3).

Для данного материала характерно наличие двух максимумов прочности на температурной зависимости при растяжении: в диапазоне 1000 – 1500 °C увеличение происходит в 2,3 раза. Появление первого максимума и минимума связано, очевидно, с уменьшением и перераспределением внутренних напряжений, обусловленных особенностями слоистой структуры, образованной конусами роста (столбчатыми кристаллитами). Величина нормальных остаточных напряжений в пирографитовых пластинах



Рис. 3. Изменение: *а* – прочности и модуля упругости: 1 – $\sigma_{\rm st}/\sigma_{\rm s20}$, 2 – $E_{\rm динt}/E_{\rm дин20}$, 6 – предельной деформации при растяжении УПВ-1 в диапазоне температур 20 – 3200 °C.

Перспективные материалы 2015 № 3

может достигать 45 % от среднего значения изгибной прочности [4]. Минимум роста прочности находится в диапазоне 1900 – 2100 °С и составляет 1,2 прочности при комнатной температуре. В этом же диапазоне температур для данного материала характерно падение предельной деформации, которое составило 0,8 от значения при комнатной температуре. При повышении температуры испытания выше 2100 °С деформативность материала увеличивается в результате появления пластичности и при 3200 °С она возрастает в 50 раз.

Проявление пластичности при температурах равных и выше 2100 °C сопровождается деформационным упрочнением, которое достигает максимума в диапазоне 2700 – 2900 °C (в 11,3 раза).

Примечательно, что для пирографитов типа УПВ-1, как и для графитов типа ВПП, предел прочности при растяжении при температуре испытания 3200 °C остаётся выше комнатных значений прочности, что обусловлено происходящими в материале образцов структурными изменениями, связанными с процессами графитации. Пластические деформации, возникающие в образцах при температурах испытания выше 2000 °C, ускоряют процессы упорядочения в расположении атомов углерода в турбостратных углеродных слоях и в расположении самих слоёв по отношению друг к другу, увеличивая количество ковалентных связей в слоях.

Структурные особенности УПВ-1 повлияли и на температурную зависимость динамического модуля упругости. В отличие от поликристаллических графитов модуль упругости УПВ-1 относительно слабо и монотонно меняется с повышением температуры: он постепенно уменьшается и при 2600 °С составляет 0,78 от значения при комнатной температуре. Экспериментальную зависимость можно описывать полиномом второй степени:

$$E' = 1,008 + 1,027E'^{-5}T - 3,481E'^{-8}T^{2}, \qquad (1)$$

где
$$E' = \frac{\text{дин}, t}{E_{\text{дин}, 20}}$$

Особенности изменения механических свойств УВ в зависимости от температуры испытания и термообработки

УПВ-1 представляет собой промежуточную форму между поликристаллическими графитами и углеродными текстурированными волокнами. Карбонизованные и частично графитированные углеродные волокна представляют собой неоднородную систему вытянутых и коаксиально расположенных вдоль оси волокна лентообразных изогнутых образований — фибрилл, переходящих непрерывно одна в другую [5]. Последние состоят из линейных участков (турбостратных кристаллитов) с преимущественной ориентацией вдоль оси волокна. Кристаллиты в пределах фибриллы чередуются с искривлёнными (аморфными) участками, предположительно состоящими из углеродных молекулярных цепочек, образующих различные гибридные формы аморфного углерода [5]. Величина текстурированности фибрилл уменьшается в радиальном направлении от поверхности к центру, и доля аморфных участков фибрилл возрастает, увеличивается их степень искривлённости за счёт уменьшения линейных размеров кристаллитов. С увеличением степени графитации различие в степени текстурированности фибрилл в радиальном направлении уменьшается. По-существу, УВ представляют собой углерод-углеродный микрокомпозиционный материал, в котором в качестве матрицы выступает аморфный углерод, а в качестве армирующего наполнителя — фибриллы [6].

В отличие от графитов и пирографита УПВ-1, у которых температура получения находится в пределах 2500 – 3000 °C, у карбонизованных высокопрочных УВ, применяемых для производства конструкционных углерод-углеродных материалов, температура получения находится в пределах 1300 – 1500 °C, у частично графитированных волокон — в пределах 2000 – 2200 °C. Это обуславливает отличие температурных зависимостей механических свойств УВ как от пирографита, так и от графитов.

Сформированная структура УВ является метастабильной и определяется степенью вытяжки, температурой получения и длительностью прохождения предварительно окисленного прекурсора через зону нагрева при заданной температуре термообработки.

Кроме того, на конечные свойства УВ влияет исходная структура прекурсора, различающаяся для полиакрилонитрильных (ПАН), гидратцеллюлозных (ГЦ) и пековых волокон. Из-за относительно низкой для углеродных материалов температуры получения метастабильная структура карбонизованных УВ является чувствительной к колебаниям в температурном режиме получения УВ. Как было показано в [7, 8], характер изменения прочности и модуля упругости углеродных волокон типа ВМН-РК менялся в зависимости от партии паковок. Так, для партии волокон в [7] характерно наличие одного максимума прочности и монотонное снижение модуля упругости аналогично пирографиту в интервале 20-2000 °C. В то же время для партии волокон в [8] присуще уже наличие двух максимумов прочности: при 800 и

| Блияние 110 на механические своиства у Б | | | | | | | |
|--|----------|--------|------------------|--------|-----------|---------------------|--------------------|
| TTO, °C | Марка УВ | σ, МПа | $V_{\sigma}, \%$ | Е, ГПа | $V_E, \%$ | ε _{пр} , % | V _ε , % |
| Исходное | УКН-М-ЗК | 3665,4 | 32,9 | 222,0 | 6,0 | 1,65 | 30,9 |
| состояние | BMH-4 | 3682,5 | 20,5 | 378,5 | 9,4 | 0,98 | 20,5 |
| 1500 | УКН-М-ЗК | 1860,8 | 12,7 | 212,1 | 10,6 | 0,88 | 12,9 |
| | BMH-4 | 3186,9 | 19,8 | 353,3 | 11,4 | 0,91 | 20,0 |
| 1650 | УКН-М-ЗК | 2327,8 | 22,6 | 228,4 | 9,5 | 1,02 | 21,0 |
| | BMH-4 | 3335,1 | 21,0 | 364,1 | 8,0 | 0,93 | 21,9 |
| 1800 | УКН-М-ЗК | 2323,2 | 15,5 | 252,9 | 10,7 | 0,925 | 14,7 |
| | BMH-4 | 3391,2 | 20,34 | 378,4 | 7,1 | 0,90 | 18,9 |
| 1950 | УКН-М-ЗК | 2470,0 | 20,4 | 275,4 | 9,1 | 0,90 | 16,8 |
| | BMH-4 | 3563,4 | 17,2 | 383,4 | 7,4 | 0,95 | 17,3 |
| 2150 | УКН-М-ЗК | 3576,2 | 16,4 | 333,9 | 7,7 | 1,08 | 14,9 |
| | BMH-4 | 3372,4 | 24,2 | 386,2 | 9,3 | 0,87 | 21,4 |

лияние ТТО на механические свойства УВ

σ — прочность, МПа; $V_σ$ — коэффициент вариации значений прочности, %; E — модуль упругости, ГПа; V_E — коэффициент вариации значений модуля упругости, %; $ε_{np}$ — предельная деформация, %; $V_ε$ — коэффициент вариации значений предельной деформации, %.

1700 °C, а также наличие одного максимума модуля упругости при 800 °C при его резком снижении после 1700 °C. Эти выводы подтверждаются результатами термообработки карбонизованного волокна УКН-М-3К и частично графитированного волокна ВМН-4. Данные волокна применяют в настоящее время для получения многомерно армированных С-С-материалов.

Проведенная термообработка в нейтральной среде аргона показала, что углеродные волокна ВМН-4, полученные при температуре ~2100 °С, не претерпевают существенных физико-механических изменений во всём интервале температур проведенной термообработки (табл. 1). Отмеченные изменения незначительны и находятся в пределах разброса экспериментальных данных. Существенные изменения претерпевает карбонизованное волокно УКН-М-ЗК.

Нагрев до 1500 °С приводит к заметному изменению метастабильной структуры и резкому падению деформативных и прочностных свойств волокна при незначительном снижении модуля упругости (табл. 1). Такой характер изменения механических свойств позволяет предположить, что в процессе нагрева происходят дальнейшие структурные преобразования в графитоподобные турбостратные образования — фибриллы в результате разрывов поперечных молекулярных связей и возникновения гексагональных лентообразных сеток в неупорядоченной аморфной структурной составляющей (фазе). Поскольку первичная карбонизация исходного ПАН-волокна проходила при ~1500 °С, повторный нагрев и выдержка при этой температуре в течение 60 минут практически завершили процесс карбонизации.

Нагрев при более высоких температурах инициирует процесс графитации — совершенствование структуры турбостратных фибрилл в результате уменьшения межплоскостного расстояния, увеличения размеров кристаллитов, роста степени текстурированности. Такие изменения структуры сопровождаются небольшим ростом модуля упругости, прочности и разрывной деформации (рис. 4).

Таблица 1

Проведенные испытания показали, что повышение ТТО выше 1650 °С приводит к стабилизации прочности в интервале 1650 – 1900 °С (при дальнейшем повышении модуля упругости примерно на 15 %). Это неизбежно приводит к снижению величины предельной деформации. Такое изменение механических характеристик можно объяснить протеканием в указанном температурном интервале двух конкурирующих процессов: увеличением размеров кристаллических областей (кристаллитов) и ростом степени их текстурированности с одной стороны, и частичным разрушением молекулярных



Рис. 4. Влияние ТТО на изменение механических свойств волокна УКН-М-ЗК. $\varepsilon_{\rm пр,исх}, \sigma_{\rm в,исx}, E_{\rm исx}$ и $\varepsilon_{\rm пр,TO}, \sigma_{\rm в,TO}, E_{\rm TO}$ – предельные деформация, прочность, модуль упругости исходных углеродных волокон и после ТО, соответственно. 1 – $E_{\rm TO}/E_{\rm иcx}, 2 - \sigma_{\rm в,TO}/\sigma_{\rm в,исx}, 3 - \varepsilon_{\rm пр,TO}/\varepsilon_{\rm пр,исx}.$

А. П. Карпов, Г. Е. Мостовой

связей в аморфных участках фибрилл с другой стороны.

Повышение ТТО выше 1900 °С приводит к дальнейшим структурным преобразованиям, повышающим модуль упругости при одновременном увеличении прочности и предельной деформации волокон в результате появления пластичности, способствующей росту степени текстурированности фибриллярных слоёв и, соответственно, упорядочению в расположении углеродных атомов и образованию новых ковалентных связей в аморфных участках.

Некоторые особенности формирования композиционного C-C-материала

Асинхронное немонотонное изменение упругопрочностных и деформационных свойств карбонизованного волокна УКН-М-ЗК в интервале 1650-1900 °С может способствовать возникновению и развитию микротрещин на границе раздела между стержневым каркасом и пековой матрицей в процессе первого цикла термомеханической обработки заготовок и занижать влияние последующего повышения ТТО на изменение физико-механических свойств. После первого цикла термо-механической обработки (ТМО) при температуре 2150 °С первоначально карбонизованное волокно приобретает более стабильную графитированную структуру, аналогичную ВМН-4. Стабильность механических свойств ВМН-4 подтвердила проведенная термообработка при 2150 °С — из табл. 1 следует, что механические свойства волокна ВМН-4 практически не меняются после поведенной термообработки.

Поскольку углеродные стержни составляют основную часть многомерных композиционных материалов (60 об. % для 3х-мерно армированных и 64 об. % — для 4х-мерно армированных материалов),





Рис. 5. Поверхность разрушенного 4х-мерного С-Сматериала, испытанного в Z-направлении.

то они воспринимают основную часть внешней нагрузки. Несмотря на то, что составляющими компонентами рассматриваемых композиционных материалов являются хрупкие материалы (углеродные волокна и кокс), а также пористость (~4%), испытания на растяжение при комнатной температуре показали хорошую адгезию матрицы с углеродными жгутами практически до момента разрушения. Процесс разрушения начинается с разрушения коксовой матрицы перед разрушением жгутов-стержней. Образующиеся трещины в матрице создают поверхность разрушения, которая располагается нормально к оси нагружения. Концы разрушенных стержнейжгутов выступают над поверхностью высотой до 3 мм (рис. 5). Характерной особенностью разрушения стержней является их расщепление на отдельные микростержни — микрокомпозиты.

Обсуждение полученных результатов

Результаты испытаний на растяжение 4х-мерного С-С-материала в интервале 20–2800 °С представлены на рис. 6.

Анализ полученных результатов показал, что изменения прочностных и деформационных свойств исследованного материала при изменении темпе-



Рис. 6. Изменение: *а* — прочности и модуля упругости: *1*, *2* — направление *X*, *3*, *4* — направление *Z*, *1*, *3* — $\sigma_{\rm st}/\sigma_{\rm s20}$, *2*, *4* — E_t/E_{20} ; *6* — предельной деформации $\varepsilon_{\rm npt}/\varepsilon_{\rm np20}$ при растяжении 4х-мерного C-C-материала в интервале 20 – 2800 °C: *1* — направление *X*, *2* — направление *Z*.

ратуры испытания по своему характеру аналогичны пирографиту УПВ-1. Испытания в направлениях X и Z практически не отразились на характере температурных зависимостей прочности предельной деформации. Как и для УПВ-1, было зафиксировано наличие двух максимумов на температурной зависимости прочности: первый в диапазоне 900 – 1100 °С, когда прочность возросла в 1,3 – 1,4 раза, и второй в диапазоне 2200 – 2500 °С, когда прочность увеличилась в 1,5 – 1,7 раза.

Одной из причин появления первого максимума прочности на температурной зависимости, возможно, является перераспределение внутренних напряжений. Возникновение последних в процессе многократной ТМО исходных заготовок обусловлено происходящими физико-химическими превращениями и различиями в степени усадок. Эти процессы приводят к коренным структурным перестройкам и изменениям механических и теплофизических свойств матрицы и наполнителя.

Нагрев образцов в диапазоне 20 – 1100 °С на начальном этапе приводит к частичной релаксации внутренних напряжений и росту прочности материала. При повышении температуры испытания выше 1100 °С начинает сказываться влияние различия в коэффициентах линейного термического расширения (КТР) матричного кокса и жгутов: на границе раздела "матрица – стержень" возникают сдвиговые напряжения, и номинальная прочность образца снижается. Этот процесс протекает в упругой области деформирования и носит слабо выраженный нелинейный характер вплоть до момента хрупкого разрушения.

Теплофизический фактор оказывает максимальное влияние в диапазоне 1500-1800 °C, что привело к разупрочнению материала в этом температурном диапазоне — прочность материала снизилась, фактически, до первоначальных значений при комнатной температуре $(1,0-1,1) \sigma_{B}^{20}$. Заметная нелинейность наблюдается при дальнейшем повышении температуры, когда появляется пластичность (остаточная деформация фиксировалась при разгрузке на первом цикле циклического нагружения при этих температурах). Появление пластичности вызывало релаксацию внутренних сдвиговых напряжений и повышение прочности материала, которое достигало максимального значения в диапазоне 2300 - 2500 °C (в 1,5 – 1,7 раза). Увеличение подвода внешней тепловой энергии при дальнейшем повышении температуры вызывает дальнейшее ослабление связей между структурными элементами внутри волокон, уменьшает теплофизические эффекты между волокнами и матричным коксом. Это привело

к резкому разупрочнению материала, и при температуре 2800 °С прочность составила уже $(0,7-0,8)\sigma_{\rm B}^{-20}$.

Объёмное армирование оказало влияние и на характер температурной зависимости модуля упругости. В отличие от УПВ-1 и УВ модуль упругости данного материала непрерывно возрастает при повышении температуры испытания до 1400 - 1600 °C, достигая максимальных значений в этом диапазоне, увеличиваясь в 1,6 – 1,9 раза по сравнению с комнатными значениями (E_{20}). То есть, рост модуля происходил в температурной области, когда материал деформировался упруго вплоть до момента разрушения. Если на прочность С-С-материала сильно влияют остаточные технологические напряжения, а так же различия в КТР матричного кокса и стержневого наполнителя, то на температурную зависимость модуля упругости оказывает сильное влияние различия в структурной анизотропии углеродных волокон и мелкодисперсного кокса — элементов микрокомпозиционного материала стержней. При нагревании кокс стержней, расширяясь в направлении, нормальном к поверхности волокон, сдавливает их, увеличивая трение между волокнами и текстурированным коксом, повышая таким образом, жесткость стержня. Данный эффект мало зависит от перераспределения внутренних напряжений макросистемы "стержневой каркас – кокс".

При температурах выше 1400 – 1600 °С с появлением пластичности подвижность углеродных слоёв в коксе и фибриллярных слоях в углеродных волокнах возрастает и модуль упругости уменьшается и при температуре 2800 °С составляет только (0,3 – 0,5) *E*₂₀.

Более интенсивный рост модуля упругости по сравнению с ростом прочности в диапазоне 20-1600 °C определяет характер изменения предельной деформации в этом диапазоне (рис. 66), характерный для поликристаллических конструкционных графитов: деформация с повышением температуры испытания уменьшается и при 1500 °С предельная деформация в направлении X составила 0,4 от предельной деформации при комнатной температуре и 0,6 — от значения при комнатной температуре для направления Z при хрупком характере разрушения. С проявлением пластических свойств исследованного материала величина деформации начинает резко возрастать при температуре выше 1500 °С (рис. 6б): при 2800 °С предельная деформация в направлении *Х*увеличилась в 67 раз, а в направлении *Z*— в 86 раз.

Заключение

Исследованный 4х-мерный композиционный С-С-материал по характеру изменения температурных зависимостей модуля упругости и предельной деформации в диапазоне 20 – 2800 °C аналогичен графитам типа ВПП, а температурная зависимость прочности аналогична пирографиту УПВ-1.

При расчёте конструкций необходимо учитывать увеличение жёсткости материала в диапазоне 20 – 1500 °C в 1,7 и 1,9 раза в направлениях *X* и *Z*, соответственно, а так же уменьшение деформационной способности в этом температурном диапазоне в 1,5 раза в направлении в *X* и 2,3 раза — в направлении *Z*.

Литература

- Фиалков А.С., Бавер А.И., Сидоров Н.М., Чайкун М.И., Рабинович С.М. пирографит. Получение, структура, свойства. Успехи химии, 1965, т. 34:1, с. 132 – 153.
- Тяжелов А., Органов В.В., Горидова Л.Д. Клиникобиомеханическое обоснование применения углеродных имплантатов в ортопедии и травматологии. http:// weborto.net/YLinks/Abstracts/Abstracts2001/abs149. 18.04.2014
- Нагорный В.Г., Котосонов А.С., Островский В.С. и др. Свойства конструкционных материалов на основе углерода. Справочник под редакцией В.П. Соседова. М.: Металлургия, 1975, 336 с.
- Скачков В.А., Иванов В.И., Карпенко А.В., Очинский В.Н., Моисейко Ю.В. Исследование структурно-механических характеристик пиролитического графита. Запорожская государственная инженерная академия. www.rusnauka.com>5_NITSB_2009 /tecnic/41294.doc/ htm
- 5. Конкин А.А. Углеродные и другие жаростойкие волокнистые материалы. М.: Химия, 1974, 376 с.
- Литвинов В.Б., Кобец Л.П., Токсанбаев М.С., Деев И.С., Бучнев Л.М. Структурно-механические свойства высокопрочных углеродных волокон. Композиты и наноструктуры, 2011, № 3, с. 36 – 50.
- Мостовой Г.Е., Дергунов Н.Н., Работнов Ю.Н., Ануфриев Ю.П. Исследование физико-механических свойств углеродных волокон при повышенных температурах. Механика полимеров, 1977, № 4, с. 626-630.
- Мостовой Г.Е., Кобец Л.П., Фролов В.И. Исследование термостабильности механических свойств углеродных волокон. Механика полимеров, 1979, № 1, с. 27 – 33.

References

- Fialkov A.S., Baver A.I., Sidorov N.M., Chaykun M.I., Rabinovich S.M. Pirografit. Polucheniye, struktura, svoystva. [Pyrographite. Preparation, structure and properties]. Uspekhi khimii — Russian Chemical Reviews, 1965, vol. 34:1, pp. 132 – 153.
- Tyazhelov A., Organov V.V., Goridova L.D. Klinikobiomekhanicheskoye obosnovaniye primeneniya uglerodnykh implantatov v ortopedii i travm atologii [Clinical and biomechanical substantiation for the use of carbon implants in orthopedics and traumatology], http:// weborto.net/YLinks/Abstracts/Abstracts2001/abs149. 18.04.2014.
- Nagornyy V.G., Kotosonov A.S., Ostrovskiy V.S. et al. Svoystva konstruktsionnykh materialov na osnove ugleroda [The properties of constructional materials based on carbon]. Ed. by Sosedova V.P., Moscow, Metallurgiya Publ., 1975, 336 p.
- Skachkov V.A., Ivanov V.I., Karpenko A.V., Ochinskiy V.N., Moiseyko YU.V. Issledovaniye strukturno-mekhanicheskikh kharakteristik piroliticheskogo grafita [Investigation of structural and mechanical properties of pyrolytic graphite]. Zaporozhskaya State engineering academy. www.rusnauka.com>5_NITSB_2009 /tecnic/41294.doc/ htm.
- 5. Konkin A.A. *Uglerodnyye i drugiye zharostoykiye voloknistyye materialy* [Carbon and other heat-resistant fiber materials], Moscow, Khimiya Publ, 1974, 376 p.
- Litvinov V.B., Kobets L.P., Toksanbayev M.S., Deyev I.S., Buchnev L.M. Strukturno-mekhanicheskiye svoystva vysokoprochnykh uglerodnykh volokon. [Structural and mechanical properties of high strength carbon fibers]. *Kompozity i nanostruktury — Composites and nanostructures*, 2011, no. 3, pp. 36 – 50.
- Mostovoy G.Ye., Dergunov N.N., Rabotnov Yu.N., Anufriyev Yu.P. Issledovaniye fiziko-mekhanicheskikh svoystv uglerodnykh volokon pri povyshennykh temperaturakh [Study of physical and mechanical properties of carbon fibers at high temperatures]. Mekhanika polimerov — Mechanics of polymers, 1977, no. 4, pp. 626 – 630.
- Mostovoy G.Ye., Kobets L.P., Frolov V.I. Issledovaniye termostabil'nosti mekhanicheskikh svoystv uglerodnykh volokon [Research on thermostability and mechanical properties of carbon fibers]. *Mekhanika polimerov* — *Mechanics of polymers*, 1979, no. 1, pp. 27 – 33.

Статья поступила в редакцию 2.12.2014 г.

Карпов Андрей Павлович — Акционерное Общество "Научно-исследовательский институт конструкционных материалов на основе графита "НИИграфит" (111524, г. Москва, ул. Электродная, д. 2), научный сотрудник, специалист в области механики деформирования углеродных и композиционных материалов на основе углеродных волокнистых наполнителей. E-mail: andrew.karpow@gmail.com.

Мостовой Геннадий Ефимович — акционерное общество "Научно-исследовательский институт конструкционных материалов на основе графита "НИИграфит" (111524, г. Москва, ул. Электродная, д. 2), кандидат технических наук, ведущий научный сотрудник, специалист в области механики деформирования углеродных и композиционных материалов на основе углеродных волокнистых наполнителей. E-mail: mostovoy@yandex.ru.

Carbon and composite carbon-carbon materials high temperature mechanical properties

A. P. Karpov, G. E. Mostovoy

The mechanical properties of composite 4-dimensional C-C material were studied in 20 - 2800 °C temperature range. It has been shown that due to the material structure the change in strength properties in this temperature range when tested along reinforcement axes X and Z is similar to the change in strength of the laminate pyrographite UPV-1, while the elasticity modulus temperature dependence and ultimate strain are similar to the polycrystalline graphite like VPP. Reasons for the investigated material mechanical properties temperature dependence behavior peculiarities are given.

Keywords: pitch, carbon material, the carbon-carbon composite materials (CCCM), pyrolytic carbon, pyrolytic graphite, amorphous carbon fibrils ultimate strain, macro- and microstructure.

Karpov Andrey — Joint Stock Company State Research Institute of constructional materials graphite NIIGRAFIT (111524, Russia, Moscow, Elektrodnaya str., 2), research fellow, expert in carbon and composite materials based on carbon fiber fillers deformation mechanics. e-mail: andrew.karpow@gmail.com.

Gennady Mostovoy — Joint Stock Company State Research Institute of constructional materials graphite NIIGRAFIT (111524, Russia, Moscow, Elektrodnaya str., 2), Ph.D., leading research fellow, expert in carbon and composite materials based on carbon fiber fillers deformation mechanics. E-mail: mostovoy@yandex.ru.