

Для цитирования:

Колесников С.А. Оптимизация структуры углерод-углеродных композиционных материалов с целью повышения окислительной стойкости для эксплуатации в высокотемпературных конструкциях. *Иzv. вузов. Химия и хим. технология*. 2016. Т. 59. Вып. 9. С. 106–115.

For citation:

Kolesnikov S.A. Optimization of structure of carbon-carbon composite materials for improving oxidative resistance for use in high-temperature designs. *Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol.* 2016. V. 59. N 9. P. 99–115.

УДК 666.764.4:621.762.01

С.А. Колесников

Сергей Анатольевич Колесников (✉)

Начальник управления разработки и внедрения углерод – углеродных композиционных материалов. Государственный научно – исследовательский институт конструкционных материалов на основе графита, АО «НИИГрафит». ул. Электродная, 2, Москва, Российская Федерация, 111524
Госкорпорации «Росатом», 24, ул. Большая Ордынка, Москва, Российская Федерация, 119017
Email: Skolesnikov02@mail.ru (✉)

ОПТИМИЗАЦИЯ СТРУКТУРЫ УГЛЕРОД-УГЛЕРОДНЫХ КОМПОЗИЦИОННЫХ МАТЕРИАЛОВ С ЦЕЛЮ ПОВЫШЕНИЯ ОКИСЛИТЕЛЬНОЙ СТОЙКОСТИ ДЛЯ ЭКСПЛУАТАЦИИ В ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНЫХ КОНСТРУКЦИЯХ

Конструкционные графиты, и в том числе углерод-углеродные композиционные материалы (УУКМ), имеют развитую объемную пористую структуру, которая оказывает существенное влияние на все физико-механические, теплофизические и химические свойства деталей из них. При окислении углеродных материалов выделяют влияние факторов активности окисляющих агентов (кислород, водяной пар или двуокись углерода), температурные условия процесса и степень развития реальной поверхности горения. Так в процессе окисления образцов УУКМ при сохранении практически неизменной внешней геометрии скорость окисления до потери массы ~30% обычно отмечается возрастание текущей скорости потери массы более, чем на 1,5 порядка величины. Это является следствием внутривещного реагирования и развития при этом гетерогенной поверхности окисления. Столь значимое изменение скорости окисления соизмеримо с влиянием изменения температуры процесса на 70...150 °С. В настоящей работе для ряда промышленных УУКМ рассмотрено ограничение абсолютной скорости окисления углеродного материала с учетом структуры порового пространства.

Ключевые слова: конструкционный графит, углерод-углеродные композиционные материалы, скорость окисления, распределение пор по размерам их радиусов, коэффициент диффузии, реальная поверхность горения, номинальная поверхность горения

S.A. Kolesnikov

Sergey A. Kolesnikov (✉)

Head of Department of Management Development and Implementation of Carbon-Carbon Composite Materials. State Scientific-Research Institute of Structural Materials based on graphite, JSC "NIIgrafit". Elektrodnyaya str., 2, Moscow, 111524, Russia

Rosatom, 24, Bolshaya Ordynka, Moscow, 119017, Russia

Email: Skolesnikov02@mail.ru (✉)

OPTIMIZATION OF STRUCTURE OF CARBON-CARBON COMPOSITE MATERIALS FOR IMPROVING OXIDATIVE RESISTANCE FOR USE IN HIGH-TEMPERATURE DESIGNS

Constructional graphite including carbon-carbon composite materials has developed bulk porous structure, which renders a significant impact on all physical-mechanical, thermal and chemical properties of parts of them. At the oxidation of carbon materials it defines the influence of activity of oxidizing agent (oxygen, carbon dioxide or water vapor), temperature process conditions and the development of a real surface of burning. So in the process of oxidation of CCCM samples at keeping fairly constant of external geometry up to the oxidation rate (up to ~ 30% of weight loss) the increase in current rate of mass loss by a factor of 1.5 order of magnitude is usually pointed out. This is a result of the internal porous reacting and development of heterogeneous surface of oxidation. Such a significant change in the oxidation rate is commensurate with the influence of oxidation temperature change of process on 70... 150 °C. In this work for a number of industrial CCCM the limiting the absolute rate of oxidation of carbon material was considered taking into account the structure of the pore space.

Key words: structural graphite, carbon-carbon composite materials (CCCM), oxidation rate, pore size distribution, their radii, diffusion coefficient, real burning surface, nominal burning surface

ВВЕДЕНИЕ

Структура образца УУКМ трехмерной схемы армирования после частичного окисления в скоростном воздушном потоке представлена на рис. 1. Общая потеря массы образцом составляла не более 5% и поэтому его структура представительна и для исходного материала.

«Томографический срез» иллюстрирует состояние внутреннего объема без разрушения образца. Внешняя подветренная часть образца имела сферическую форму. В поле рисунка можно видеть обвод сферической поверхности (1). Внешний цилиндрический обвод (2) представляет контур номинальной поверхности окисления. Композиционный материал армирован стержнями (3) каждый диаметром ~1,2 мм. Стержень из 15000 филаментов углеродного волокна (каждый диаметром ~8 мкм) и углеродной матрицы (кокс каменноугольного пека) представляет собой од-

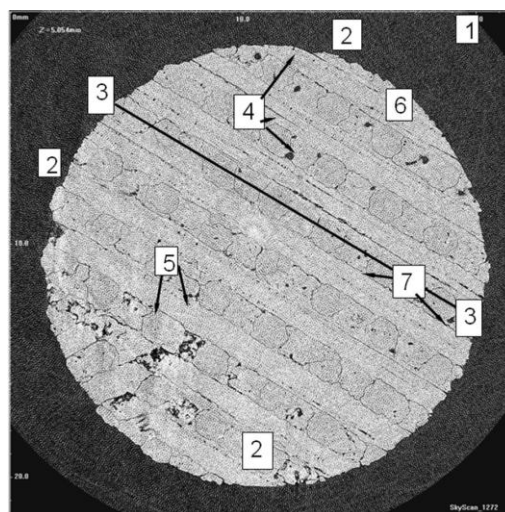


Рис. 1. Рентгеновская микрофотография структуры трёхмерно армированного УУКМ. Толщина стержня ≈ 1.2 мм
Fig. 1. X-ray three dimensional structure of UUKM reinforced fibres. Rod thickness is 1.2 mm

номерно армированный углерод-углеродный композит. В поле наблюдения можно видеть различные поры (4). Наиболее крупные (5) размещены в междустержневых объемах и являются технологическими дефектами в результате относительно недостаточной инфильтрации исходного пека при формировании углеродной матрицы. Поры средних размеров (6), имеющие некое систематическое чередование размещения находятся в междустержневом объеме, занимаемом углеродной матрицей. На внешних поверхностях стержней по всей длине среза протянулись капиллярные поры (7), образовавшиеся при высокотемпературной технологической обработке. Поры в междофиламентных объемах при настоящем увеличении не видны. В итоге можно считать, что транспортными порами, по которым окислитель может доставляться в объем материала, являются поровая капиллярная структура (7), состоящая из взаимно перпендикулярных каналов размером от 10 до 20 мкм. Их поверхность ($F_{\text{доступных пор}}$) может быть существенно больше величины номинальной внешней поверхности (F_0).

На рис. 2 приведены результаты исследования пористой структуры ряда технических кон-

струкционных материалов методом ртутной порометрии [1]. Можно отметить более узкое распределение пор по размерам их радиусов для конструкционных графитов на основе порошкообразных наполнителей. Размеры пор в первую очередь определяются гранулометрическим составом частиц наполнителя. Например, для гексагональной упаковки частиц максимальный размер пор определяется примерно десятой долей размера частицы. Для мелкозернистого графита типа МПГ со средним размером частиц наполнителя $\approx 40 \cdot 10^{-6}$ м это $\sim 12 \cdot 10^{-6}$ м.

Углерод-углеродные композиты армируются нитями и прядями углеродных волокон, объединенными в стержни, внутри которых, как показано на рис. 1, размещены поры. При гексагональной упаковке армирующих элементов поры могут иметь широкий интервал значений от десятой доли филамента ($\sim 0,8$ мкм) до десятой доли пряди или жгута (~ 120 мкм). Формирование углеродной матрицы в углеродных технологиях осуществляется с применением жидких или газообразных молекулярных продуктов, и поэтому минимальные размеры пор не имеют физического ограничения.

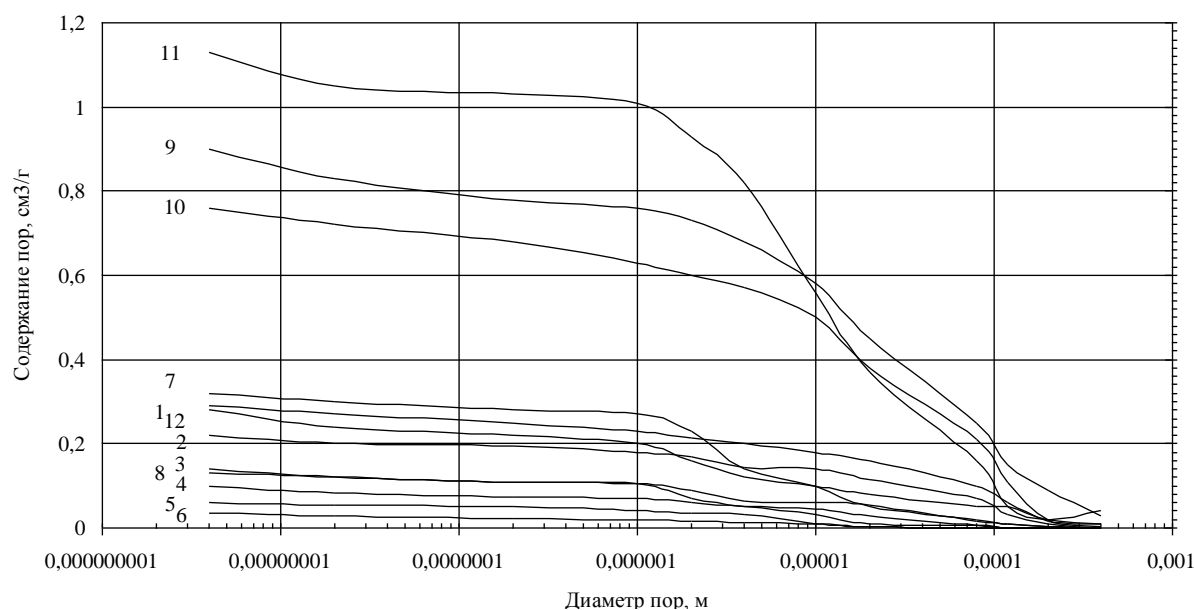


Рис. 2. Интегральные зависимости распределения объёма пор по размерам их диаметров для образцов углеродных материалов: трёхмерно армированный УУКМ «Десна Т-1» с уровнем кажущейся плотности, г/см^3 1 – 1,15; 2 – 1,39; 3 – 1,60; 4 – 1,74; 5 – 1,84; 6 – 1,93; 7 – конструкционный графит (плотность $1,76 \text{ г/см}^3$); 8 – то же после дополнительного процесса пропитки пеком и карбонизации; 9 – пряди углеродного волокна VMN-4 (истинная плотность $1,8 \text{ г/см}^3$, температура обработки $2900 \text{ }^\circ\text{C}$); 10 – то же (истинная плотность $1,76 \text{ г/см}^3$, температура обработки $800 \text{ }^\circ\text{C}$); 11 – легковесный УУКМ (плотность $0,25 \text{ г/см}^3$); 12 – двумерно армированный УУКМ «КУП-ВМ-ПУ» (плотность $1,35 \text{ г/см}^3$)

Fig. 2. Integral dependences of the distribution of pores volume on size of their diameters for samples of carbon materials: three dimensional fiber reinforced with CCCM «Desna t-1» with the level of apparent density, g/cm^3 1-1.15; 2-1.39; 3-1.60; 4-1.74; 5-1.84; 6-1.93; 7-structural graphite (density is 1.76 g/cm^3); 8-the same after an additional impregnation process with Peck and carbonation; 9-carbon fiber strands VMN-4 (apparent density is 1.8 g/cm^3 , processing temperature is $2900 \text{ }^\circ\text{C}$); 10-the same (true density is 1.76 g/cm^3 , processing temperature is $800 \text{ }^\circ\text{C}$); 11-CCCM lightweight (density is 0.25 g/cm^3); 12-two dimensional reinforced "KUP-VM-PU" (density is 1.35 g/cm^3)

Для гетерогенной реакции с газовыми средами критическое значение в процессе транспорта окислителя к поверхности реагирования имеет значение величина критерия Кнудсена. Приведенные интервалы значений размеров пор соизмеримы с длинами свободного пробега молекул традиционных окисляющих агентов (O_2 , CO_2 и H_2O). В диапазоне средних по размеру пор число Кнудсена соизмеримо с длиной свободного пробега молекул газа, например, для воздуха при 773 К и давлении 0,1 МПа $\sim 7 \cdot 10^{-8}$ м. При уменьшении давления среды длина свободного пробега существенно возрастает. Поэтому можно ожидать диффузионные ограничения процесса взаимодействия и качественные переходы закономерностей.

Для описания гетерогенной кинетики окисления углеродных материалов в общем виде обычно используют выражение Аррениуса. В этом выражении поверхность горения твердого включает номинальную поверхность детали и поверхность пор, доступную потоку окислителя.

$$\sum F = F_O + F_{\text{доступных пор}}; \quad (1)$$

F_O – номинальная поверхность детали со стороны потока окислителя, m^2 ; $F_{\text{доступных пор}}$ – доступная поверхность в m^2 в объеме порового пространства углеродного материала.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

С применением методики АО «НИИГрафит» (МИ 00200851-330-2010) определяли скорость окисления образцов углеродных материалов в токе кислорода воздуха и диоксида углерода в проточной установке при нормальном давлении. Скорость потока окислителя в рабочей зоне кварцевого реактора ~ 10 м/с. Коэффициент теплообмена для аналогичных условий рекомендуется принимать $\sim 0,12$ кг/м²·с [2]. Скорость окисления оценивали по потере массы в размерности (г/г·с). Изменение массы определяли взвешиванием навески в форме крупки частиц базовых размеров $3 \times 3 \times 3$ мм с погрешностью 0,001 г. Общая масса навески составляла ~ 1 г. Проведено также исследование влияния размеров испытуемого образца на массовую скорость окисления.

Контроль температуры в реакторе проводили с применением термопреобразователей с погрешностью ± 7 °С. Масса исследуемой навески составляла малую часть всего реактора, длительность одного опыта составляла до 2 ч, поэтому можно считать, что температура поверхности образца соответствует регистрируемой термопреобразователем с погрешностью, не большей погрешности комплекса измерительного оборудования, $\sim 7\%$.

Исследуемые материалы

Углеродные пряди из высокомодульных волокон из полиакрилонитрила УКН-5000, ВМН-4 имеют предельную технологическую температуру обработки, соответственно, ~ 1600 и ~ 2400 °С. Эти волокна являются армирующими наполнителями для материалов ТКМ [3], КМ-ВМ-4Д и «Десна Т-1» [4, 5]. Промышленно выпускаемые объемно армированные углерод-углеродные композиционные материалы КМ-ВМ-4Д (четырёхмерного армирования), «Десна Т-1» (трехмерного армирования) при формировании углеродной матрицы имеют предельную технологическую температуру обработки 2170 °С. Уровень кажущейся плотности для этих материалов установлен – не менее 1,9 г/см³. Конструкционный мелкозернистый графит МПГ-7 [6] имеет предельную температуру обработки ~ 2600 °С. Из группы пиролитических графитов испытаны углерод пиролитический высокотемпературный – УПВ-1 [6] с предельной технологической температурой обработки ~ 2200 °С и изотропный пирографит с температурой получения ~ 1300 °С. Оба вида пиролитического графита из совокупности углеродных материалов имеют максимальный уровень кажущейся плотности – не менее 2,18 г/см³.

Для сравнения испытаны два типа легко-весных композитов теплоизоляционного назначения ТКМ-0,25 (на основе полиакрилонитрильного углеродного волокна) и углеродный войлок из углеродного вискозного волокна. Кажущаяся плотность этих материалов не более 0,25 г/см³.

Исследовали зависимость скорости окисления от геометрических размеров образцов. Часть результатов приведена в табл. 1.

Удельная поверхность исследованных материалов мало изменчива в пределах одного порядка величин. Как видно из табл. 1, при изменении крупности частиц в 3,3 раза пропорционально меняется внешняя поверхность 1 г вещества. В то же время скорость окисления изменяется в ~ 8 раз. Увеличение внутренней пористости в $\sim 1,5$ раза (образцы МПГ-7) привело к росту скорости окисления в $\sim 2,6$ раза. Связь скорости окисления с размером частиц и их пористости, как известно, является проявлением вклада диффузионных явлений и, очевидно, участия внутренней поверхности пор в общем процессе.

По результатам измерения скорости окисления при 500, 600 и 700 °С в соответствии с уравнением Аррениуса рассчитывали уровни энергии активации. Для плотных УУКМ энергия активации (E) найдена на уровне ~ 41000 кал/моль (170 кДж/кмоль).

Таблица 1

Результаты определения скорости окисления и удельной поверхности образцов углеродных материалов (температура 500 °С; воздух; скорость потока ~ 10 м/с)

Table 1. Results of determination of oxidation rate and specific surfaces of samples of carbon materials (temperature is 500 °C; air; flow rate is 10m/s)

№ п.п.	Тип образца	Объем образца, 10 ⁻³ м ³	Скорость окисления, 10 ⁻⁷ г/г.с	Удельная поверхность, м ² /г	Номинальная поверхность частицы, 10 ⁻² м ²	Номинальная поверхность 1-го г вещества, 10 ⁻² м ²
1	2	3	4	5	6	8
1	КМ-ВМ-4Д ($\gamma_{\text{каж}} = 1940$; $\gamma_{\text{ист.}} = 2090$ кг/м ³ ; $\Pi = 0,082$)	1,0 ¹	0,4	0,57 ⁵	6,00	3,09
		0,512 ²	0,76		3,84	3,866
		0,125 ³	1,39		1,50	6,186
		0,027 ⁴	3,22		0,54	10,305
2	Десна-1 ($\gamma_{\text{каж}} = 1930$; $\gamma_{\text{ист.}} = 2100$ кг/м ³ ; $\Pi = 0,081$)	0,512	0,76	0,62 ⁶	3,84	3,886
		0,125	2,35		1,50	6,219
		0,027	3,60		0,54	10,36
3	УПВ-1 ($\gamma_{\text{каж}} = 2200$; $\gamma_{\text{ист.}} = 2220$ кг/м ³ ; $\Pi = 0,01$)	0,512	0,34	0,22 0,25	3,84	3,409
		0,125	1,15		1,50	6,219
		0,027	2,82		0,54	9,091
4	МППГ-7 ($\gamma_{\text{каж}} = 1910$; $\gamma_{\text{ист.}} = 2200$ кг/м ³ ; $\Pi = 0,13$) ($\gamma_{\text{каж}} = 1860$; $\gamma_{\text{ист.}} = 2200$ кг/м ³ ; $\Pi = 0,15$) ($\gamma_{\text{каж}} = 1790$; $\gamma_{\text{ист.}} = 2200$ кг/м ³ ; $\Pi = 0,19$)	0,512	0,61	0,47 0,42 0,54	3,84 1,50 0,54 0,54	3,927
		0,125	1,26			6,284
		0,027	3,31			10,465
		то же - « -	5,59 8,49			10,757 11,180

Примечания: Размер образца, мм: 1 - 10×10×10; 2 - 8×8×8; 3 - 5×5×5; 4 - 3×3×3; индивидуальные результаты измерений: 5 - 0,37; 0,68; 0,54; 0,82; 0,63; 0,70; 6 - 0,54; 0,82; 0,70; 0,21; 0,51

Note: Sample sizes are, mm: 1 - 10×10×10; 2 - 8×8×8; 3 - 5×5×5; 4 - 3×3×3; results of individual measurements: 5 - 0.37; 0.68; 0.54; 0.82; 0.63; 0.70; 6 - 0.54; 0.82; 0.70; 0.21; 0.51

При тех же условиях скорость окисления пряжей углеродного волокна ВМН-4 (удельная поверхность 1,69 м²/г; истинная плотность 1,82 г/см³) – 81,5·10⁻⁷ г/г·с; E = ~30000 кал/моль. Скорость окисления пряжей углеродного волокна УКН-5000 (удельная поверхность 0,96 м²/г; истинная плотность 1,74 г/см³) – 2800,10⁻⁷ г/г·с; E = ~14000 кал/моль. Скорость окисления более плотных волокнистых структур – тканей из углеродного волокна (поверхностная плотность ~330 кг/м², марки ТГН-2М, трикотажа) 210·10⁻⁷...260·10⁻⁷ г/г·с. Уровень энергии активации ~25000 кал/моль.

Скорость окисления легковесного УУКМ ТКМ-0,25 из углеродного волокна (кажущаяся плотность ~250 кг/м²) 760·10⁻⁷ г/г·с. Уровень энергии активации ~23000 кал/моль. Низкие уровни энергии активации для высокопористых углеволоконистых структур также являются показателем вклада диффузионных явлений и, очевидно, участия внутренней поверхности пор в общем процессе.

Устойчивость углеродного материала в газовых окислительных средах при повышенных давлениях исследовали при окислении углекислым газом, который (в смеси с воздухом) может моде-

лировать основной состав дымовых газов. Испытательная установка представляла собой барокамеру с регулируемым составом, температурой и давлением газовой среды. Схема барокамеры (барокамера разработана под руководством И.А. Яворского, Институт физико-химических основ переработки минерального сырья Сиб. отделение РАН) с системами обеспечения процесса представлена на рис.3.

Установка включала систему газообеспечения от баллонов. Механизм подъема и опускания образца позволял извлекать и загружать испытываемые образцы без прерывания температурного режима и изменения состава газовой смеси. Нагревательный элемент из силицированного графита присоединялся к вторичной обмотке понижающего трансформатора с помощью контактов охлаждаемых водой. Нагревательная камера снабжена алундовым экраном и теплоизоляцией. Температуру образца контролировали платиновой-платиновым термопреобразователем. Рабочий газ перед подачей в печь проходил из баллона через осушитель. Подача газа производилась в таких количествах, когда скорость реагирования не зависела от скорости потока. Отсчет времени экспо-

зиции производили по секундомеру, начиная с момента полного опускания образца в изотермическую зону печи. Рабочая температура поддерживалась с точностью $\pm 3-5$ °С, рабочее давление газа поддерживалось с помощью кранов тонкой регулировки с точностью $\pm 0,02$ МПа. Окислительную стойкость углеродных материалов исследовали по потере массы с точностью $\pm 0,0002$ г. Размер испытуемых образцов $\approx 60 \times 10 \times 3$ мм.

Расход CO_2 по холодному газу поддерживали на уровне 3 л/мин. Диапазон давлений, при которых испытывали образцы, составлял от 0,1 до 2,0 МПа. Диапазон рабочих температур от 550 до 1300 °С. При расчете допустимой долговечности на основе экспериментальных величин потерь массы в качестве критического значения принимали допустимую общую потерю массы в 5% при степени выгорания к этому моменту – не более 2%. Расчет скорости окисления проводили в размерности г/г·с.

Исследование окислительной стойкости в барокамере проводили на образцах углерод-углеродного композиционного материала марки КУП-ВМ-ПУ[5]. Настоящий материал двумерного армирования с композитной матрицей из кокса фенолформальдегидной смолы и пиролитического углерода. Кажущаяся плотность материала 1350 кг/м^3 , истинная плотность 1640 кг/м^3 , открытая пористость 0,177. Часть образцов имела покрытие из карбида кремния. Кажущаяся плотность материала после нанесения покрытия составила 1550 кг/м^3 .

Полученная зависимость скорости окисления от уровня давления газа представлена на рис. 4. Как видно, повышение скорости окисления от давления газа для обоих типов образцов одинаково. Как известно, для гетерогенных поверхностей взаимодействие с кислородом описывается общим уравнением Аррениуса, где вклад концентрации (парциальное давление) окислителя имеет степенную зависимость с показателем степени (порядок реакции), как правило, равным 0,8. Обработка результатов, представленных на рис. 4, в форме степенной функции при коэффициенте парной корреляции $R^2 = 0,8324$ получена как средняя для всех кривых в виде.

$$W \stackrel{-}{=} \stackrel{-}{=} 0,9236 \left(\frac{P_{\text{макс.}}}{P_{\text{мин.}}} \right)^{0,354}; \quad (2)$$

Показатель степени значительно меньше ожидаемого ($\sim 0,8$) и это также указывает на проявление диффузионных ограничений в общем процессе окисления. Наличие поверхностного покрытия не изменило общего результата. Наиболее

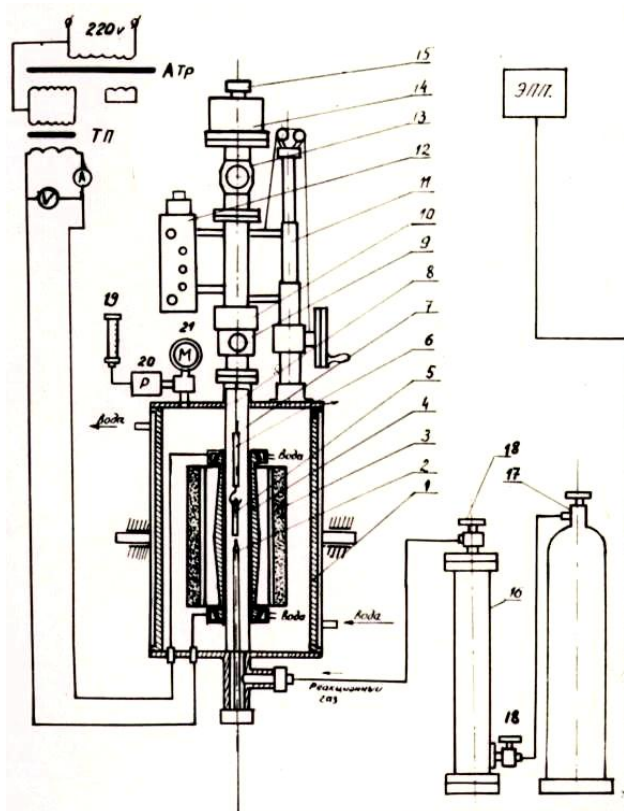


Рис. 3. Схема барокамеры для исследования окислительной стойкости углеродных материалов в газовых средах при повышенном давлении рабочей среды. Рабочие параметры: Температура до 1500 К, давление до 5 МПа, 1 – корпус барокамеры, 2 – контрольный термопреобразователь, 3 – теплоизоляция, 4 – нагреватель из силицированного графита, 5 – испытуемый образец, 6 – подвеска образца, 7 – реакционная трубка, 8 – верхняя крышка барокамеры, 9 – задвижка, 10 – соединительная трубка, 11 – механизм подъёма, 12 – блок управления и индикации, 13 и 15 – смотровые окна, 14 – двигатель системы опускания образца, 16 – осушитель, 17 – баллон с газом, 18 – кран тонкой регулировки давления газа, 19 – ротаметр, 20 – редуктор, 21 – контрольный манометр, 22 – верхний цилиндр

Fig. 3. Scheme of hyperbaric chamber for study of the oxidative resistance of carbon materials in the gas media at elevated pressure. Operating parameters: temperature -up to 1500 K, pressures -up to 5 Мpa, 1-pressure chambers, 2-control thermotransformer, 3- heat insulation, 4-heat heater from siliconized graphite 5-test sample, 6- sample suspension, 7-reaction tube, 8-upper cover of hyperbaric chamber, 9- valve, 10-connecting tube, 11-lift mechanism, 12-control unit, 13 and 15-viewing windows, 14-lowering engine of sample 16-dehumidifier, 17- gas vessel, 18-valve of fine adjustment of gas pressure, 19-rotameter, 20-reductor, 21- control manometer, 22-upper cylinder

вероятной причиной этого является наличие поверхностных трещин, не препятствующих диффузии окислителя в объем УУКМ. Аналогичные результаты отмечены в работе [7], где так же исследовали образцы углеродных композитов RCC с покрытиями SiC.

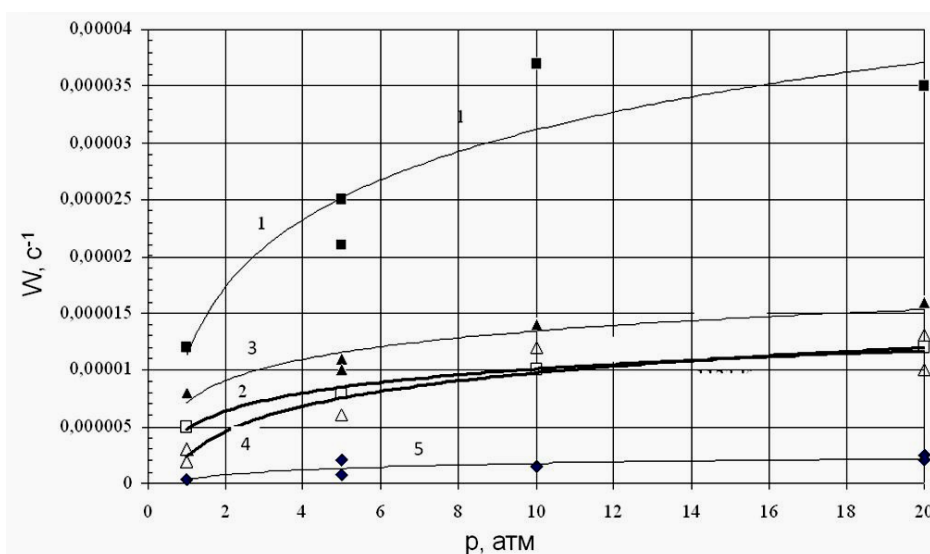


Рис. 4. Зависимость скорости окисления CO_2 образцов углеродных композиционных материалов в барокамере от температуры и давления среды. 1 – УУКМ, $T = 1173 \text{ K}$; 2 – УККМ с защитным покрытием SiC , $T = 1173 \text{ K}$; 3 – УУКМ, $T = 1123 \text{ K}$; 4 – УУКМ с защитным покрытием SiC , $T = 1123 \text{ K}$; 5 – УУКМ, $T = 773 \text{ K}$

Fig. 4. The dependence of oxidation rate of CO_2 of carbon samples of composite materials in the pressure chamber on temperature and medium pressure. 1 – UUKM; 2 – UKKM with protective coating of SiC ; 3 – UUKM, $T = 1123 \text{ K}$; 4 – UKKM with protective coating of SiC , $T = 1123 \text{ K}$; 5 – UUKM, $T = 773 \text{ K}$

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Выявление связи потери массы углеродного материала при окислении с эффективной поверхностью горения.

Поверхность горения определяется размерами пор, участвующих в окислении. Моделирование таких пор принято проводить цилиндрическими отрезками с характерными размерами (эффективная длина и диаметр) и числом пор.

Диаметр пор устанавливается методом ртутной порометрии (рис. 1). Заполнение ртутью (жидкость, не смачивающая углеродные поверхности) проводят при последовательном повышении давления до 100 МПа. При этом в соответствии с уравнением Жюрена достигается заполнение очередного ряда пор определённого диаметра. «Закрытая» пористость, которую можно рассчитать из различия кристаллической и истинной (измеряемой пикнометрически) плотности, при данном методе выпадает из анализа. Однако, ее доля $\sim 0,06$ обычно существенно меньше «открытой» (доступной проникновению жидкости) пористости $\sim 0,15$. В силу однородности протекающих термохимических процессов карбонизации и механики порообразования можно полагать, что весь объем пор имеет подобное распределение долевого объема по их размерам.

Под эффективной глубиной поры, доступной окислению (в настоящем рассмотрении длинной), понимают глубину распространения фронта

окисления. В результате конкурирующего процесса диффузии реагента и его исчерпания глубина проникновения фронта реакции устанавливается в динамическом режиме. Глубину проникновения реакции окисления в объеме углеродного материала (L , м), как предложено в работе [8], обычно описывают с использованием модуля Тиле в форме

$$L = \left(\frac{R_{\text{поры}} D_{\text{эфф}} C_{\text{O}_2}}{4W} \right)^{0,5}; \quad (3)$$

где $W = -\frac{1}{M} \frac{\Delta M}{\Delta \tau} \frac{1}{\gamma \times S_{\text{уд}}}$; скорость реакции окис-

ления беспористой поверхности углеродного материала, м/с; M , ΔM – масса образца и ее изменение, кг; $\Delta \tau$ – время, с; $R_{\text{поры}}$ – радиус транспортной поры, м; $D_{\text{эфф}}$ – эффективный коэффициент газовой диффузии в поре, m^2/s ; C_{O_2} – долевое содержание окислителя (например, кислорода) в газовой среде, $S_{\text{уд}}$ – удельная поверхность, m^2/kg ; γ – истинная плотность, kg/m^3 .

Для оценки скорости окисления (W) в выражении (3) приняли скорость окисления пучков углеродных волокон ВМН-4, являющихся армирующим наполнителем объемно армированных композитов и содержащихся в объемной доле $\sim 50\%$. Предельная технологическая температура обработки этой марки волокна практически соответствует композиту в целом. Степень графитации данного волокна соответствует углеродной матрице из каменноугольного пека после обработки при

Таблица 2

Расчетные результаты оценки величины поверхности горения для УУКМ в зависимости от достигнутого уровня кажущейся плотности

Table 2. Calculated results of estimation of value of burning surface for UUKM vs achieved level of apparent density

	Диаметры пор, м										
	$4 \cdot 10^{-9}$	$2 \cdot 10^{-8}$	$2 \cdot 10^{-7}$	10^{-6}	$2 \cdot 10^{-6}$	$4 \cdot 10^{-6}$	$1 \cdot 10^{-5}$	$2 \cdot 10^{-5}$	$8 \cdot 10^{-5}$	$1,2 \cdot 10^{-4}$	$2 \cdot 10^{-4}$
Число Кнудсена	19	3,8	0,38	0,076	0,038	0,019	$7,6 \cdot 10^{-3}$	$3,8 \cdot 10^{-3}$	$9,5 \cdot 10^{-4}$	$6,3 \cdot 10^{-4}$	$3,8 \cdot 10^{-4}$
Распределение объема пор по размерам их диаметров, $\text{см}^3/\text{см}^3$											
КМ-ВМ-4Д.крб. $1,07 \text{ г}/\text{см}^3$	0,02	0,01	0,005	0,01	0,025	0,06	0,025	0,02	0,08	0,13	0,1
КМ-ВМ-4Д.крб. $1,4 \text{ г}/\text{см}^3$	0,028	0,021	0	0,028	0,042	0,034	0,038	0,052	0,096	0,045	0,031
КМ-ВМ-4Д.ПКД $1,68 \text{ г}/\text{см}^3$	0,034	0,027	0,016	0,03	0,011	0,024	0,15	0,034	0,008	0,0017	0,0017
КМ-ВМ-4Д.ПКД – $1,9 \text{ г}/\text{см}^3$	0,02	0,016	0,01	0,014	0,008	0,017	0,1	0,02	0,05	0,001	0,001
КМ-ВМ-4Д.ПКД – $1,93 \text{ г}/\text{см}^3$	0,02	0,01	0,0	0,004	0,002	0,009	0,035	0,002	0,002	0,0001	0,0
Поверхность пор в м^2 в объеме $1 \text{ см}^3 \cdot 10^{-4}$											
$\gamma^*, 1,0 \text{ г}/\text{см}^3$	27000	1400	670,0	530,0	270,0	85,7	53,3	100,0	16,0	6,25	2,6
в см	0	0	0	$6,8 \cdot 10^{-3}$	0,02	0,05	0,2	0,6	4,8	8,9 см	10
$S_{1,39}, \text{см}^2$	0	0	0	3,2	5,4	4,3	11,7	60,0	16,0	6,25	2,6
Итого $109,5 \text{ см}^2$											
$\gamma, 1,39 \text{ г}/\text{см}^3$	27680	1670	560,0	460,0	330,0	63,6	92,7	83,6	11,1	5,6	2,66
в см	0	0	0	$6,8 \cdot 10^{-3}$	0,02	0,05	0,2	0,6	4,8	8,9 см	10
$S_{1,39}, \text{см}^2$	0	0	0	2,8	6,6	3,5	18,5	50,1	11,1	5,6	2,66
Итого $100,9 \text{ см}^2$											
$\gamma, 1,60 \text{ г}/\text{см}^3$	23480	1740	580,0	46,4	350,0	49,7	110,0	83,2	3,84	0,8	0,3
в см	0	0	0	$6,8 \cdot 10^{-3}$	0,02	0,05	0,2	0,6	4,8	8,9 см	10
$S_{1,6}, \text{см}^2$	0	0	0	0,28	7,0	2,6	22,0	49,9	3,84	0,8	0,3
Итого $86,7 \text{ см}^2$											
$\gamma, 1,74 \text{ г}/\text{см}^3$	23900	1600	530,0	42,7	320,0	45,7	92,8	48,7	3,48	0,435	0,3
в см	0	0	0	$6,8 \cdot 10^{-3}$	0,02	0,05	0,2	0,6	4,8	8,9 см	10
$S_{1,74}, \text{см}^2$				0,25	6,4	2,3	18,6	29,2	3,48	0,435	0,3
Итого $60,7 \text{ см}^2$											
$\gamma, 1,84 \text{ г}/\text{см}^3$	23680	1840	610,0	49,1	250,0	42,1	98,1	11,8	2,21	0,46	0
в см	0	0	0	$6,8 \cdot 10^{-3}$	0,02	0,05	0,2	0,6	4,8	8,9 см	0
$S_{1,84}, \text{см}^2$	0	0	0	0,28	5,0	2,1	29,43	7,08	2,21	0,46	0
Итого $46,6 \text{ см}^2$											
$\gamma, 1,9 \text{ г}/\text{см}^3$	23720	46,0	50,7	40,5	250,0	21,7	40,0	12,2	2,28	0,475	0
$L_{1,93}, \text{м}$	0	0	0	$6,8 \cdot 10^{-5}$	0,0002	0,0005	0,002	0,006	0,048	0,089	0
в см	0	0	0	$6,8 \cdot 10^{-3}$	0,02	0,05	0,2	0,6	4,8	8,9 см	0
$S_{1,9}, \text{см}^2$	0	0	0	0,23	5,0	0,1	8,0	3,32	2,28	0,089	0
Итого $19,03 \text{ см}^2$											
$\gamma, 1,93 \text{ г}/\text{см}^3$	22880	38,4	0	5,12	54,8	38,4	15,4	1,54	0,48	0,067	0
$L_{1,93}, \text{м}$	0	0	0	$6,8 \cdot 10^{-5}$	0,0002	0,0005	0,002	0,006	0,048	0,089	0
в см	0	0	0	$6,8 \cdot 10^{-3}$	0,02	0,05	0,2	0,6	4,8	8,9 см	0
$S_{1,93}, \text{см}^2$	0	0	0	$3 \cdot 10^{-2}$	1,1	1,92	3,1	0,924	0,48	0,067	0
Итого $7,6 \text{ см}^2$											

Примечание: * γ – здесь и далее кажущаяся плотность образца углерод-углеродного композиционного материала

Note: * γ – here and further is apparent density of sample of carbon-carbon composite materials

предельной технологической температуре ~ 2170 °С. В итоге принята величина $W_{\text{горения}} = 2,709 \cdot 10^{-12}$ м/с.

Расчетные оценки выполнили для группы УУКМ объемно армированной структуры. Конструкционные материалы этой группы находят применение в ряде высокотемпературных узлов [9]. Результаты представлены в табл. 2.

Эффективный коэффициент диффузии в объеме транспортных пор оценивали по Франк-Каменецкому [10]. Поток окислителя в пористое тело пропорционален коэффициенту молекулярной диффузии D_p в устье поры и суммарной площади пор на единице поверхности. Коэффициент диффузии молекул в идеальном газе равен $1/3$ произведения длины свободного пробега на скорость молекулы. Над внешней поверхностью образца λ – длина свободного пробега воздуха, состоящего из двух двухатомных газов, при 0,1 МПа и 773 К равна $7,7 \cdot 10^{-8}$ м скорость теплового движения молекул ~ 778 м/с [11]. Как отмечено выше, существенным для анализа транспортирования окислителя в объем материала становится знание числа Кнудсена. Расчетные оценки числа Кнудсена приведены в табл. 2. При $\lambda \geq d_{\text{поры}}$; коэффициент диффузии в свободном пространстве в $\text{м}^2/\text{с}$ принимается по механизму Пуазейля. Для наших условий коэффициент газовой диффузии $D_0 \sim 6,1 \cdot 10^{-5} \text{ м}^2/\text{с}$.

Получив из выражения (3) глубину распространения зоны реакции, и зная размер поры, рассчитывали поверхность материала, охваченную окислением. Распределение объема пор по размерам их диаметров образцов УУКМ и расчетные уровни поверхности, участвующей в окислении при 500 °С при атмосферном давлении, сведены в табл. 2.

Как видно из результатов оценочных расчетов, по мере повышения кажущейся плотности внутренняя поверхность материала, доступная окислению, уменьшается и при плотности более $\sim 1,93 \text{ г}/\text{см}^3$ становится соизмеримой с номинальной поверхностью 1 см^3 вещества, а именно $\sim 6 \text{ см}^2/2 \text{ г}$. При большей плотности углеродного вещества определяющим параметром убыли массы при окислении становится его собственная химическая структура и, как показано в работе [12], содержа-

ние примесей, катализирующих химическую реакцию, и «связность» кристаллической структуре.

Анализ влияния давления среды на скорость окисления

Из известного выражения:

$$\lambda = 6,08 \cdot 10^{-8} \frac{1}{P} \frac{\sqrt{73 + 124 T}}{\sqrt{73}}$$

следует более высокая зависимость длины свободного пробега молекул газа от давления среды, по сравнению с зависимостью от температуры процесса. В интервале величин давления среды, рассмотренном на рис. 4, длина свободного пробега молекул при росте давления снижается, и при постоянной температуре процесса молекулярная диффузия замедляется. Проведенная расчетная оценка величины коэффициента молекулярной диффузии показала перелом зависимости при уровне размера поры, соответствующем качественному переходу числа Кнудсена. При его снижении менее единицы за величину длины свободного пробега принимали диаметр поры.

В соответствии с выражением (3), это уменьшает глубину распространения фронта окисления в объем материала и величину гетерогенной поверхности окисления. Поэтому ожидаемое увеличение скорости окисления при росте парциального давления в виде степенной функции с показателем степени (порядок реакции), равным 0,8, не достигается.

ВЫВОДЫ

Показано, что учетом распределения пор по размерам их радиусов и скорости окисления фронт взаимодействия кислорода с углеродным веществом детали может быть остановлен в глубине детали, так что реальная поверхность горения окажется в одном порядке величины с ее номинальной поверхностью. Настоящий уровень кажущейся плотности должен быть минимальным уровнем кажущейся плотности промышленных углеродных материалов для условий эксплуатации в диффузионном режиме.

При увеличении давления газовой среды (с 0,1 МПа и выше) проницаемость углеродного материала оказывает влияние на эффективные аппроксимационные параметры процесса, снижая энергию активации и величину порядка реакции.

ЛИТЕРАТУРА

1. **Бутырин Г.М.** Высокопористые углеродные материалы. М.: Химия. 1976. 192 с.
2. **Терентьева В.С., Астапов А.Н., Еремина А.И.** Анализ перспективных антиокислительных покрытий на жаропрочные углеродсодержащие композиционные матери-

REFERENCES

1. **Butyrin G.M.** Highly porous carbon materials. M.: Khimiya. 1976. 192 p. (in Russian)
2. **Terentieva V.S., Astapov A.N., Eremina A.I.** Analysis of prospective antioxidant coatings on refractory carbon-containing composites (review). *Corroziya: materialy,*

- алы (обзор). *Коррозия: материалы, защита*. 2014. № 1. С. 30-42.
3. **Соколов А.И., Протсенко А.К., Колесников С.А.** Разработка легких углерод-углеродных композиционных конструкционных материалов (УУКМ). 2016. Вып. 35.
 4. УУКМ марок «Десна-4», КМ-ВМ-4Д, КМ-ВМ-2Д и «Десна Т-1» <http://www.Niigrafit.ru>.
 5. **Протсенко А.К., Колесников С.А.** Разработка углерод-углеродных технологий и перспективы их развития. Научно-исследовательскому институту конструкционных материалов на основе графита – 55 лет. Сборник статей. М.: Научные технологии. 2015. С. 31 – 59. <http://www.niigrafit.ru/nauka-i-obrazovanie/otdel-nauchno-tekhnicheskoy-informatsii.php>.
 6. Свойства конструкционных материалов на основе углерода. Справочник. / Под ред В.П. Соседова. М.: Metallurgiya. 1975. 336 с.
 7. **Lutra K.L.** Oxidation of carbon-carbon composites – A theoretical analysis. *Carbon*. 1989. V. 26. N 2. P. 217 – 224.
 8. **Smith L.W.** The Combustion Rates of Coals Chars: A Review. Nineteenth Symposium (Int.) on combustion. 1982. P. 1045 – 1065. <http://www.ewp.rpi.edu/hartford/~ernesto/S2013/MMEES/Papers/ENERGY/3Coal/Smith1982-Combustion%20of%20COAL%20CHARS-%20A%20REVIEW.pdf>.
 9. **Додин В.В., Клейман В.Л., Крымский И.М.** Применение композиционных материалов типа 4КМС-Л в разработках КБ им. акад. В.П. Макеева. 1994. <http://makeyev.msk.ru/pub/msys/1994/compozit.html>.
 10. **Франк-Каменецкий Д.А.** Диффузия и теплопередача в химической кинетике. М.: Наука. 1987. 502 с.
 11. **Сивухин Д.В.** Общий курс физики. Термодинамика и молекулярная физика. М.: Наука. 1979. 250 с.
 12. **Колесников С.А.** Сопротивление окислению углерод-углеродных композиционных материалов в диапазоне температур диффузионного торможения. Углерод: фундаментальные проблемы науки, материаловедение, технология. 9 Международная конференция. Московская область. г. Троицк. Сборник тезисов докладов. 2014. С. 222 – 228. http://www.tisnum.ru/news/doc/14_11_05/Carbon_2014-Thesis.pdf.
 3. **Sokolov A.I., Protsenko A.K., Kolesnikov S.A.** Development of lightweight carbon-carbon composite structural materials. 2016. Issue 35. (in Russian) http://www.umpro.ru/index.php?page_id=17&art_id_1=205&group_id_4=64.
 4. UUKM of Desna-4, KM-VM-4D, KM-VM-2D and Desna T-1 brends. <http://www.Niigrafit.ru> (in Russian).
 5. **Protsenko A.K., Kolesnikov S.A.** Development of carbon-carbon technologies and prospects for their development. Research Institute of Structural Materials Based on Graphite-55 years. A collection of articles. M: Scientific Technologies". 2015. P. 31-59 (in Russian) <http://www.niigrafit.ru/nauka-i-obrazovanie/otdel-nauchno-tekhnicheskoy-informatsii.php>.
 6. Properties of structural materials based on carbon. Handbook. / Ed. by V.P. Sosedov. M.: Metallurgiya. 1975. 336 p. (in Russian).
 7. **Lutra K.L.** Oxidation of carbon-carbon composites – A theoretical analysis. *Carbon*. 1989. V. 26. N 2. P. 217 – 224.
 8. **Smith L.W.** The Combustion Rates of Coals Chars: A Review. Nineteenth Symposium (Int.) on combustion. 1982. P. 1045 – 1065. <http://www.ewp.rpi.edu/hartford/~ernesto/S2013/MMEES/Papers/ENERGY/3Coal/Smith1982-Combustion%20of%20COAL%20CHARS-%20A%20REVIEW.pdf>.
 9. **Dodin V.V., Kleiyman V.L., Krymskiy I.M.** Application of composite materials of 4KMS-l type in KB of academician V.P. Makeev. 1994. (in Russian) <http://makeyev.msk.ru/pub/msys/1994/compozit.html>.
 10. **Frank-Kamenetski D.A.** Diffusion and heat transfer in chemical kinetics. M.: Nauka. 1987. 502 p. (in Russian)
 11. **Sivukhin D.V.** Course of General Physics. Thermodynamics and molecular physics. M.: Nauka. 1979. 250 p. (in Russian).
 12. **Kolesnikov S.A.** Oxidation resistance of carbon-carbon composite materials in the temperature range of diffusive inhibition. Carbon: the fundamental problems of science, materials science, technology. 9th International Conference. Moskovskaya oblast. Troitsk. Book of abstracts. 2014. P. 222– 228 (in Russian) http://www.tisnum.ru/news/doc/14_11_05/Carbon_2014-Thesis.pdf.

Поступила в редакцию 21.06.2016
Принята к опубликованию 24.08.2016

Т 59 (9)	ИЗВЕСТИЯ ВЫСШИХ УЧЕБНЫХ ЗАВЕДЕНИЙ. Серия «ХИМИЯ И ХИМИЧЕСКАЯ ТЕХНОЛОГИЯ»	2016
У 59 (9)	IZVESTIYA VYSSHIKH UCHEBNYKH ZAVEDENIY KHIMIYA KHIMICHESKAYA TEKHOLOGIYA	2016