

## ФОРМИРОВАНИЕ ФИЗИКО-МЕХАНИЧЕСКИХ ХАРАКТЕРИСТИК УГЛЕРОД-УГЛЕРОДНЫХ МАТЕРИАЛОВ ПРИ ИЗОСТАТИЧЕСКОЙ ТЕХНОЛОГИИ ПОЛУЧЕНИЯ УГЛЕРОДНОЙ МАТРИЦЫ

С.А. Колесников, Д.С. Максимова

Сергей Анатольевич Колесников\*

Кафедра «Технологии композиционных материалов, конструкций и микросистем», Московский авиационный институт (Национальный исследовательский университет), Волоколамское шоссе, 4, Москва, Российская Федерация, 125993

Управление разработки и внедрения углерод-углеродных композиционных материалов, АО «НИИГрафит», ул. Электродная, 2, Москва, Российская Федерация, 111524

E-mail: Skolesnikov02@mail.ru\*

Дарья Сергеевна Максимова

Отдел разработки и организации производства углеродных композиционных материалов, АО «НИИГрафит», ул. Электродная, 2, Москва, Российская Федерация, 111524

E-mail: dashka-leshka@mail.ru

*На отдельных этапах технологии «Высокие давления - Высокие температуры» получения углеродных матриц проведены исследования формирования уровня свойств углерод-углеродных конструкционных материалов при растяжении, сжатии и изгибе. Из кривых деформирования рассчитывали величины модуля упругости. В работе показаны преимущества данной технологии - постоянное сохранение пористости в открытом виде, доступном для последующего этапа импрегнирования прекурсора углеродной матрицы. В результате, технически, достигается наиболее эффективное заполнение всех уровней поровой структуры углеродных волокон и многомерных структур с размерами от долей и до тысяч мкм. Зависимости изменения физико-механических свойств от пористости углеродной матрицы качественно изменялись для трёх состояний композита: высокопористый (отсутствие монолитности материала); плотный материал (100%-ая реализация модуля упругости арматуры); высокоплотный материал (~100%-ая реализация прочности арматуры). Показано, что прочность композита соответствует представлениям о «связанном» и «несвязанном» пучке волокон по Вейбулу. По этим моделям проведены расчёты прочности при растяжении углерод-углеродного композиционного материала и получены результаты в хорошем соответствии с экспериментальными. Установлено, что уровень пористости  $\sim 0,14$  и соответствующий ему уровень плотности  $\sim 1,8$  г/см<sup>3</sup> являются границей для формирований углерод-углеродных композиционных материалов с данным типом углеродной матрицы, с качествами конструкционного материала. При обеспечении гидростатического давления в процессе карбонизации нет физических причин разделения технологической схемы на «предварительные» и «финишные» процессы с различным набором оборудования.*

**Ключевые слова:** многомерно армированный углерод-углеродный композиционный материал, конструкционный материал, углеродная матрица, каменноугольный пек, изостатическая карбонизация, высокотемпературная обработка, модели расчёта прочности композита, «связанный» и «несвязанный» пучок армирующих волокон в композите

## FORMATION OF PHYSICAL AND MECHANICAL CHARACTERISTICS OF CARBON-CARBON MATERIALS IN ISO-STATIC TECHNOLOGY FOR PRODUCING CARBON MATRIX

S.A. Kolesnikov, D.S. Maximova

Sergey A. Kolesnikov\*

Department of Technologies of Composite materials, Structures and Microsystems, Moscow Aviation Institute (National Research University), Volokolamskoye highway, 4, Moscow, 125993, Russia

Department of Development and Implementation of Carbon-Carbon Composite Materials, SC "NRIgraphit", Electrodnaya st., 2, Moscow, Russia, 111524

E-mail: Skolesnikov02@mail.ru\*

Darya S. Maximova

Department of Development and Organization of Carbon Composite Materials Production, SC "NRIgraphit", Electrodnaya st., 2, Moscow, 111524, Russia

E-mail: dashka-leshka@mail.ru

*At certain stages of the "High Pressure-High Temperature" technology of obtaining carbon matrixes, studies were conducted to determine the level of properties of carbon-carbon structural materials during stretching, compression, and bending. The values of the modulus of elasticity were calculated from the deformation curves. The advantages of this technology are shown in the paper: constant porosity preservation in an open form, accessible for the subsequent stage of impregnation of the precursor of the carbon matrix. As a result, technically, the most efficient filling of all levels of the pore structure of carbon fibers and multidimensional structures with sizes ranging from fractions to thousands of microns is achieved. Dependences of the change in physical and mechanical properties on the porosity of the carbon matrix qualitatively changed for the three states of the composite: highly porous (lack of monolithic material); dense material (100% realization of the elastic modulus of the reinforcement); high-density material (~ 100% realization of reinforcement strength). It is shown that the strength of the composite corresponds to the notion of a "bound" and "unbound" fiber bundle according to Weibull. According to these models, the tensile strength of the carbon-carbon composite material was calculated and the results were obtained in good agreement with the experimental ones. It is established that the porosity level of ~ 0.14 and the corresponding density level of ~ 1.8 g / cm<sup>3</sup> is the boundary for the formation of carbon-carbon composite materials with this type of carbon matrix, with the qualities of the structural material. With the provision of hydrostatic pressure in the carbonization process, there are no physical reasons for the separation of the technological scheme into "preliminary" and "finish" processes with a different set of equipment.*

**Key words:** multidirectional reinforced carbon-carbon composite material; structural material; coal tar pitch; carbon matrix; isostatic carbonization; high-temperature treatment; model calculation of composite strength; "associated" and "unbound" bunch of reinforcing in the composite fibers

### Для цитирования:

Колесников С.А., Максимова Д.С. Формирование физико-механических характеристик углерод-углеродных материалов при изостатической технологии получения углеродной матрицы. *Изв. вузов. Химия и хим. технология*. 2018. Т. 61. Вып. 11. С. 50–61

### For citation:

Kolesnikov S.A., Maximova D.S. Formation of physical and mechanical characteristics of carbon-carbon materials in isostatic technology for producing carbon matrix. *Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol.* 2018. V. 61. N 11. P. 50–61

Современные углерод-углеродные композиционные материалы (УУКМ) находят все большее применение в составе конструкционных огнеупорных конструкций. Уровень механических характеристик, в первую очередь прочность и мо-

дуль упругости, могут быть существенно повышены [1] благодаря эффективному способу формирования углеродной матрицы – изостатической карбонизации при давлениях до 100 МПа и температуре при этом до 750 °С. Повышение реализа-

ции свойств углеродных наполнителей в углеродной матрице в условиях непрерывного повышения качественных характеристик волокон постоянно является актуальной задачей.

Наиболее обобщенная схема изготовления высокоплотных УУКМ представлена в работе [2]. Прекурсорами углеродной матрицы служат феноло-формальдегидные смолы, пиролитический углерод или кокс каменноугольных или нефтяных пеков. Исходные углеродные каркасы из углеродного волокна из полиакрилонитрила (истинная плотность  $\sim 1,76$  г/см<sup>3</sup>) имеют плотность  $\sim 0,7$  г/см<sup>3</sup>. Открытая пористость в объёмных долях в этих каркасах составляет  $\sim 0,60$ . В результате повторения нескольких циклических процессов изостатической карбонизации может быть достигнута плотность до 2,0 г/см<sup>3</sup>. Однако, и при столь высокой плотности поры, трещины в матрице и на границах с наполнителем снижают физико-механические характеристики продукции. Попытки ввести в состав углеродной матрицы отложений кокса каменноугольного пека в результате его карбонизации при атмосферном давлении не имели успеха – «закрытая» пористость сохранялась, а прочность таких композиций всегда была заниженной из-за меньшей адгезионной прочности на границе раздела компонентов.

Изостатические технологии формирования углеродной матрицы основаны на пропитке заготовки расплавом углеводородного прекурсора. Затем в пористой структуре из углеродного волокна в объеме будущей детали карбонизацией при сверхкритических давлениях для органических продуктов образуется углеродная матрица. При этом на каждом этапе пористость сохраняется в открытом виде, доступном для последующего этапа импрегнирования прекурсора углеродной матрицы. При больших давлениях изостатической карбонизации достигается эффективное заполнение всех уровней поровой структуры углеродных волокон и многомерных структур с размерами их диаметров от долей и до тысяч мкм. Кроме того, в результате карбонизации под давлением достигается практически стехиометрический выход твердого углеродного вещества матрицы. Технологии, получившие наименование «High pressure-high temperature», используются при изготовлении многомерно армированных композитов для ракетной техники [1, 3].

В промышленной технологии [3] последовательно используют пеки с температурой размягчения  $\sim 72$  °С и  $\sim 140$  °С. На первом этапе (до уровня плотности  $\sim 1,15$  г/см<sup>3</sup>) применяют менее

затратные процессы карбонизации при атмосферном давлении и при температуре до 750 °С. Для относительного снижения структурных дефектов высокотемпературную обработку по ходу процесса проводили с понижением максимальной температуры 2250...2100...1500 °С. Технологический процесс завершали при получении уровня кажущейся плотности  $\sim 1,86$  г/см<sup>3</sup>. Образцы испытывали в потоке плазмы (скорость 1,15 М) с температурой в потоке 2900...3000 °С и на поверхности образцов  $\sim 2000$  °С. В течение 90 с испытания прочность при сжатии по отдельным этапам падала относительно медленно от 90...84...83...83...76 МПа. Модуль упругости снижался более быстро 8...8...5...4,5 ГПа. При изучении структуры установили, что углеродные волокна сохранялись, а углеродная матрица выброшена струей потока из мест своего исходного размещения по разрывам поверхностей между слоями.

Причиной дискретного характера разрушения рабочей поверхности детали явилось то, что углеродная матрица из пека в семь раз имеет больший уровень термического линейного расширения по сравнению с углеродным волокном, и при скоростном нагреве поверхности теряет адгезионную связь с углерод-углеродным каркасом из стержней [4]. Очевидно также, что в технологии не достигнут оптимальный уровень плотности и пористости композита.

В работе [5] исследовали качественные ступени развития механических характеристик и теплофизических свойств УУКМ при формировании в объеме углеродного волокнистого каркаса углеродной матрицы с применением пиролитических технологий.

Углеродная матрица представляла собой отложения пиролитического углерода на первичном слое кокса феноло-формальдегидной смолы. При этом установлено, что прочность при сжатии, растяжении и изгибе, модуль упругости и теплопроводность при уменьшении остаточной открытой пористости растут в соответствии с экспоненциальным законом. Открытую пористость рассчитывали из сопоставления кажущейся плотности с истинной, последняя имела уровень  $\sim 1,62...1,64$  г/см<sup>3</sup>. При достижении уровня пористости  $\sim 0,21...0,27$  (кажущаяся плотность для данного вида УУКМ  $\sim 1,32...1,35$  г/см<sup>3</sup>) модуль упругости достигал расчетной величины по правилу аддитивности. Это означает, что композиция приобрела свойства, достаточные для ее применения в качестве конструкционного материала. Прочностные характеристики возростали и при

дальнейшем уменьшении пористости до уровня  $\sim 0,14 \dots 0,07$ . При этом кажущаяся плотность возрастала до  $\sim 1,43 \dots 1,47$  г/см<sup>3</sup>. Следует отметить, что при пиролитической технологии формирования углеродной матрицы в композите всегда остаётся большой объем «закрытой» пористости, не доступной для процессов осаждения пиролитического углерода, равной не менее чем двукратной величине открытой пористости. Работы этого этапа развития технологии УУКМ завершились тем, что найденные характерные значения плотности были приняты в качестве приемо-сдаточных характеристик в ряде промышленных изделий из этих композитов.

В работе [7] исследовали развитие прочности при растяжении на примере композита, полученного по технологии «High pressure-high temperature».

Как и в нашей работе [6], здесь отмечалась роль дефектов макро и микроструктуры и понижении прочности. Авторами однозначно установлено, что базовый уровень прочности одномерно армированного УУ-композита безусловно связан с прочностью углеродного волокна. Применение волокна прочностью в интервале значений от 2700 до 5200 МПа определило повышение прочности одномерно армированного композита от 200 до 630 МПа.

Целью настоящей работы являлось рассмотрение этапов формирования уровня свойств углерод-углеродных конструкционных материалов (УУКМ) при изостатической технологии получения углеродных матриц.

#### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

1. Экспериментальной базой настоящего исследования служила совокупность результатов контроля качества многомерно армированных углерод-углеродных высокоплотных материалов, а также опытных заготовок.

2. Определение плотности материала. Измерение величин истинной плотности ( $\gamma_n$ ) проводилось двумя способами: на устройстве Ассурус 1340 (изготовлено фирмой Micrometritics, США) и по методике МИ 00200851-329-2010. Для ряда исследуемых образцов определяли кажущуюся –  $\gamma_k$  и пикнометрическую –  $\gamma_n$  плотности и открытую пористость –  $P_o$  в соответствии с методикой ГОСТ 2409-80, используя в качестве замещающей среды изооктан эталонный с низким поверхностным натяжением ( $\sigma = 18,77 \cdot 10^3$  Н/м; 20 °С), для которого известна температурная зависимость плотности с погрешностью  $\pm 0,00005$  г/см<sup>3</sup>.

Определение кажущейся плотности и пористости заготовок проводили методом водопоглощения в соответствии с ГОСТ 2409-2014.

3. Исследование физико-механических характеристик прочности при сжатии, изгибе, растяжении.

При проведении испытаний на стандартных образцах (образцах, входящих в технические условия на данный материал) были использованы методики механических и теплофизических испытаний, разработанные в АО «НИИГрафит» и входящие в состав технических условий:

- МИ 00200851-142-2007. Методика определения предела прочности углеграфитовых материалов при растяжении при температуре от 291 К до 303 К;

- МИ 00200851-143-2007. Методика определения предела прочности углеграфитовых материалов при сжатии при температуре от 291 К до 303 К;

- МИ 00200851-188-2007. Методика определения предела прочности углеграфитовых материалов при изгибе при температуре от 291 К до 303 К;

- МИ 00200851-130-2007. Методика определения упругих и деформационных свойств углеграфитовых материалов при растяжении и сжатии при температуре (293...303) К;

4. Модуль упругости определяли графической обработкой кривых деформирования, а также динамическим методом. Сущность метода заключается в определении собственной резонансной частоты продольных колебаний образца, установленного между двумя пьезоэлектрическими преобразователями.

Величину динамического модуля упругости  $E$ , ГПа и скорость звука рассчитывали из выражения

$$E = -4 \cdot 10^{-6} f^2 l^2 \gamma,$$

где  $f$  – частота собственных продольных колебаний образца, Гц;  $l$  – длина образца, м;  $\gamma$  – плотность материала образца, г/см<sup>3</sup>.

5. Исследование структуры методом рентгеновской томографии осуществлялось на основании изображений, реконструированных методом объемной рентгеновской томографии. Рентгеновская томография образцов выполнялась на оборудовании SkyScan 1172 фирмы Brukermicro CT с разрешением 3,84 мкм на пиксель цифрового изображения.

В основе метода лежит восстановление пространственного распределения величины линейного коэффициента ослабления рентгеновского излучения в плоском слое объекта исследования на основе компьютерной математической об-

работки теневых проекций, получаемых при просвечивании образца рентгеновским лучом по различным направлениям вдоль исследуемого слоя. Исследовали фрагменты размерами, достаточными для помещения в область рабочего столика томографа (100 мм).

#### РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Для нахождения прочности при растяжении стандартного материала применяли образцы-лопатки, представленные на рисунке 1 п.п. 1 и 2. С двух сторон лопаток длина зоны захвата обеспечивалась не менее 25 мм. На рис. 1 представлен общий вид различных испытанных образцов.

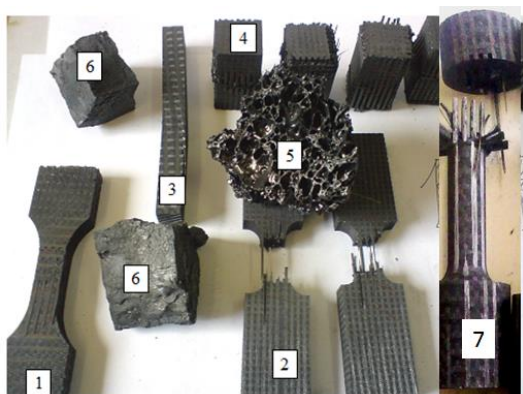


Рис. 1. Общий вид испытанных образцов. 1 – образец «лопатка-галтель»; 2 – то же, с увеличенной длиной галтели; 3 – образец после определения предела прочности при изгибе; 4 – образцы после определения предела прочности при сжатии; 5 – углеродное вещество матрицы после карбонизации при атмосферном давлении; 6 – то же, после изостатической карбонизации; 7 – образец для определения адгезионной прочности

Fig. 1. General view of the tested samples. 1 – sample «hollow chamfer»; 2 – same, with increased length of hollow chamfer; 3 – sample after determining the ultimate strength at bending; 4 – samples after determining the compressive strength; 5 – carbon matrix after carbonization at atmospheric pressure; 6 – same, after isostatic carbonization; 7 – sample for determination of adhesion strength

На рис. 1 представлен также общий вид углеродного вещества матрицы этих композитных материалов, полученных карбонизацией при атмосферном давлении (поз. 5) и изостатической карбонизацией (поз. 6). Очевидно, что в итоге изостатической карбонизации может быть достигнута существенно более эффективная монолитность, «связность» композиционного материала и за значительно меньшее число технологических циклов.

Как видно при растяжении (поз. 2) имеет место поперечный разрыв от нормальных напряжений, а также проявление когезионного разрушения отдельных верхних жгутов почти по всей длине средней зоны. Для определения когезион-

ной прочности использовали образцы особой формы, представленные позицией 7. При испытаниях таких образцов наблюдали вытягивание стержней армирования из зон захватов. Для локализации вытяжки с одной стороны изготовили и испытали образцы с несимметричными формами галтелей. Можно полагать, что когда зона захвата образца меньше критической длины, то жгуты частично или полностью вытягиваются из образца.

Разрушение образцов при изгибе (поз. 3) так же сопровождается отщеплением слоев материала по когезионному механизму. Образцы-параллелепипеды после испытаний при сжатии (поз. 4) в результате развития поперечных деформаций расслоились на отдельные стержни по высоте до 20 мм. Из общего вида разрушения всех образцов можно заключить об определяющей роли «связности» углеродной матрицей одномерно армированных стержней как базового механизма, определяющего прочность УУКМ.

Подобный характер разрушения отмечен в работе [8], где испытывали при растяжении образцы двух-, трех- и четырехмерно армированных углерод-углеродных композитов, полученных по технологии «High pressure-high temperature». УУКМ на основе ПАН волокна и матрицы из пека после изостатического прессования при  $\sim 100$  МПа и  $1000$  °С и после финишной термообработки до  $2650$  °С имел плотность  $\sim 1,8$  г/см<sup>3</sup>. Для композитов указанных схем армирования авторы работы [8] нашли прочность при растяжении на уровнях, соответственно,  $155 \pm 8,5$ ;  $153 \pm 11$  и  $91 \pm 8$  МПа. Модуль упругости найден на уровне  $47 \dots 54$  ГПа. Характер кривой деформирования однороден для разных схем армирования: подъем нагрузки, хрупкий надрыв образца и медленное растяжение образца со значительной деформацией. Этапы разрушения классифицированы [8] как адгезионный разрыв и скольжение частей образца при его разделении на две части. Далее волокна высвобождаются из пучков, граница волокно-матрица разрушается и везде имеет место дельминация структуры. Определяющую роль разрушения границы «матрица – наполнитель» авторы работы [9] выявили оригинальным способом выталкивания стержня армирования ( $\varnothing 300$  мкм) металлическим индентором диаметром 50 мкм. Стержень армирования композита из волокна IM-600 и матрицы из пека со скольжением по границе матрицы выдавливался из композита, и из усилия выдавливания определяли сопротивление его сдвигу. Экспериментально получено сдвиговое напряжение в момент хрупкого надрыва  $\tau_{\text{разрушения}} \sim 14$  МПа при

уровне плотности композита  $\sim 1,55 \text{ г/см}^3$ , а при уровне плотности  $\sim 1,82 \text{ г/см}^3$  -  $\sim 30 \text{ МПа}$ . Уровень сдвиговых напряжений на этапе растягивания образца  $\tau_{\text{сдвига}}$  в том же интервале плотностей композита составил от 6 до 12 МПа (среднее  $\sim 8 \text{ МПа}$  при большой дисперсии значений). Модуль упругости из кривой деформирования найден на уровне  $\sim 2 \text{ ГПа}$ . Такой уровень модуля на порядки величины меньше, чем у УУ-композита (см. по цитированной работе [8]) и указывает на сдвиговой характер деформирования при выдавливании стержня. Прочность при растяжении композита в целом авторы нашли в прямой связи со сдвиговой прочностью.

Исследование качественных ступеней развития механических характеристик в настоящей работе проводили одновременно с исследованием формирования уровня кажущейся плотности УУКМ методом изостатической карбонизации, которые представлены на рис. 2.

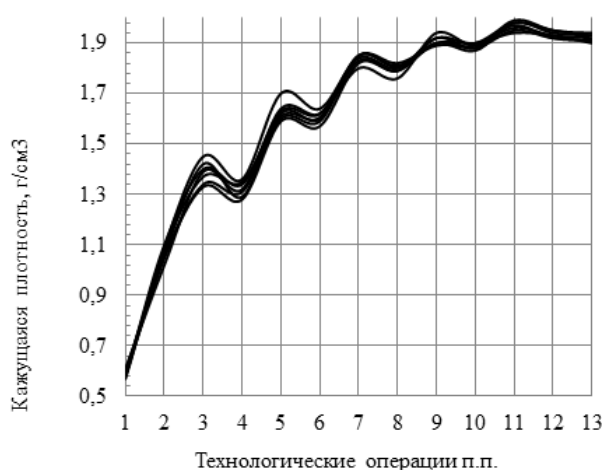


Рис. 2. Зависимость увеличения кажущейся плотности заготовок по завершении отдельных технологических операций. 1 – исходный стержневой каркас; 2 – три цикла «ПП-КРБ»; 3 – ПКД-1; 4 – ВТО-1; 5 – ПКД-2; 6 – ВТО-2; 7 – ПКД-3; 8 – ВТО-3; 9 – ПКД-4; 10 – ВТО-4; 11 – ПКД-5; 12 – ВТО-5; 13 – деталь после механической обработки

Fig. 2. Dependence of the increase in the apparent density of blanks after the completion of individual technological operations. 1 - original core frame; 2 – three cycles of preliminary impregnation and carbonization; 3 – first impregnation and carbonization under pressure (ICUP); 4 – first high-temperature processing (HTP); 5 – second ICUP; 6 – second HTP; 7 – third ICUP; 8 – third HTP; 9 – fourth ICUP; 10 – fourth HTP; 11 – fifth ICUP; 12 – fifth HTP; 13 – piece after machining

Как видно из рис. 2, в общем достигнутом уровне кажущейся плотности композита  $\sim 1,9 \text{ г/см}^3$  доля в плотности исходного каркаса армирования  $\sim 0,6 \text{ г/см}^3$  (1), доля углеродной матрицы за счет ряда процессов пропитки пеком и последующей карбонизации при атмосферном давлении  $\sim 0,40 \text{ г/см}^3$

(ПП+КРБ). Первые два цикла изостатической карбонизации и последующей высокотемпературной обработки (ПКД+ВТО) приводят на каждом к повышению плотности на  $\sim 0,15 \text{ г/см}^3$ .

Последующие технологические этапы проводятся с меньшим уровнем исходной перед каждым циклом уровня открытой пористости, и поэтому здесь повышение плотности заметно меньше. Плотность материала детали после механической обработки (13) все же меньше плотности материала заготовки (12), что указывает на сохранение градиента плотности по объему. Разброс плотности на отдельных технологических циклах является следствием возможных отступлений в процессе, причины которых подвергали анализу в работе [6].

На образцах, общий вид которых показан на рис. 1, определяли предел прочности при сжатии, растяжении и изгибе с расчетом по кривым деформирования соответствующих модулей упругости. Результаты приведены на рис. 3. Найденные зависимости представлены как функция уровня пористости на этапах его уплотнения.

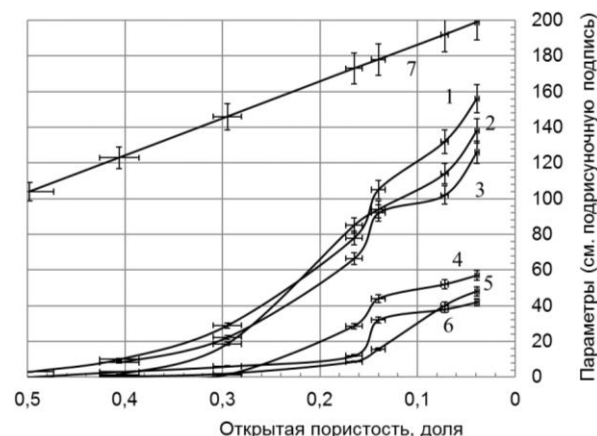


Рис. 3. Формирование уровня физико-механических свойств четырёхмерно армированного УУКМ в процессе формирования углеродной матрицы методом изостатической карбонизации. 1 – прочность при сжатии, МПа; 2 – прочность при растяжении, МПа; 3 – прочность при изгибе, МПа; 4 – модуль упругости при растяжении, ГПа; 5 – модуль упругости при изгибе, ГПа; 6 – модуль упругости при сжатии, ГПа; 7 – кажущаяся плотность,  $[0,1 \cdot \gamma] \text{ кг/м}^3$

Fig. 3. Formation of the level of physical and mechanical properties of the four-dimensionally reinforced C/C composite material in the process of formation of the carbon matrix by isostatic carbonization method. 1 - compressive strength, MPa; 2 – tensile strength, MPa; 3 – bending strength, MPa; 4 – tensile modulus, GPa; 5 – modulus of elasticity in bending, GPa; 6 – modulus of elasticity under compression, GPa; 7 – apparent density,  $[0,1 \cdot \gamma] \text{ kg/m}^3$

В совокупности представленных результатов первую часть образцов можно классифицировать как высокопористые (до уровня пористости

~0,16), вторую часть – образцы со 100% реализацией модуля упругости (кривые 4 и 5 при пористости менее 0,14) и третью – образцы, для которых прочностные показатели продолжают возрастать (кривые 1,2 и 3 при пористости менее 0,07).

Прочностные характеристики до уровня пористости ~ 0,16 растут по экспоненциальному закону. Далее связность армирующих элементов скачкообразно повышается в области остаточной пористости от 0,16 до 0,14. Упругие характеристики практически достигают предела роста. Это свидетельствует о практически полном включении структурных элементов в восприятие и перераспределение в объеме материала внешней нагрузки, как при растяжении, так при изгибе и сжатии. Видимо, уровень пористости ~ 0,14 и соответствующий ему для данного типа композиционных материалов уровень плотности ~ 1,8 г/см<sup>3</sup>. Такой уровень в ряде выше рассмотренных работ был предельным значением, а из настоящих результатов должен считаться минимальной рубежной границей для формирования УУКМ (с типом углеродной матрицы из пека) с качествами конструкционного материала.

Показатели прочности продолжают существенно расти и далее при уменьшении пористости. Вероятно, их рост продолжится до исчерпания микропористости при уровне равенства кажущейся и истинной пористости. Однако, каждый последующий технологический блок операций и технически и, ожидаемо, экономически все менее эффективен для абсолютного роста плотности. Поэтому завершение технологического цикла в этой области плотности и пористости может быть связано только с условиями нагружения детали в конструкции и требуемым при этом запасом прочности.

УУКМ с достигнутой плотностью ~ 1,93 г/см<sup>3</sup> обладает открытой пористостью не более 0,05. На границах жгутов могут сохраняться трещины и при этой плотности. Образование таких трещин обусловлено более чем десятикратной анизотропией термического расширения в продольном и поперечном направлениях для одномерно армированных УУКМ, каковыми являются углеродные стержни армирования. Такие внутренние расслоения снижают «связность» композиционного материала в целом и понижают его прочность.

Вещество углеродного волокна и углеродной матрицы на этапе монолитизации общего композита (от 1100 до 2300 К) имеют несовместимые структурные свойства: теплоемкости разнятся в полтора раза, теплопроводности разнятся в три раза. Как известно из физики углеродных материалов тепловые явления в углеродном мате-

риале связаны с тензором упругости гексагонального графита. Теплопроводность матрицы меньше, чем у волокна. Это означает принципиальные различия в кристаллической структуре, приводящие к их физической несовместимости.

Хрупкие углеродные вещества, отличающиеся очень низкой поверхностной энергией, уникальной инертностью и не имеющие способности проявления даже вынужденной пластичности, когезионно не могут взаимодействовать между собой. Для виртуальной термодинамической активации их межатомных связей с целью образования когезионного или межатомного единого континуума вещества потребуются одновременное разрушение в одном акте не менее 3-х ароматических связей С-С. Такие события в области технологических температур невозможны и имеют место в области температур сублимации графита и сразу с образованием летучих продуктов.

В результате на углеродных границах «волокно – матрица» только соприкасаются между собой. На практике во внешнем температурном поле при скоростном нагреве на этих границах находят температурное сопротивление [10], это отражается в скачкообразном местном изменении теплового поля.

Для заключения о завершенности отработки технологии представило интерес провести сравнительную оценку расчетного и фактического уровней прочности при растяжении. Как показано в ранее цитированной работе [4], базовый уровень прочности композита определяет прочность углеродных волокон в стержне (пучок). Первый вариант оценки потенциального уровня прочности УУ-композита при растяжении может быть проведен из экспериментальных данных прочности филаментов углеродного волокна как элементов армирования одномерно армированных стержней.

Типовое экспериментальное статистическое распределение для прочности, модуля упругости и диаметров филаментов исходных углеродных волокон, используемого далее в изготовлении четырёхмерно армированного УУКМ имеет следующие параметры: общее число измерений  $N = 128$ ;  $X_{\min.} = 1,8$  ГПа;  $X_{\max.} = 6,0$  ГПа;  $X_{\text{ср.}} = 3,78$  ГПа; стандартное отклонение  $\sigma = 0,86$  ГПа и коэффициент вариации  $W_{\sigma} \sim 0,227$ . Число интервалов по формуле Стерджеса [11] при построении распределения  $n = 7$ ; ширина интервала  $\Delta X = 0,6$  ГПа и начало первого интервала  $X_{\text{нач.}} = 1,5$  ГПа. Критическое значение меры расхождения между эмпирическим и теоретическим нормальным распределением по Колмогорову для всех интервалов установлено значительно меньшим величины 1,36, которое соответствует уровню значимости

заклучения об их расхождении менее 0,05, и поэтому эмпирическое распределение признаётся нормальным и может быть использовано для последующих операций. Аналогично получены параметры распределения для модуля упругости углеродного волокна. Для модуля упругости найдено, как правило, среднее – 230 ГПа и  $W_E \sim 0,162$ .

Расчетная прочность композитов находится между минимальным уровнем, определяемым разрушением «не связанного» пучка волокон, и максимальным уровнем, соответствующим пучку, «связанному» сплошной матрицей [12, 13]. Возможность использования этой модели расчета определяется тем, что, как известно [14], прочность при растяжении, модуль упругости конструкционных графитов следуют модели хрупкого деформирования и разрушения до  $\sim 2100...2300$  °С. При этом их зависимости от величины пористости соответствуют экспоненциальному закону с константами от 3 до 4,7 для разных видов характеристик.

Физической причиной «связывания» пучка углеродных волокон являются термические напряжения между анизотропным углеродным волокном и изотропной углеродной матрицей. Анализ возникновения и развития внутренних микронапряжений в УУКМ проведен в работах [15-17].

Радиальные напряжения при повышении температуры до 2500 °С в матрице снижаются, окружные возрастают в 2 раза, а аксиальные практически не меняются [15]. Уровень внутренних напряжений при фактических значениях теплофизических характеристик и приведенных выше технологических температурах (в отдельных случаях до 2650 °С и, как правило, не менее 2100 °С) превосходит прочность в радиальном и окружном направлениях [16]. При известном для углеродных материалов и графита уровне коэффициента трения покоя от 0,4 до 0,75 найденный уровень внутренних напряжений достаточен для создания прочности при сдвиге по отмеченным выше в составе композита поверхностям скольжения не менее 8...15 МПа [17].

Прочность несвязанного пучка [12], базирясь на расчётной модели по Вейбулу [13], имеет известное выражение

$$X_{\text{несвязанного пучка}} = X_{\text{ср}} \frac{\left(\frac{1,2}{W_{\sigma}} e\right)^{-0,83 W_{\sigma}}}{\Gamma(1+0,83 W_{\sigma})}, \quad (1)$$

$W_{\sigma}$ ,  $W_E$  – коэффициенты вариации распределения прочности и модуля упругости филаментов;  $\Gamma$  – гамма функция;

Найденная прочность не связанного пучка  $\sim 2,477$  ГПа. Прочность связанного пучка рассчитывается из выражения

$$\bar{X} = X_{\text{ср}} \left( \frac{l_{\text{эффективная}}}{l_{\text{испытания}}} \right)^{-\frac{1}{m}}, \quad (2)$$

$m$  – параметр распределения, равный отношению  $1,2/W_{\sigma}$ ,  $l_{\text{испытания}}$  – базовая длина образца при стандартных испытаниях филамента волокна по принятым методикам  $\sim 10000$  мкм,  $l_{\text{эффективная}}$  – эффективная длина филамента углеродного волокна.

Оценка эффективной длины в углеродной матрице согласно [12] со средним уровнем модуля упругости промышленного волокна ( $\sim 270$  ГПа), при модуле сдвига углеродной матрицы  $\sim 3,2$  ГПа, для диаметра филамента  $\sim 7,2$  мкм и толщине углеродной матрицы ( $\Delta_m$ ) до 1 мкм дает величину  $\sim 113$  мкм. Базовая расчетная длина расчетного участка в выражении (2) с учетом принятых [12] коэффициентов эффективности ( $\times 10$ ) составляет  $\sim 1030$  мкм. Сопоставление согласно (2) с экспериментальным уровнем прочности на базе  $\sim 10000$  мкм и прочности в 3780 МПа дает ожидаемое максимальное значение прочности однонаправленного «связанного» пучка, которое составит  $\sim 5800$  МПа.

Прочность реального композита одномерного армирования от уровня идеального «связанного» пучка из-за дефектности его структуры и дисперсии свойств армирующих элементов снижается пропорционально ряду уровней коэффициентов реализации [12]

$$[\sigma_{\text{стержня}}] = k_{\sigma} \times k_E \times k_{\Pi} \times k_{V_f} \times k_{\gamma} \times V_f \times \bar{X}, \quad (3)$$

Коэффициенты снижения реализации прочности армирующего наполнителя в композиционном материале:

$k_{\sigma}$  – от дисперсии прочности исходного волокна (реализация механизма разрушения по «слабейшему» звену);

$k_E$  – от дисперсии модуля упругости (результат неоднородности напряжения среди параллельных элементов с различными жесткостями – более жесткий филамент воспринимает большую долю внешней нагрузки);

$k_{\Pi}$  – от уровня открытой пористости (длина поры уменьшает поверхность контакта);

$k_{V_f}$  – от дисперсии радиальных напряжений в результате сближения волокон между собой и возникновения поля внутренних напряжений (для прозрачных матриц экспериментально наблюдается по муаровой картине).

$k_{\gamma}$  – от объема и формы пористости, параметра связанности матрицы (выключение объемов вещества из сопротивления внешней нагрузке и создание дисперсии напряжённого состояния по длине структурного элемента).



Опуская здесь расчеты отдельных коэффициентов из выражения (3), получаем оценку прочности однонаправленного стержня в УУКМ при  $V_f = 0,446$  (упаковка 15000 филаментов в стержне диаметром  $\sim 1,17$  мм) для волокна диаметром 0,0072 мм

$$[\sigma_{\text{стержня}}] = \left( \frac{0,66 \times 0,82 \times 0,721 \times}{\times 0,56 \times 0,446 \times 5800} \right) = 565 \text{ МПа}, \quad (4)$$

Схема размещения стержней армирования в трехмерно армированном композиционном материале приведена на рис. 4.

На схеме рис. 4, полученного рентгеновской томографией, без механического обнажения внутреннего строения композита, индексы X, Y, Z относятся к направлениям армирующих стержней и m – углеродная матрица в той же ячейке. Абсолютный размер диаметра стержня для этого материала  $\sim 1,2$  мм. Метод исследования рентгеновской томографии [18] дает возможности объективно находить распределение дефектов структуры по размерам, а также количественно оценивать размеры дробных фрагментов матрицы в дискретно-матричной структуре УУКМ [1].

Вклад углеродной матрицы в предел прочности при растяжении трансверсально ориентированных стержней может составить дополнительную величину ( $0,8 \times [\sigma_b]$ ), где предел прочности при растяжении конструкционного графита  $[\sigma_b] \sim 12$  МПа.

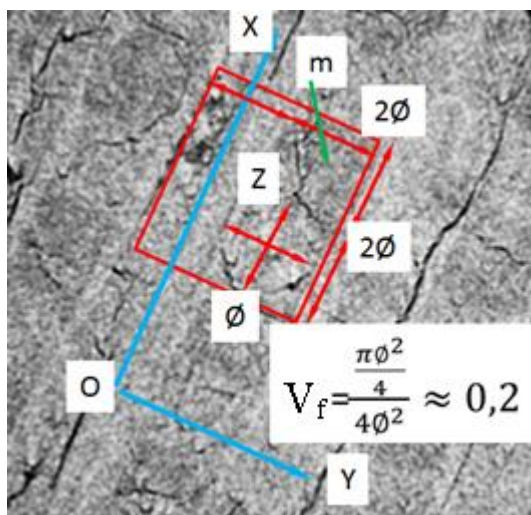


Рис. 4. Структурная ячейка 3D углерод-углеродного композита. X, Y, Z – направления армирования.  $V_f$  – объемное содержание волокна

Fig. 4. Structural cell of 3D carbon-carbon composite. X, Y, Z-direction of the reinforcement.  $V_f$  – volumetric fiber content

Исходя из представленного уровня  $V_f$  в направлениях испытания, например, по Z, ожидаемая прочность композита, без учета прочности

углеродной матрицы, составит 20% от значения из выражения (4), а именно  $\sim 113$  МПа. Вклад углеродной матрицы может составить дополнительную величину в пределах прочности при растяжении конструкционного графита, а именно  $\sim 10$  МПа. В итоге ожидаемый уровень прочности при растяжении по изложенной модели расчета для трехмерно армированного материала  $\sim 123$  МПа. Найденный уровень близок к экспериментам см. рис 2 и данные работы [8], но дает нижнюю оценку, по сравнению с экспериментом.

Вторым способом оценки ожидаемой прочности композита может быть расчет из экспериментального определения прочности углерод-углеродных стержней. Для расчетной оценки прочности композиционного материала из исходных данных по прочности стержней армирования объемной структуры получили экспериментальные данные по уровню прочности углеродных однонаправленных стержней с углеродной матрицей, являющихся армирующими структурными элементами двух и многомерно армированных УУКМ. При этом получены следующие свойства углерод-углеродных стержней армирования: предел прочности при растяжении  $X_{cp} \sim 687$  МПа при стандартном отклонении 52 МПа; модуль упругости  $E_{cp} \sim 176$  ГПа при стандартном отклонении 20,3 ГПа; предельная деформация разрушения 0,25% при стандартном отклонении 0,02%. Найденный уровень прочности стержня при растяжении находится в хорошем соответствии с результатами работы [5].

С учетом соотношений из рис. 4 в направлениях армирования (X, Y, Z) ожидаемая прочность композита, и с учетом добавления прочности углеродной матрицы ( $\sim 10$  МПа), составит  $\sim 147$  МПа. Отметим, что найденный уровень прочности относится к прочности исходного углеродного волокна  $\sim 2700$  МПа. Среднее значение прочности стержня заметно больше найденной выше ожидаемой величины из расчёта по прочности филамента. Базовые выражения (3 и 4) содержат относительно большое число составляющих параметров и поэтому должны иметь существенно большую погрешность.

В направлениях армирования ожидаемый модуль упругости композита в направлении X, без учета других составляющих композита, составит четверть от значения ( $\sim 176$  ГПа), а именно – не менее 53 ГПа. Вклад углеродной матрицы и модуля упругости в поперечном направлении (Y и Z) включён в пределах модуля упругости волокна в

поперечном направлении при растяжении (~23 ГПа) [17], а именно, с учетом схемы на рис. 4  $0,8 \cdot 23 \approx 18$  ГПа. Итоговая сумма хорошо соответствует экспериментальным результатам на рис. 2, зависимость 4.

При растяжении образцов имело место выдергивание стержней (рис. 1, поз. 7). Как показано в выше рассмотренных работах, адгезионное

взаимодействие и дефектность границ раздела оказывают влияние на прочность УУ-композиата. Исходя из экспериментального уровня прочности адгезионного взаимодействия между стержнем и углеродной матрицей, можно в третий раз оценить ожидаемый уровень прочности при растяжении.

Таблица

Величины адгезионной прочности на границе «углерод-углеродный стержень – углеродная матрица»  
Table. Quantities of adhesion strength on the border “carbon-carbon rod -carbon matrix”

№ образца	Нагрузка, соответствующая началу вытягивания жгутов, $P_{\text{мас}}$ , кгс,	Количество жгутов в рабочей части, ед.	Боковая поверхность жгутов, $S$ см <sup>2</sup>	Адгезионная прочность, МПа $\tau_{\text{адгезионная}}$	Длина вытянутого жгута, мм
1	485	13	5,10	9,32	20,6
2	457	13	5,10	8,78	20,6
3	369	11	4,32	8,37	25,3
4	476	13	5,10	9,33	20,6
5	415	12	4,71	8,64	22,5
6	325	11	4,31	7,55	28,5**
Среднее по 6-ти образцам				$8,67 \pm 0,67$	$22,0 \pm 3,2$

Примечания:

\* - данные таблицы получены совместно с Г.Г. Зайцевым, \*\* - аномальный результат

Notes:

\* - the data of the table were obtained jointly with G.G. Zaitsev, \*\* - abnormal result

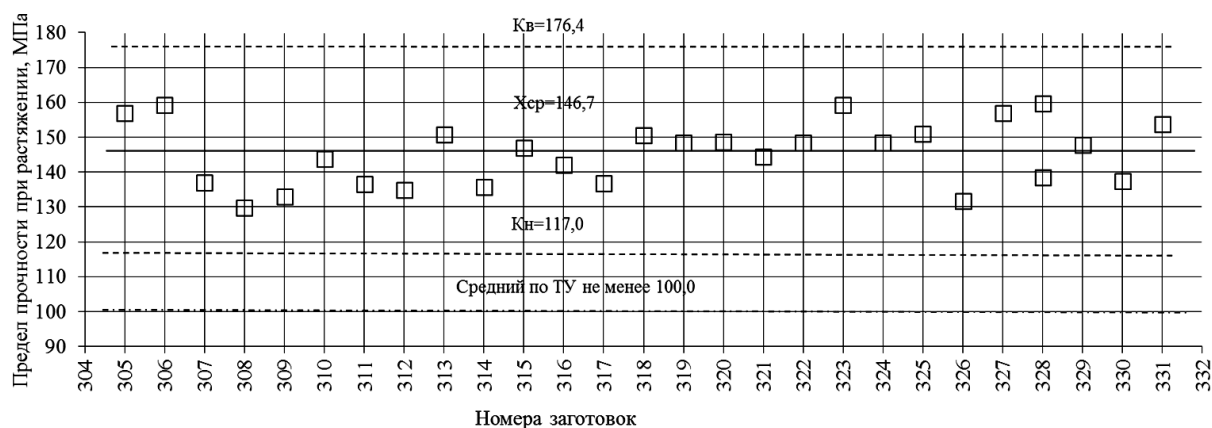


Рис. 5. Статистические данные по реализуемой прочности УУКМ трёхмерного армирования за отдельный период изготовления. В поле рисунка приведены среднее значение за период изготовления, требуемый уровень, указанный в документации, и статистические верхняя и нижняя границы из расчёта  $\pm 3\sigma$

Fig. 5. Statistical data on the realized strength of a three-dimensionally reinforced C/C composite material for a separate manufacturing period. In the figure field, the average value for the period of manufacture is given, the required level indicated in the documentation, and the statistical upper and lower bounds, from the calculation of  $\pm 3\sigma$

Величину адгезионной прочности связи «жгут – углеродная матрица» рассчитывали из учета нагрузки начала вытягивания стержней, боковой поверхности армирующего стержня на длине, равной высоте галтели, и количества стержней, вытянутых из галтели. Найденные величины адгезионной прочности представлены в таблице.

Найденная величина адгезионной прочности –  $8,67 \pm 0,67$  МПа соответствует уровню сдвиговых напряжений на этапе растягивания образца

$\tau_{\text{сдвига}}$  [7]. Расчет прочности стержня армирования композита ( $\sigma_{\text{стержня}}$ ) проводили из равенства касательных и нормальных напряжений для жгута диаметром  $d_{\text{стержня}} \sim 1,2$  мм, рабочей длины образца стержня  $L \sim 22$  мм согласно равенству

$$[\sigma_{\text{стержня}}] \cdot \frac{\pi d_{\text{стержня}}^2}{4} = [\sigma_{\text{адгезионная}}] \times \pi d_{\text{стержня}} L_{\text{раб}} \quad (5)$$

здесь  $L_{\text{рабочая}}$  длина образца Из рис. 3 равна 22 мм.

Получаем реализуемую прочность одно направленного стержня ~ 636 МПа. Как выполнено выше, находим значение ожидаемой прочности композита с учётом прочности углеродной матрицы не менее ~ 137 МПа.

Полученные величины 113...147...137 МПа соответствуют порядку величин из эксперимента (рис. 2). На рис. 5 приведены статистические данные по реализуемой прочности УУКМ трехмерного армирования за отдельный период изготовления продукции.

Как видно из рис. 2 и 5, реальная прочность при растяжении УУКМ в наибольшей степени соответствует расчетной с учетом вклада от адгезионной прочности на границе раздела «армирующий стержень – углеродная матрица» для случая экспериментального определения прочности стержня (второй подход к оценочному расчету).

#### ВЫВОДЫ

Последовательное уплотнение углеродной матрицы методом изостатической карбонизации

#### ЛИТЕРАТУРА

1. **Проценко А.К., Колесников С.А.** Разработка углерод – углеродных технологий и перспективы их развития. Сб. ст. Научно-исследовательскому институту конструкционных материалов на основе графита – 55 лет. М.: Научные технологии. 2015. С. 31-59.
2. **Lalit Manocha** High performance carbon-carbon composites. *Sadhana*. 2003. V. 28. P. 1, 2. P. 349–358.
3. **Костиков В.И., Колесников С.А.** Качественные ступени развития физических свойств углерод-углеродных композитов при формировании углеродной матрицы в поровом объёме углеродной арматуры. *Материаловедение*. 1997. № 1. С. 14 – 20.
4. **Farhana S., Ul-Haqan N., Kuo W-S.** Degradation behavior of 4D carbon/carbon composites under supersonic oxidative air plasma. *Ceram. Internat*. 2013. 39. P. 7135–7142.
5. **Shao H.C., Xia H.Y., Liu G.W., Qiao G.J., Xiao Z.C., Su J.M., Zhang X.H., Li Y.J.** Densification Behavior and Performances of C/C Composites Derived from Various Carbon Matrix Precursors. *J. Mater. Eng. Perform*. 2014. V. 23(1). P. 133.
6. **Антанович А.А., Колесников С.А.** Изостатические технологии при изготовлении углеродных конструкционных материалов. В сб. Перспективные материалы и технологии: монография. Т.1. Под ред. В.В. Клубовича. Витебск: УО «ВГТУ». 2017. 467 с.
7. **Hatta H., Aoi T., Kawachara I., Kogo Y., Shiota I.** Tensile Strength of Carbon-Carbon Composites: I – Effect of C-C Density. *J. Compos. Mater*. 2004. V. 38. N. 19. P. 1667-1684. DOI: 10.1177/0021998304044763.
8. **Sarkara S., Kumarib S., Sekarana V.G., Mitrac R.** Strength and fracture behavior of two-, three- and four-dimensionally reinforced carbon/carbon composites. *Mater. Sci. Eng. A*. 2010. 527. P. 1835–1843.

сопровождается качественными изменениями структуры, приводящими к скачкообразным изменениям физико-механических и теплофизических свойств. При плотности ~ 1,8 г/см<sup>3</sup> достигается полная реализация модуля упругости, и композит может быть применен в качестве конструкционного материала, а при плотности ~ 1,93... 2,0 г/см<sup>3</sup> достигается возможность расчетного прогнозирования прочности при растяжении.

Анализ структурных факторов, снижающих прочность промышленного композиционного материала от расчетного уровня прочности идеального связанного пучка с учетом коэффициента связности углеродного вещества, дает рабочую оценку этого параметра, удовлетворительно (в пределах ± одно стандартное отклонение) совпадающую с экспериментальными значениями.

*Статья издана при финансовой поддержке РФФИ, проект № 18-03-20012.*

#### REFERENCES

1. **Protsenko A.K., Kolesnikov S.A.** Carbon-carbon technology development and their development prospects. Collection of articles: The research institute of constructional materials based on graphite is 55 years old. M.: Nauchnye Tekhnologii. 2015. P. 31-59 (in Russian).
2. **Lalit Manocha** High performance carbon-carbon composites. *Sadhana*. 2003. V. 28. P. 1, 2. P. 349–358.
3. **Kostikov V.I., Kolesnikov S.A.** Quality stages of development of physical properties of carbon-carbon composites when the carbon matrix formation in pore volume of carbon armature. *Materialovedenie*. 1997. N 1. P. 14-20 (in Russian).
4. **Farhana S., Ul-Haqan N., Kuo W-S.** Degradation behavior of 4D carbon/carbon composites under supersonic oxidative air plasma. *Ceram. Internat*. 2013. 39. P. 7135–7142.
5. **Shao H.C., Xia H.Y., Liu G.W., Qiao G.J., Xiao Z.C., Su J.M., Zhang X.H., Li Y.J.** Densification Behavior and Performances of C/C Composites Derived from Various Carbon Matrix Precursors. *J. Mater. Eng. Perform*. 2014. V. 23(1). P. 133.
6. **Antanovich A.A., Kolesnikov S.A.** Isostatic technologies in carbon structural materials manufacturing. In digest promising materials and technologies: monograph. V.1. Ed. by V.V. Klubovich. Vitebsk: UO «VSTU». 2017. 467 p. (in Russian).
7. **Hatta H., Aoi T., Kawachara I., Kogo Y., Shiota I.** Tensile Strength of Carbon-Carbon Composites: I – Effect of C-C Density. *J. Compos. Mater*. 2004. V. 38. N. 19. P. 1667-1684. DOI: 10.1177/0021998304044763.
8. **Sarkara S., Kumarib S., Sekarana V.G., Mitrac R.** Strength and fracture behavior of two-, three- and four-dimensionally reinforced carbon/carbon composites. *Mater. Sci. Eng. A*. 2010. 527. P. 1835–1843.
9. **Hatta H., Goto K., Aok T.** Strengths of C/C composites under tensile, shear, and compressive loading: Role of interfacial shear strength. *Compos. Sci. Technol*. 2005. 65. P. 2550–2562.

9. **Hatta H., Goto K., Aok T.** Strengths of C/C composites under tensile, shear, and compressive loading: Role of interfacial shear strength. *Compos. Sci. Technol.* 2005. 65. P. 2550–2562.
10. **Shigang A., Rujie H., Yongmao P.** Numerical Study on the Thermal Conductivity of 3D Woven C/C Composites at High Temperature. *Appl. Compos. Mater.* 2015. 22(6). P. 823–835. DOI: 10.1007/s10443-015-9438-3.
11. **Кремер Н.Ш.** Теория вероятностей и математическая статистика. М.: ЮНИТИ-ДАНА. 2001. 543 с.
12. **Гуняев Г.М.** Структура и свойства полимерных композиционных волокнистых композитов. М.: Химия. 1981. 232 с.
13. **Холистер Г.С., Томас К.** Материалы, упрочнённые волокнами. 1969. М.: «Металлургия». 152 с.
14. **Виргилев Ю.С.** Радиационное изменение прочностных свойств конструкционного графита. *Атомная энергия.* 1971. Т. 36. Вып. 6. С. 479–490.
15. **Xia L., Huang B., Zhang F., Liu Z., Chen T.** Effect of heat treatment on cracking and strength of carbon/carbon composites with smooth laminar pyrocarbon matrix. *Materials and Design.* 2016. 107. P. 33–40.
16. **Tsukrov I., Drach B., Gross T.S.** Effective stiffness and thermal expansion coefficients of unidirectional composites with fibers surrounded by cylindrically orthotropic matrix layers. *Internat. J. Eng. Sci.* 2012. 58. P. 129–143. DOI: 10.1016/j.ijengsci.2012.03.032.
17. **Sharma R., Bhagat A.R., Mahajan P.** Finite Element Analysis for Mechanical Characterization of 4D Inplane Carbon/Carbon Composite with Imperfect Microstructure. *Lat. Am. J. Solid. Struct.* 2014. 11. P. 170 – 184.
18. **Sharma R., Deshpande V.V., Bhagat A.R., Mahajan P., Mittal R.K.** X-ray tomographical observations of cracks and voids in 3D carbon/carbon composites. *Carbon.* 2013. V. 60. P. 335 – 345.
10. **Shigang A., Rujie H., Yongmao P.** Numerical Study on the Thermal Conductivity of 3D Woven C/C Composites at High Temperature. *Appl. Compos. Mater.* 2015. 22(6). P. 823–835. DOI: 10.1007/s10443-015-9438-3.
11. **Kremer N.Sh.** Probability theory and mathematical statistics. M.: UNITY-DANA. 2001. 543 p. (in Russian).
12. **Gunyaev G.M.** Structure and properties of polymer composite fibrous composites. M.: Khimiya. 1981. 232 p. (in Russian).
13. **Holister S.C. Tomas K.** Fiber reinforced materials. 1969. M.: Metallurgiya. 152 p. (in Russian).
14. **Virgiliev Yu.S.** Radiation change in strength properties of structural graphite. *Atom. Energiya.* 1971. V. 36. N 6. P. 479–490 (in Russian).
15. **Xia L., Huang B., Zhang F., Liu Z., Chen T.** Effect of heat treatment on cracking and strength of carbon/carbon composites with smooth laminar pyrocarbon matrix. *Materials and Design.* 2016. 107. P. 33–40.
16. **Tsukrov I., Drach B., Gross T.S.** Effective stiffness and thermal expansion coefficients of unidirectional composites with fibers surrounded by cylindrically orthotropic matrix layers. *Internat. J. Eng. Sci.* 2012. 58. P. 129–143. DOI: 10.1016/j.ijengsci.2012.03.032.
17. **Sharma R., Bhagat A.R., Mahajan P.** Finite Element Analysis for Mechanical Characterization of 4D Inplane Carbon/Carbon Composite with Imperfect Microstructure. *Lat. Am. J. Solid. Struct.* 2014. 11. P. 170 – 184.
18. **Sharma R., Deshpande V.V., Bhagat A.R., Mahajan P., Mittal R.K.** X-ray tomographical observations of cracks and voids in 3D carbon/carbon composites. *Carbon.* 2013. V. 60. P. 335 – 345.

Поступила в редакцию 15.06.2018

Принята к опубликованию 10.10.2018

Received 15.06.2018

Accepted 10.10.2018