

УДК 678.747.2

Г.М. Гуняев, М.Я. Гофин

## УГЛЕРОД-УГЛЕРОДНЫЕ КОМПОЗИЦИОННЫЕ МАТЕРИАЛЫ

*Углерод-углеродные композиционные материалы – это новый класс конструкционных материалов, предназначенных для создания теплонагруженных деталей планера воздушно-космических и гиперзвуковых самолетов, газотурбинных двигателей, деталей сопловых блоков ракет, тормозов самолетов, оснастки для металлургической промышленности и др. Они обладают уникальной способностью сохранять высокую прочность и жесткость при температурах до 2500°C, а нанесение систем барьерных и антиокислительных покрытий обеспечивает работоспособность таких композитов и в окислительной среде.*

**Ключевые слова:** углерод-углеродные композиционные материалы, Гравимол, Гравимол-В, жаропрочные материалы, теплонагруженные детали, антиокислительные покрытия, термоокислительная стойкость, барьерные покрытия, жаростойкие конструкции, жидкофазное боросилицирование, теплозащита, высокопрочные углеродные наполнители, карбонизованная матрица, молниестойкость.

*Carbon-carbon composite materials are a new class of structural materials intended for creation of thermally loaded airframe components of earth-to-orbit vehicles and hypersonic aircraft, gas turbine engines, nozzle parts of missiles, aircraft brakes, metallurgy-purposed tooling, etc. They have a unique ability to retain high strength and stiffness at temperatures up to 2500°C, and application of anti-oxidation and barrier coating systems provide their operability in oxidizing agents.*

**Key words:** carbon-carbon composites, Gravimol, Gravimol-V, heat-resistant materials, thermally loaded components, anti-oxidation coatings, thermal-oxidation resistance, barrier coatings, heat-resistant structures, liquid-phase boron-siliconizing, thermal protection, high-strength carbon fillers, carbonized matrix, lightning stroke resistance.

Углерод-углеродные материалы представляют собой армированные углеродными волокнами графитоподобные структуры. Обычно их получают в результате последовательно проводимых процессов: изготовление деталей из углепластика, карбонизация детали в инертной среде при 900–1000°C, уплотнение структуры пироуглеродом или пеком с последующей карбонизацией, затем – высокотемпературная обработка или графитация при температурах до 2100–2400°C и последующее нанесение системы защитных покрытий.

В зависимости от свойств компонентов, пористости, структуры армирования, степени уплотнения и системы противоокислительной защиты физико-механические характеристики и рабочие температуры углерод-углеродных материалов могут изменяться в широком диапазоне. Так, прочность при изгибе в зависимости от свойств прекурсоров может колебаться от 100–120 МПа – для материалов с карбидокремниевой матрицей на основе углеродных волокон из вискозы, до 800–1000 МПа – для однонаправленных материалов на основе ПАН-волокон с системой поверхностной защиты углерод-углерода. Благодаря низкой плотности (1,5–2,0 г/см<sup>3</sup>) углерод-углеродные материалы имеют существенные преимущества по удельной прочности в сравнении с другими жаропрочными материалами [1].

В инертной среде или в вакууме углерод-углеродные материалы сохраняют работоспособность до 2500–2800°C, однако в окислительной среде уже при температуре выше 400°C начинает-

ся интенсивное окисление углерода. Поэтому одной из основных задач, определяющих работоспособность конструкций при высоких температурах, является разработка систем защитных антиокислительных керамических покрытий [2]. Для защиты углерод-углеродных материалов при температурах до 1500–1650°C используются методы объемной защиты углеродной матрицы. Это достигается за счет образования карбида кремния при жидкофазном силицировании, нанесения поверхностных слоев дисилицида молибдена, оксидов, фосфатных связей и др.

Повышение уровня рабочих температур требует использования в барьерных слоях карбидов циркония или гафния, а для защитного слоя – оксидной или боридной керамики на основе циркония, тантала, гафния.

Создание корабля «Буран» потребовало разработки принципиально новых углерод-углеродных материалов для изготовления наиболее теплонагруженных деталей планера – носового обтекателя и передних кромок крыла. Эти крупногабаритные детали испытывают комплексное воздействие температур от -130 до +1650°C (рис. 1) в результате аэродинамического нагрева в сочетании с механическими, вибрационными и акустическими нагрузками. Особые требования связаны со стойкостью к окислению материала в условиях многоразового использования и необходимостью обеспечения исключительно высокой степени надежности работы конструкций [3, 4].

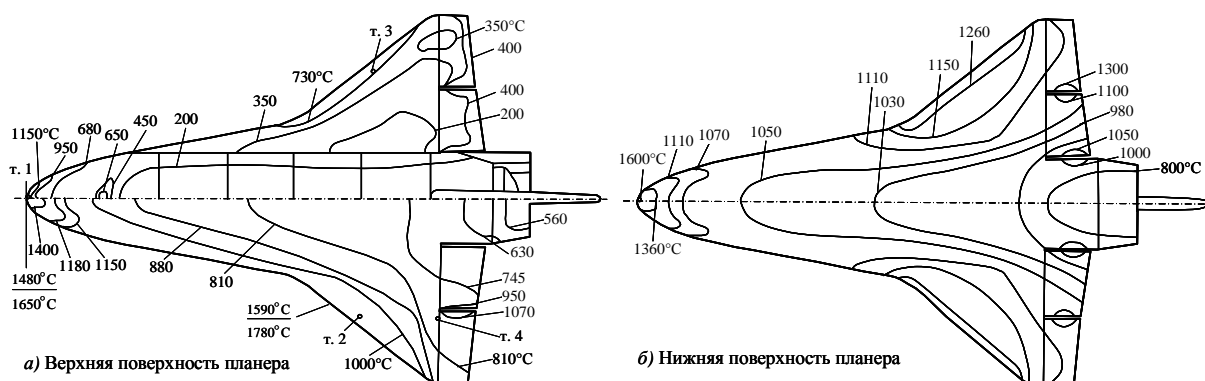


Рис. 1. Схема распределения температуры по поверхности планера ВКС «Буран» на орбитальном участке полета

Для «Бурана» были разработаны специальные углерод-углеродные материалы и антиокислительные покрытия, отвечающие требованиям технического задания по механическим характеристикам, температурам и ресурсу эксплуатации таких деталей, как носовой кок и передние кромки крыла.

Углерод-углеродным материалам для ВКС «Буран» были присвоены марки Гравимол и Гравимол-В (по начальным буквам головных предприятий, участвовавших в их создании, – НИИГрафит, ВИАМ, «Молния», ВНИИВПроект). На ВИАМ в большей степени были возложены задачи по выбору полимерной матрицы, тканых углеродных наполнителей, разработке технологии изготовления углепластиковых заготовок, изучению свойств и паспортизации материалов, разработке методов неразрушающего контроля. Углепластиковые заготовки деталей из материалов Гравимол и Гравимол-В изготавливали на основе углеродных тканей и фенольных связующих, что обеспечивало возможность формования крупногабаритных деталей сложной конфигурации.

После карбонизации и уплотнения пористой структуры детали подвергали жидкофазному силицированию, при котором углеродная матрица превращалась в карбидкремниевую, что обеспечивало ее термоокислительную стойкость на воздухе при высоких температурах. Для повышения надежности и стойкости материала на поверхность наносили дополнительный слой стеклосилицидного покрытия. Прочность материала Гравимол при 1650°C по сравнению с прочностью при комнатной температуре увеличивается на 15–30%, что характерно для углерод-углеродных материалов.

Анализ изменения прочности материалов Гравимол при циклическом термостарении +20→+1650→+20→-130°C показывает, что снижение прочности после 100 циклов не превышает 12–15%. Это позволяет сохранить высокую надежность при многократном использовании изделия из Гравимола в конструкции ВКС.

Для изготовления носового кока используется материал Гравимол, а для изготовления секций носка крыла – Гравимол-В. Применение двух ма-

рок материалов объясняется тем, что углеродная ткань марки ТНУ-4, являющаяся наполнителем углерод-углеродного материала Гравимол-В, оказалась не технологичной для выкладки оболочек двойкой кривизны. Она плохо выкладывалась по поверхности носового кока, и требовались многочисленные разрезы для обеспечения заданных аэродинамических обводов. По этой причине ухудшались характеристики углеродного материала и возрастала масса конструкции. В этой связи было принято решение об использовании материала Гравимол-В только в секциях носка крыла [5].

Участие ВИАМ в создании карбонизованных углепластиков на основе высокомолекулярных волокон (материал КУП-ВМ) для тормозных дисков авиационных колес (материалы серии Термар) заключалось, в первую очередь, в оценке свойств материалов с учетом технических требований предприятий отрасли. Применение углерод-углеродных материалов типа Термар в тормозных системах обеспечивает снижение массы деталей на 30–50% (что составляет, например, для тяжелых самолетов 500–600 кг), увеличение ресурса – благодаря более низкой величине износа – в 2–3 раза, что позволяет существенно сократить длину тормозного пути при посадке тяжелых самолетов.

В первом орбитальном полете ВКС «Буран» углерод-углеродные материалы Гравимол и Гравимол-В в полной мере обеспечили работоспособность конструкций, а осмотр после полета позволил сделать вывод, что все детали из него могут быть использованы для последующих полетов.

### Жаростойкие конструкции ВКС «Буран»

Принципиальные конструкторско-технологические решения, принятые на этапе проектирования орбитального корабля «Буран» и нашедшие свое воплощение в проектной документации, легли в основу разработки и выпуска рабочих чертежей элементов конструкции планера и заводских технологий их изготовления. При этом в ходе детальной проработки конкретных конструкций было найдено много новых нетрадиционных решений, выполненных на уровне изобретений и защищенных соответствующими правовыми документами.

Исходя из требований минимизации массы конструкции планера и многоразовости его использования, в нем были применены металлические сплавы с низкой плотностью: алюминиевые и титановые, а для отдельных агрегатов были разработаны гибридные конструкции. В них наряду с металлическими материалами были использованы армированные пластмассы. Наружные поверхности силовой части планера были выполнены в основном из алюминиевых сплавов, гибридных композитов и высокопрочных углепластиков. Для их защиты от температурных нагрузок и других внешних воздействий были разработаны теплозащитные конструкции, покрывающие все внешние поверхности орбитального корабля [6].

### Носовой кок

Носовой кок фюзеляжа представляет собой тонкостенную скошенную полусферическую оболочку радиусом 0,83 м, переходящую в криволинейную – по форме соответствующей поверхности носовой части фюзеляжа орбитального корабля.

Поскольку на атмосферном участке спуска с орбиты температура носового кока может составлять 1400–1600°C (см. рис. 1), то для его изготовления применен углерод-углеродный композиционный материал, обладающий достаточной прочностью. При этом следует отметить, что концепция применения определенной марки углерод-углеродного материала и конструкция теплозащитного носового кока сложились не сразу. До 1978 года прогнозировалось использование материала марки КУП-ВМ, который обладает характеристиками, удовлетворяющими всем требованиям для конструкций подобного назначения. Однако последующие технологические исследования показали, что при существовавших в то время технологических возможностях носовой кок в целом изготовить невозможно, а вопросы качественного соединения его отдельных фрагментов оказались весьма проблематичными [7, 8]. В результате пришлось отказаться от использования этого материала и разрабатывать новый, получивший впоследствии название Гравимол.

Носовой кок (рис. 2), изготовленный из углерод-углеродного материала Гравимол, имеет слоистую структуру, которая состоит из слоев углеродной ткани марки ТКК-2 (3 – на рис. 2), связанных углеродной матрицей ЛБС-1. Наружные поверхности конструкции покрыты слоем материала марки ЭВЧ-2 (4 – на рис. 2), который повышает жаростойкость основного материала и обеспечивает заданную величину уноса на уровне  $10^{-5}$  кг/(м<sup>2</sup>·с).

При разработке технической документации по установке носового кока на носовой части фюзеляжа орбитального самолета «Буран» были приняты во внимание следующие обстоятельства:

- высокая хрупкость материала Гравимол и высокие разрушающие напряжения ( $\sigma_b=30-50$  МПа,  $\tau_b=15-20$  МПа);

- низкий температурный коэффициент расширения при высоких температурах и, как следствие, небольшие температурные деформации, которые должны быть согласованы с деформациями металлической конструкции фюзеляжа, температура которого значительно ниже температуры обтекателя;

- достаточно высокий коэффициент теплопроводности, что приводит к необходимости защиты металлической конструкции фюзеляжа, находящейся под носовым коком, теплоизоляцией от переноса тепла излучением.

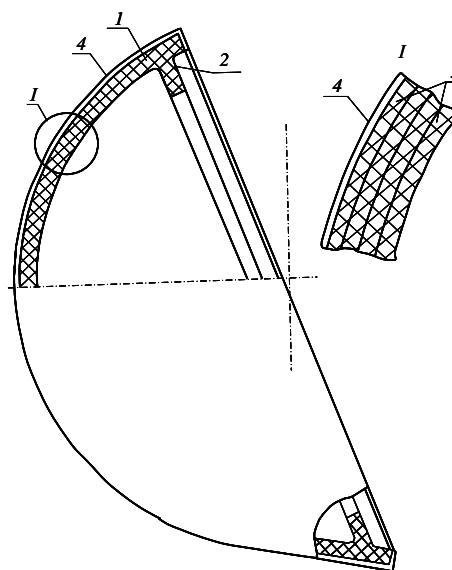


Рис. 2. Носовой кок и его конструктивно-технологическая схема:

1 – силовая оболочка; 2 – ребро; 3 – слои углеродной ткани; 4 – защитное покрытие

Рассматривая конструкцию кока и технологию его изготовления с позиций сегодняшнего состояния материаловедения и технологии, можно отметить, по крайней мере, два недостатка. Во-первых, его конструкция перетяжелена – к настоящему времени разработаны углерод-углеродные материалы, имеющие существенно более высокие механические характеристики и позволяющие выполнить аналогичную конструкцию меньшей массы. Во-вторых, технологический цикл изготовления носового кока длился около шести месяцев, а при сегодняшнем уровне технологии на это понадобилось бы не более 3–3,5 мес [7, 8].

Сравнивая конструкции носовых коков «Бурана» и «Спейс Шаттла», можно отметить более рациональное конструкторско-технологическое решение первого. Оно заключается в том, что плоскость крепления носового кока орбитального корабля «Спейс Шаттл» перпендикулярна строительной горизонтали фюзеляжа. Таким образом, кок своей верхней частью не только «захватывает» высокотемпературную зону нагрева носовой части фюзеляжа, но и расположен в

зоне умеренных температур (до 450°C). С учетом достаточно высокого коэффициента теплопроводности углерод-углеродного материала верхняя носовая часть фюзеляжа оказывается «перегретой», что требует установки дополнительной теплозащиты. Кроме того, утяжеляется и усложняется конструкция самого кока, так как плотность углерод-углеродного материала (1,6 г/см<sup>3</sup>) значительно выше плотности материала теплозащитного покрытия (0,144 г/см<sup>3</sup>).

Носовой кок корабля «Буран» имеет скошенную (по отношению к строительной горизонтали фюзеляжа) стыковочную плоскость и его геометрические размеры позволяют защищать только наиболее «горячие» участки носовой части фюзеляжа, где температура близка или превышает 1250°C. По этой причине он выполнен более простым и имеет меньшую массу.

Для обеспечения доступа внутрь кока, в передней части фюзеляжа выполнен люк. Он используется для монтажа обтекателя и проведения регламентных работ на всех этапах эксплуатации космического корабля «Буран».

Носовой обтекатель космического корабля «Спейс Шаттл» изготовлен из углерод-углеродного материала, разработанного фирмой «Линг Темко Воут» (США). Радиус его сферической части равен 0,685 м, а радиус торца конической части 0,75 м. Оболочка имеет переменную толщину и набирается из слоев углеродной ткани (количество слоев от 19 до 38) с толщиной слоя 0,33 мм.

#### **Передние кромки крыльев**

Другими «горячими точками» планера космического корабля «Буран» являются передние кромки крыльев, где температура может достигать 1590–1780°C. Как и в случае носового кока, на этих участках конструкции был применен углерод-углеродный материал, но другой марки – Гравимол-В. Его отличие от материала Гравимол состоит в том, что в качестве наполнителя в нем используется углеродная ткань марки ТНУ-4 с фенолформальдегидным связующим ФН.

Конструктивно передние кромки крыла состоят из набора отдельных секций подковообразной формы. На внутренней поверхности каждой секции выполнены два ребра жесткости с отверстиями, с помощью которых осуществляется ее закрепление на силовой конструкции крыла. На прямолинейных участках крыла секции передних кромок имеют одинарную кривизну, на криволинейных участках – двоякую. На рис. 3 изображена схема секции одинарной кривизны.

При общей внешней схожести конструкции крыльев орбитального самолета «Буран» и «Спейс Шаттл» они имеют массу существенных отличий. Например, особенность передней кромки крыла «Бурана» заключается в последовательной схеме установки секций, что повышает ее надежность,

уменьшает число углерод-углеродных элементов, существенно упрощает монтаж и демонтаж секций. Как и у носового обтекателя, все внешние поверхности секций передней кромки крыла покрыты жаро- и эрозионноустойчивым покрытием марки ЭВЧ-2, предотвращающим унос материала на атмосферном участке полета.

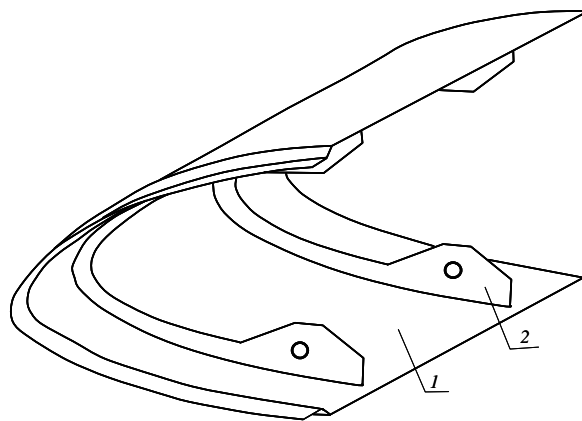


Рис. 3. Схема типовой конструкции секции передней кромки крыла:

1 – оболочка; 2 – ребро

Успешный полет космического корабля «Буран» подтвердил эффективность конструкторско-технологических решений, заложенных, в частности, в принципы построения конструкции передних кромок крыльев.

Кромка крыла состоит из 12 секций, устанавливаемых последовательно, начиная с хвостовой (№12), с перекрытием 30 мм, расположенным по потоку.

В пазах перекрытий и по периметру контакта секций с теплозащитой верхней и нижней поверхностей крыла устанавливаются термоуплотняющие жгуты (рис. 4 – см. 7) типа ШТКк-15, которые крепятся высокотемпературным клеем типа ВК-54М.

На передней стенке крыла на стеклотекстолитовых теплоизолирующих прокладках устанавливаются ответные кронштейны из жаростойкой стали типа ЖСБУ с основными характеристиками:

- рабочая температура – до 1150°C;
- модуль упругости – 1,5 ГПа.

Основная особенность предлагаемой конструкции состоит в том, что обращенные к задней кромке крыла и удаленные от сборщика кронштейны (рис. 4 – см. 5) содержат направляющие опорные штифты, воспринимающие нагрузки только в направлениях, перпендикулярных их продольной оси. Вдоль же их оси обеспечивается свобода перемещений, в том числе и в результате температурной деформации. Обращенная к сборщику пара кронштейнов крепится жестко к ответным кронштейнам крыла и воспринимает нагрузки по всем направлениям.

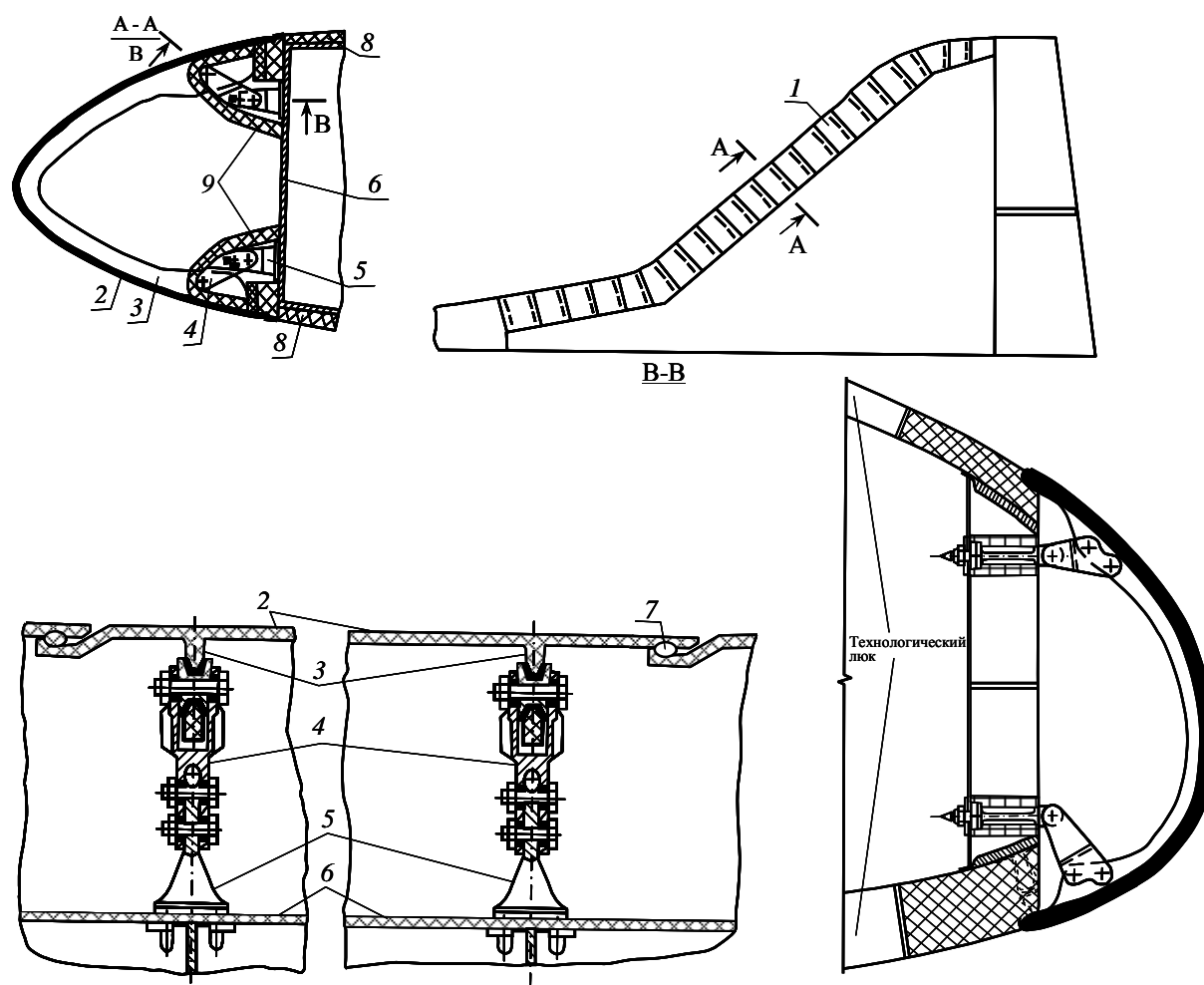


Рис. 4. Схема установки и закрепления передней кромки крыла космического корабля «Буран»:  
 1 – секция передней кромки крыла; 2 – оболочка; 3 – ребро жесткости; 4 – тяга; 5 – кронштейн; 6 – стенка крыла; 7 – термическое уплотнение ШТКк; 8 – внешняя плиточная теплозащитная конструкция крыла; 9 – теплозащитный кожух

Сборка носка заключается в последовательном наведении одной секции на другую (начиная с одиннадцатой и кончая второй) по направляющим штифтам дальних опор и в установке болтового крепежа на ближней паре опор.

В результате проектных разработок была получена весовая сводка конструкции носовой части крыла с последовательной установкой секций:

- масса секций 60 кг;
- кронштейны носка 14,4 кг;
- кронштейны лонжерона 19,2 кг;
- прокладки 3,5 кг;
- крепеж 4,475 кг (жаропрочный);
- крепеж лонжерона 4,244 кг.

Итого: масса элементов конструкций на одну консоль крыла составляет 105,819 кг.

#### Жаропрочные материалы углерод-углерод

##### *Основные требования технического задания на разработку углерод-углеродных материалов, работающих в конструкциях ВКС «Буран»*

В соответствии с ТЗ должен быть создан углерод-углеродный материал с противоокислительной защитой от воздействия высоких температур гиперзвуковых газовых потоков для обеспечения многократного использования носового кока и кромки крыльев изделия ВКС «Буран».

Диапазон рабочих температур от  $-130$  до  $+1650^{\circ}\text{C}$ . Время воздействия максимальных температур 20 мин за один цикл эксплуатации. Согласно техническому заданию материал должен представлять композицию, состоящую из углеродного наполнителя (ткани многослойной или объемной прошивки), кокса связующего и пиро-

углерода, полученного из газовой фазы за счет разложения углеводородов, и противоокислительной защиты. Плотность материала с покрытием: 1,7–2,0 г/см<sup>3</sup>.

*Требуемые теплофизические свойства*

Температура, °С	20	1650
$c^*$ , Вт/(м·К) (не более)	47,56	23,2

\* В направлении, перпендикулярном плоскости ткани.

Температура, °С	20–1000
ТКЛР: $\alpha \cdot 10^6$ , К <sup>-1</sup>	1,3–2

\* В продольном направлении.

Температура, °С	1650
Коэффициент черноты $\epsilon^*$	$\geq 8$

\* Материал без покрытия.

*Требуемые механические свойства материала*

Температура испытания, °С	$\sigma_b$	$\sigma_{b,ск}$	$\sigma_{b,изг}$	$E$ , ГПа	$\sigma_{-1}^*$ , МПа, на базе $N=10^7$ цикл
	МПа				
20	3,5–4	90	100	16	30

\* Испытания при изгибе.

Теплофизические и прочностные свойства материала в рабочем диапазоне температур уточняются при проведении испытаний.

Толщина материала 6–12 мм (максимум 30). В интервале толщин 20–30 мм допускается снижение предела прочности до 50%.

Материал должен быть устойчив в условиях космоса: к излучению естественных радиационных поясов Земли, интегральному солнечному излучению, излучению искусственных радиационных поясов Земли, вакууму.

Материал должен быть устойчив к воздействию плесневых грибов, микроорганизмов, грызунов, быть пожаро-взрывобезопасным, стойким к воздействию влаги морской воды, топлив, масел, к воздействию ядерного взрыва и не подвергаться коррозии.

Должны быть разработаны методы защиты от коррозии деталей, контактирующих с углерод-углеродным материалом.

Массовый унос материалов с внешней поверхности за весь ресурс не должен превышать 2–3% в воздушной плазме с полностью атомизированным кислородом и до 45% атомизированным азотом при температуре 1650°С.

Способы неразрушающего контроля материала должны обеспечивать возможность контроля внутренних и поверхностных дефектов, толщины и сплошности покрытия [9].

При разработке материала углерод-углерод устанавливали следующие этапы.

1. Разработка объемно-упрочненных наполнителей и прошивной нити (ВНИИВпроект).

2. Выбор состава и разработка технологии изготовления деталей из углепластиков (ВИАМ).

3. Разработка технологии боросилицирования и создания противоокислительной защиты (НИИГрафит).

4. Испытание материала в объеме паспорта (ВИАМ).

5. Составление программы испытания образцов материала и макетов «Бор-4» и секции носка крыла (ВИАМ, НПО «Молния», НИИГрафит).

6. Изготовление и испытания материала модели «Бор-4» и секции кромки крыла (ВИАМ, НПО «Молния», НИИГрафит).

7. Технологические рекомендации по изготовлению, контролю и исследованию основных свойств материалов (ВИАМ, НИИГрафит).

8. Изготовление и поставка деталей по чертежам и техническим условиям, разработанным НПО «Молния» и согласованным с ВИАМ, НИИГрафит, НИАТ, НПО «Союзуглерод».

**Состав и свойства углерод-углеродных композитов**

Углеродная матрица образуется в результате пиролиза полимерного связующего углепластика при температурах около 900°С в инертной атмосфере. В результате такой обработки полимерное связующее превращается в твердый кокс, резко возрастает пористость углепластика, развиваются микро- и макродефекты, особенно на границе раздела волокно–матрица и т. д., что в конечном итоге приводит к существенному снижению прочностных свойств.

Для заполнения пор в пиролизованном углепластике используется уплотнение пироуглеродом, осаждаемым из газовой фазы за счет расщепления метана, или многократная пропитка с последующей карбонизацией углеродсодержащими веществами (полимерными связующими, пеками, спиртами и т. п.), или комбинация уплотнением пироуглеродом и углеродсодержащими веществами. Таким образом, углеродная матрица – это науглероженная фаза, отличающаяся повышенной жаростойкостью и обеспечивающая работоспособность материала [10].

Другая составляющая материалов углерод-углерод – углеродный наполнитель. В зависимости от типа используемого наполнителя прочностные характеристики углерод-углеродных материалов варьируются в широких пределах [11].

Применение материала КУП-ВМ (на основе высокопрочных высокомолекулярных жгутов ВМН-4), обладающего  $\sigma_{b,изг} \approx 500$  МПа,  $\sigma_b \approx 300$  МПа, а также использование наполнителей трехмерной структуры типа 3Д (появились структуры 4Д, 7Д и др.) позволило получить углерод-углеродный материал с теплозащитными характеристиками на уровне свойств графитов.

Для материалов с углеродной матрицей, основу которой составляет твердый остаток полимерного связующего, применяются фенолформальдегидные, полиимидные, кремнийорганические по-

лимеры и их модификации. Накопленный опыт работы позволяет утверждать, что свойства материалов углерод-углерод (механические, теплофизические, окислительная стойкость и т. п.) в значительной степени зависят от химической и физической структуры твердого остатка полимерного связующего [12].

Однако в условиях окислительного воздействия работоспособность материалов углерод-углерод, так же как и графитов, ограничена температурой 500–700°C вследствие окисления как углеродного наполнителя, так и углеродной матрицы, а повысить окислительную стойкость материалов можно за счет создания противоокислительной защиты, например жаростойких покрытий.

Таким образом, природа, многостадийная технология, выбираемая в зависимости от эксплуатационных требований, позволяют получить материалы с широким диапазоном различных характеристик в зависимости от используемых углеродных матриц и наполнителей, способов создания противоокислительной защиты.

#### Наполнители для материала углерод-углерод

Объектами исследований являлись ткани марок УУТ-2/4, УВМ-10 и УВМ-4 с температурой обработки ~900°C и содержанием углерода 93–98%; ВГ-4, ВГМ-4, ВГМ-10, ВГМ-4/4 (ткань ВГМ-4 в 4 слоя, прошитая иглопробивным способом) с температурой обработки ~2200°C и содержанием углерода 97–98%; ткани с покрытием SiC: ТКК-2 и ТКК-5. Необходимость использования прошитых тканей вызвана тем, что отечественное оборудование (к моменту проведения исследований) позволяло изготавливать многослойные ткани толщиной не более 2 мм, в то время как иглопробивным способом представлялась возможность получения наполнителей больших толщин [13].

Характеристики тканей, их химический состав и термоокислительная стойкость приведены в табл. 1. Результаты исследований показали (см. табл. 1), что наиболее высокие показатели предела прочности при растяжении имеют волокна «Урал», а наибольшее содержание углерода – в волокнах тканей ВГМ-4 и «Урал» (табл. 2).

Результаты исследований стойкости к окислению тканей позволяют сделать вывод, что образцы тканей начинают окисляться при нагревании в воздушной среде при температуре выше 400°C, при этом максимальная скорость процесса окисления наблюдается при 740–770°C. При температуре 1000°C образцы ткани ВГМ-4 теряют в массе ~47%, ткани «Урал» ~50%, т. е. их стойкость к термическому окислению практически одинакова.

В табл. 3 приведены результаты изучения термоокислительной стойкости тканей с покрытием SiC из газовой фазы при 1400–1600°C. Привес SiC составил:

ТКК-5 .....	1,35%,
ВГМ-4 .....	1,96%,
ВГ-4 .....	2,75%.

Необходимо отметить неравномерность распределения SiC по ширине полотен тканей и по их толщине. Осаждение покрытия снизило прочностные свойства волокон тканей (например, для ВГМ-4 с покрытием  $\sigma_b=720$  МПа по сравнению с исходной прочностью волокон: 840 МПа). Тем не менее покрытие SiC увеличивает термоокислительную стойкость тканей, что было учтено при разработке углерод-углеродного жаростойкого материала.

Результаты исследований свойств углепластиков на основе рассматриваемых тканей и полимерных связующих фенолформальдегидного типа БСЛ и ФН и свойств материала углерод-углерод свидетельствуют (табл. 4), что углеродные наполнители с температурой обработки ~900°C практически не пригодны для использования вследствие их разупрочнения и возможной деформации при изготовлении изделий. Следует отметить, что достаточно высокие значения прочностных свойств у углерод-углеродных материалов на основе графитированных тканей, в том числе прошивных типа ВГМ, позволяли рекомендовать их для применения, однако изготовление деталей сложной конфигурации из прошивных тканей ввиду их недостаточной формообразующей способности возможно только стыковой заготовок, что неизбежно повлечет за собой ослабление материала в месте стыка.

Таким образом, исходя из данных по термоокислительной стойкости тканей, прочностным характеристикам материала на стадии углерод-углерод с учетом технологии изготовления углепластиковых заготовок и наличия серийного изготовления углеродных наполнителей, решением совещания предприятий были выбраны ткань ТКК-2 и ткань из нити «Урал». В конечном итоге последнее направление работ вылилось в организацию производства ткани, получившей название ТНУ-4. Ткань ТНУ-4 и прошивочная нить «Урал» НШ-24 выпускаются опытным заводом ВНИИВпроект.

#### Связующие для материала углерод-углерод

При разработке углерод-углеродных материалов важным вопросом является выбор полимерного связующего, так как природа и структура полимера – основные факторы, определяющие фактически все свойства материала углерод-углерод.

Работами, проведенными в ВИАМ, было показано, что критериями выбора полимерных связующих для углерод-углеродных материалов, помимо технологичности, доступности сырьевой базы, должны служить такие показатели, как выход твердого остатка, его упруго-прочностные показатели и окислительная стойкость [8]. Указанными работами также была показана целесообразность проведения работ на фенолформальдегидных смолах: ЛБС-1 и ФН, полиимидной: СП-97, кремнийорганических (в том числе К-101) и модифицированных: кремнийорганической К-2104, фе-

Таблица 1

## Характеристики\* графитированных тканей

Ткани	Толщина, мм	Диаметр моноволокон, мкм	Плотность моноволокон, кг/см	Прочность при растяжении, МПа	
				моноволокон	полосок ткани (основа/уток)
УУТ-2/4	1,25–1,4	–	–	–	175/1350
УВМ-4	2,0–2,4	–	–	–	2150/1850
УВМ-10	4,0–4,3	–	–	–	1400/1850
«Урал» Т-4/24	1,5	5,0	1,45	1000	4000/1200
«Урал» Т-24	0,25	5,0	1,46	1200	1200/–
ВГМ-10	7,0	7,5	1,43	650	2560/–
ТГН-2М (ТКК-5)	0,3	8,5	1,44	710	790/–
ВГ-4	1,1	7,7	1,46	600	1190/–
ВГМ-4/ ВГМ-4/4	1,25/2,0–2,2	7,2	1,43	840	2560/(1400–2000)
ТКК-2	0,5–0,6	–	–	–	700/–

\* Лента «Урал» Т-4/24 изготовлена прошивкой в 4 слоя ленты «Урал» Т-24; масса 1 м<sup>2</sup> многослойной ткани «Урал» Т-24: 5200 г.

Таблица 2

## Химический состав волокна в тканях

Ткань	Содержание, % (по массе)		
	С	Н	Зола
ВГМ-4	99,6	0,115	0,325
ВГМ-10	99,1	0,12	0,75
ТГН-2М (ТКК-5)	98,9	0,12	0,9
ВГ-4	98,05	0,051	1,9
«Урал»	99,7	0,114	–

Таблица 3

## Характеристики термоокислительной стойкости тканей

Ткань	Остаток неразложившегося вещества, %, при 1000°С	Начальная температура разложения T <sub>c</sub> , °С	Температура, °С, потери массы, %		Температура максимального разложения, °С
			5	10	
ВГМ-4 (с покрытием)	62	600	730	770	–
ВГМ-4	53	410	590	660	770
«Урал»	49,7	420	570	650	740
ТКК-2	51,4	480	585	640	690
ТКК-5	48,6	470	595	645	685

Таблица 4

## Характеристики углерод-углеродных материалов на основе фенолформальдегидных связующих и различных углеродных тканых наполнителей

Композиция на основе		Углепластик		Углерод-углерод			
Наполнитель	Связующее	Содержание связующего, %	Плотность, г/см <sup>3</sup>	σ <sub>в.изг</sub> (исходное), МПа	Содержание пироуглерода, %	Плотность, г/см <sup>3</sup>	σ <sub>в.изг</sub> (после коксования), МПа
УУТ-2/4	ФН	42,0	1,22	96	12,1	1,19	62
УВМ-10	ФН	45,1	1,24	96	12,1	1,18	56
УВМ-4	ФН	38,3	1,23	103	12,3	1,20	73
ВГ-4	ФН	39,6	1,27	98	12,3	1,21	98
	БСЛ	37,3	1,26	102	–	–	–
ВГМ-4	ФН	43,2	1,31	100	13,1	1,21	97
	БСЛ	40,1	1,29	117	13,05	1,21	97
ВГМ-4/4	БСЛ	36,6	1,28	97	13,4	1,22	102
	ФН	43,0	1,29	99	12,7	1,20	96
ВГМ-10	ФН	44,1	1,24	103	16,4	1,24	101
	ФН	43,8	1,23	123	17,4	1,25	100
ТНУ-4 (опытные образцы)	БСЛ	39,6	1,25	116	–	–	–
	БСЛ	37,6	1,27	164	18,0	1,23	169
ТКК-2	ФН	42,1	1,26	123	15,6	1,22	107
	БСЛ	36,9	1,24	143	17,2	1,24	112
«Урал» Т-22	БСЛ	36,2	1,31	174	16,4	1,24	172



нолформальдегидной ФКФ, фенолкремнийорганической ТКС.

Определение твердых остатков или коксовых чисел рассматриваемых полимеров проводилось согласно ГОСТ 9521–60. Изучение термоокислительной стойкости твердых остатков полимеров проведено термогравиметрическим методом при нагреве со скоростью 20°С/мин до температуры 1000°С. Определение прочностных и упругих характеристик проведено на образцах твердых остатков на установках ИПП АН УССР при температуре 800°С.

Результаты изучения характеристик твердых остатков полимерных связующих показывают (табл. 5), что для фенолформальдегидных и полиимидных связующих получены близкие значения величин твердого остатка, а для кремнийорганических более высокие: 73–79%; наиболее высокие значения – для борсодержащих полимеров ФКФ и К-2104 (79 и 89%). Для модифицированного фенолформальдегидного полимера ФКФ получены значения прочностных и упругих характеристик немного выше значений для твердых остатков фенолформальдегидных и полиимидных связующих; наименьшие значения прочностных характеристик получены для твердых остатков кремнийорганических полимеров, несмотря на более высокие значения показателей их термоокислительной стойкости.

Результаты исследований прочностных свойств углерод-углеродных материалов на основе указанных типов полимерных связующих и графитированной ткани ВГ-4 при высоких температурах в окислительной среде показали (табл. 6), что при температуре 1500°С углерод-углеродные материалы не сохраняют прочностных характеристик. Следовательно, создаваемая на основе твердого остатка полимерного связующего углеродная матрица не в достаточной степени защищает углеродное волокно от окисления, и создание углерод-углеродного материала, работоспособного при температуре  $\geq 1500^\circ\text{C}$  (длительно), возможно с применением антиокислительной защиты.

Таким образом, на основании проведенных исследований для разработки углерод-углеродных материалов были выбраны связующие ЛБС-1 и ФН, широко используемые в промышленности при изготовлении изделий из армированных пластиков.

#### **Технология изготовления материала углерод-углерод и его антиокислительной защиты**

Заполнение пор в пиролизованном углепластике возможно путем использования:

- пиролитического углерода;
- углеродсодержащих веществ (полимерных смол, пеков и т. д.) с последующей карбонизацией;
- посредством уплотнения пироуглеродом в комбинации с углеродсодержащими веществами.

Исследование влияния различных методов

уплотнения углепластиков после карбонизации проводилось на образцах, уплотненных двумя методами:

– по аналогии с технологией получения материала RCG (США), заключавшейся в пропитке – под вакуумом и давлением – фенолформальдегидным связующим ФН образцов карбонизованных углепластиков. Операции карбонизации и пропитки повторялись 4 и 3 цикла соответственно (табл. 7 и 8);

– образцы углепластиков после карбонизации уплотнялись пиролитическим углеродом за счет разложения углеводородов (метана) при температуре 1000–1050°С в течение ~100 ч. Карбонизация проводилась в углеродной засыпке с продувкой аргоном при температуре ~850°С (скорость нагрева ~2°С/мин, выдержка 2 ч – на оборудовании ВИАМ). В последующем все многочисленные эксперименты по получению образцов материала углерод-углерод проводились на лабораторном и серийном оборудовании НИИГрафит (пироуплотнение на печах типа ЭВП-750, ЭВП-1500, ЭВШ-2400 и др.).

Результаты исследований методов получения материалов углерод-углерод и анализ прочностных свойств углерод-углеродных материалов с различными способами уплотнения карбонизованных углеродных структур показали, что прочностные свойства материалов с многократной карбонизацией ниже, чем у композиций, уплотненных пироуглеродом. Это объясняется более глубоким проникновением пироуглерода в поры карбонизованного материала. Представляется уместным отметить, что уже в условиях Московского электронного завода при проведении работ по освоению технологии изготовления материала Гравимол были проведены эксперименты по уплотнению карбонизованных углепластиков пеком и фурфуроловым спиртом [14].

Результаты исследований прочностных свойств образцов без уплотнения (табл. 9) свидетельствуют, что прочностные свойства материала углерод-углерод, в том числе и после стадии боросилицирования, сравнительно невысокие ( $\sigma_{в.изг}$  и  $\sigma_{в}$ ) и ниже требований ТЗ (см. с. 67) при достаточно стабильном значении  $\sigma_{в.изг}$  (табл. 9).

Таким образом, использование пиролитического углерода для уплотнения карбонизованных углепластиков позволяет получить материал с уровнем прочностных свойств, соответствующих или близких требованиям ТЗ. Однако анализ результатов многочисленных исследований свойств образцов материалов углерод-углерод показал значительный разброс данных по привесу пироуглерода (от 1 до 15%). Это обстоятельство было учтено в НИИГрафит при введении технических требований (контроль по плотности) на различных высокотемпературных переделах получения деталей из материалов Гравимол.

Таблица 5

## Характеристики твердых остатков полимерных связующих

Связующее		Величина твердого остатка, %	Прочность при сжатии, $\sigma_{в.сж}$ , МПа	Динамический модуль упругости $E$ , ГПа	Потери массы, %, при 1000°C* в воздушной среде за 15 мин
тип	марка				
Фенолформальдегидное	ФН	55	25	50	41,0
	БСЛ	58	21	40	42,0
Полиимидное	СП-97	63	26	40	51,0
Модифицированное фенолформальдегидное	ФКФ	79	32	60	10,0
Кремнийорганическое	К-101	79	3	70	18
	К-2104	89	5	70	2,0
Фенолкремнийорганическое	ТКС	73	5	70	20,0

\* Нагрев до 1000°C со скоростью 20°C/мин.

Таблица 6

## Прочность углерод-углеродных материалов при высоких температурах в окислительной среде

Связующее	Содержание, %		Прочность при изгибе, МПа, углерод-углеродного материала при температуре, °C		
	связующего	пироуглерода	20	900*	1500*
ФН	43,2	12,4	117	48	0
БСЛ	40,1	13,2	104	42	0
СП-97	40,2	11,7	108	43	0
К-101	38,4	15,2	84	41	3
ТКС	39,6	17,3	118	56	2
К-2104	44,0	14,2	93	50	14
ФКФ	41,2	12,3	110	74	28

\* Выдержка при высокой температуре в окислительной среде в течение 30 мин.

Таблица 7

## Свойства углерод-углеродных материалов на основе ткани ВГМ-4 и связующего ФН

Свойства	Значение свойств								УУМ, полученного пироуплотнением
	углепластика (42–45% связующего)	углерод-углеродного материала, полученного многократной пропиткой и карбонизацией						4-я карбонизация	
		1-я карбонизация	допропитка	2-я карбонизация	2-я допропитка	3-я карбонизация	3-я допропитка		
Изменение массы*, %	–	-(16,3–18,9)	+15,0	-7,4	+7,7	-3,3	+4,9	-3,8	14,2
Плотность, г/см <sup>3</sup>	1,27	1,09	1,3	1,12	1,29	1,25	1,3	1,26	1,27
Пористость, %	7–10	20,3	7,1	18,3	8,1	13,1	6,2	10,5	11,0
$\sigma_{в.изг}$ , МПа	105	201	–	26	71	68	74	69	97
$\sigma_{в}$ , МПа	63	–	–	–	–	50	–	–	46
$\sigma_{в.сж}$ , МПа	98	–	–	–	–	72	–	–	90
$\tau_{в}$ , МПа	–	–	–	–	–	13	–	–	18

\* Знак «минус» (-) означает потери массы, знак «плюс» (+) – привес.

Таблица 8

## Результаты исследования физико-механических свойств\* композиций после пропитки пеком и фурфуроловым спиртом

Метод обработки (уплотнения) карбонизированных углепластиков	Плотность, г/см <sup>3</sup>	$\sigma_{в.изг}$	$\sigma_{в.сж}$	$\sigma_{в}$	KCV <sub>1</sub> , Дж/см <sup>2</sup>
		МПа			
2 пропитки пеком + 3 пропитки фурфуроловым спиртом	1,41	47	38	42,5	285
	1,39–1,43	38–56	31–45	41–44	
То же + боросилицирование	1,51	352	341	412	–
	1,45–1,56	306–422	334–348	410–413	

\* В числителе – среднее значение, в знаменателе – минимальное и максимальное.

Таблица 9

**Характеристики углерод-углеродных материалов на основе различных графитированных тканей после графитирования и боросилицирования**

Наполнитель	Вид обработки (условное обозначение)*	$d$ , г/см <sup>3</sup>	$\sigma_b$	$\sigma_{b,сж}$	$\sigma_{b,изг}$	$\tau_b$
			МПа			
Ткань ВГМ-4/4	<i>I</i>	1,25	65	48,4	65,6	1,5
	<i>II</i>	1,91	38	247	103	2,5
Лента «Урал» ТМ-4/24 ( $\delta=5$ мм)	<i>I</i>	1,23	83	70,7	130	1,6
	<i>II</i>	1,75	31	256	139	–
Ткань «Урал»	<i>I</i>	1,18	56,4	43,3	56,4	1,7
	<i>II</i>	1,8	40	243	124	2,8
Ткань ТКК-5 (прошита)	<i>I</i>	1,25	71,7	–	95,2	1,0
	<i>II</i>	1,86	–	–	132	2,0
Ткань ТКК-2 (прошита)	<i>I</i>	1,22	–	81	63,5	–
	<i>II</i>	1,85	35	190	108	–

\* Вид обработки: *I* – после термообработки (графитирование); *II* – после боросилицирования.

#### Антиокислительная защита

Как известно, недостатком материалов углерод-углерод является их низкая окислительная стойкость при повышенных температурах, в связи с чем применение материалов этого класса в окислительной среде при  $\geq 500^\circ\text{C}$  возможно лишь при создании антиокислительной защиты.

Получение надежного защитного покрытия на поверхности деталей из углерод-углеродного материала, имеющих сложную поверхность большой площади, сопряжено с большими технологическими трудностями.

При проведении поисковых работ был опробован ряд покрытий термодиффузионного типа (разработки ГИПХ, НИИграфит, ВИАМ и других институтов). Однако при их испытаниях положительных результатов не было получено. Был сделан вывод, что наиболее эффективным путем создания жаростойкого композиционного материала является получение стойкой к окислению при высоких температурах матрицы, защищающей углеродное волокно от воздействия кислорода. К такому типу относятся карбидные матрицы, например из карбида кремния SiC.

Во НИИграфит разработан процесс жидкофазного боросилицирования, заключающийся в том, что шихта из порошков кремния и бора (85%Si и 15%B) в течение 20–25 мин в вакууме  $133,3 \cdot 10^{-1}$  при температурах 1950–2100 $^\circ\text{C}$  Па производится пропитка расплавом. В результате взаимодействия бора и кремния с углеродом матрицы и волокна образуется диффузное покрытие с примесями, например В<sub>4</sub>С и др.

Результаты исследования влияния процесса боросилицирования на прочностные характеристики углерод-углеродных материалов приведены в табл. 9. Плотность материалов после боросилицирования возрастает, прочностные показатели (при изгибе и сжатии) при комнатной температуре также повышаются. Особенно резко увеличивается показатель предела прочности при сжатии, что можно объяснить образованием при боросилицировании качественно новой матрицы, образующейся в результате взаимодействия углерода мат-

рицы с кремнием. Так же, по-видимому, происходит взаимодействие кремния с волокном, что резко разупрочняет его и приводит к снижению прочности материала при растяжении почти в 2 раза. Подобная зависимость наблюдается для всех углерод-углеродных материалов на основе как многослойных графитированных тканей, так и однослойных с покрытием SiC, т. е. можно предположить, что покрытие на тканях ТКК-2 не защищает волокно от взаимодействия с диффузионным покрытием.

Аналогичные результаты были получены при исследовании боросилицированных образцов на основе ВГМ-4 и связующего ФН в ИМАШ.

Более низкие значения прочности при сжатии и более высокие при растяжении, полученные при испытаниях в ИМАШ, можно объяснить не только различием методик, но и тем, что материал имел намного более низкую плотность ( $d=1,4$  г/см<sup>3</sup>), т. е. в меньшей степени произошло взаимодействие кремния с углеродом композиции при боросилицировании, – это показало, что необходимо провести работы по отработке технологии этого процесса.

Кроме того, были проведены огневые испытания образцов углерод-углеродного боросилицированного материала на основе ткани ВГМ-4/4 и связующего ФН на установке ЖРДМ «Искра». Установка представляет собой модель жидкостного реактивного двигателя с ЖРДМ-1. Для испытаний образцов применялось сопло Лавала с углом раскрытия 20 мм. Цикл испытаний заключался в увеличении тепловой нагрузки до температуры испытания (выдержка в течение 5 с) с последующим снижением нагрузки и полным остыванием в течение 40 с. При испытаниях температура потока составляла 2200 $^\circ\text{C}$ , скорость 500 м/с, давление в камере 16 кПа. После испытания на образце материала эрозии не наблюдалось.

#### Влияние пористой структуры углепластика на окислительную стойкость углерод-углеродного материала

Свойства углерод-углеродного материала во многом определяются свойствами исходного пла-

Таблица 10

**Прочность материала (ВГМ-4/4 + ФН) в зависимости от пористости  
после технологических переделов**

Состояние	$\sigma_{в.изг}$ , МПа, при пористости, %			
	8,7	9,8	12,5	15,9
Углепластик (исходное состояние)	136,5	152	102,7	98,5
После карбонизации	31,2	46,7	25,2	22,3
После пироуплотнения	107	110	102,7	98,9
После графитирования	68,4	65,6	53,6	52,2
После боросилицирования	98	70	65	690

стика, в частности его пористой структурой. Исходная пористая структура углепластика претерпевает дальнейшее развитие при карбонизации, что приводит к резкому снижению прочности материала. Степень уплотнения пироуглеродом, а следовательно и свойства пироуплотненного материала, также во многом зависят от пористой структуры уже карбонизованного материала.

Исследования по влиянию пористости исходного пластика на прочность и окислительную стойкость углерод-углеродного материала проводились на материалах на основе ткани ВГМ-4/4 и связующего ФН. Было установлено, что с увеличением пористости прочность исходного материала при изгибе снижается (табл. 10). Такая же зависимость сохраняется и после карбонизации.

После графитирования и боросилицирования наименьшей прочностью обладают образцы, имевшие в исходном состоянии наибольшую пористость [15].

Окислительная стойкость в зависимости от пористости углепластика исследовалась на карбонизованных образцах. Полученные результаты свидетельствуют о незначительном влиянии пористости на окислительную стойкость углерод-углеродного материала при нагреве до 1000°C. Однако все-таки следует отметить, что большие потери массы наблюдаются у образца с более высокой пористостью.

На образцах углепластика с пористостью 12,5% было проведено исследование изменения окислительной стойкости в процессе получения углерод-углеродного материала с покрытием. Процесс пироуплотнения значительно повышает окислительную стойкость углерод-углеродного материала.

Более подробное изучение механических характеристик образцов боросилицированных материалов на основе различных углеродных тканых наполнителей показало, что все они обладают недостаточной прочностью при сдвиге. С целью увеличения этой характеристики использовалась технология прошивки пакета тканого наполнителя швейной нитью «Урал» НШ-24. С учетом конструктивных особенностей деталей агрегатов была рекомендована прошивка пакета насквозь в шахматном порядке (ширина стежка 10 мм, шаг стежка 15–20 мм).

Таким образом, в результате проведенных работ показано, что на основе тканей ВГМ-4/4, «Урал» (опытная) и связующего ФН и соответственно на основе ТКК-2 и ЛБС-1 получены углерод-углеродные материалы с противокислительной защитой, обладающие уровнем характеристик, соответствующих ( $\sigma_{в.изг}$ ,  $\sigma_{в.сж}$ ,  $\tau_b$  и др.) или близких ( $\sigma_b$ ) требованиям ТЗ.

### Материал Гравимол

#### *Влияние рецептурных и технологических факторов боросилицирования материала Гравимол*

Технологический процесс получения деталей из материала Гравимол включает в себя: стадии получения углепластиковых заготовок на основе ткани ТКК-2, прошитой нитью «Урал» НШ, и связующего ЛБС-1; получение углерод-углеродной детали путем карбонизации и пироуплотнения; термообработку углерод-углеродной детали при температуре 2100°C и в заключение ее боросилицирование.

В результате всех технологических стадий получается композиция, объемно-армированная углеродными волокнами, защищенными от окисления матрицей из карбида кремния SiC (до 57% объема). Матрица материала представляет собой в основном карбид кремния, а также карбиды бора и силицид бора, которые отличаются высокой жаростойкостью. Вследствие этого материал Гравимол работоспособен при температуре до +1650°C в окислительной среде.

Вследствие сложности технологии получения материала Гравимол представляло интерес исследование влияния степени боросилицирования, то есть пропитки расплавом кремний-бор, на физико-механические характеристики готового боросилицированного материала.

Процесс пропитки проводится в вакуумной печи при температуре 2000°C (выдержка 30 мин) со скоростью нагрева 0,05–0,07°C/с в диапазоне температуры плавления шихты (1600–2000°C), состоящей из 85%Si и 15%B. Шихта располагается в графитовых тиглях над образцами. При достижении температуры плавления шихты образующийся расплав пропитывает углерод-углеродный материал, имеющий достаточную

пористость. В процессе пропитки происходит капиллярное заполнение открытых пор с одновременным взаимодействием кремния с углеродом матрицы, в результате чего образуется матрица из карбида кремния с включениями карбида и силицида кремния. Как показали исследования, в матрице имеется также фаза свободного непрореагировавшего кремния (до 1,2%), а также участки углеродной матрицы, не вступившей в реакцию карбидообразования.

В ВИАМ совместно с НИИГрафит проведено исследование влияния плотности материала, которая косвенно характеризует степень боросилицирования, на его физико-механические характеристики. Полученные зависимости прочности материала при изгибе, сжатии, растяжении, сдвиге, а также коэффициента линейного расширения при 1600°C от плотности материала Гравимол свидетельствуют о том, что оптимальные значения плотности лежат в пределах 1,7–2,0 г/см<sup>3</sup>. При пропитке расплавом происходит «залечивание» пор углерод-углеродного материала, поэтому с ростом плотности до 1,80 г/см<sup>3</sup> прочность при изгибе и сжатии повышается, при дальнейшем увеличении плотности – снижается, достигая практически при плотности 2,0 г/см<sup>3</sup> прочности карбида кремния. Это связано с тем, что насыщенные карбидом кремния углерод-углеродного материала и достижение плотности выше 1,8–2,0 г/см<sup>3</sup> приводит к нарушению целостности углеродных волокон в результате химического взаимодействия их с кремнием. Такая же зависимость наблюдается и для прочности при сдвиге; прочность при сжатии увеличивается при плотности >2 г/см<sup>3</sup> до значений 90–100 МПа, затем остается практически постоянной. Значения модуля упругости и коэффициента линейного расширения материала с увеличением плотности непрерывно возрастают. Наличие хрупкой матрицы в материале, а также возможность взаимодействия расплава с наполнителем при боросилицировании приводят к тому, что с ростом плотности материала прочность его при растяжении падает.

Во НИИГрафит проведены испытания образцов материала Гравимол с разной плотностью в условиях ЖРД при температуре 1600°C. С увеличением плотности до 1,7 г/см<sup>3</sup> массовый унос материала снижается; образцы материала с плотностью 1,8–2,1 г/см<sup>3</sup> имеют одинаковый унос. Материал Гравимол приобретает высокую стойкость к окислению по достижении им плотности 1,7–1,8 г/см<sup>3</sup>. При этом, как показал химический анализ, содержание в нем карбида кремния составляет 32–38%. Низкая плотность материала (1,6 г/см<sup>3</sup>) свидетельствует о наличии мест, свободных от карбидной матрицы (<30%), что приводит к снижению его окислительной стойкости.

Анализируя полученные характеристики плотности и прочности материала Гравимол, его окислительной стойкости, можно сделать вывод о том,

что оптимальной для материала является плотность 1,7–2,0 г/см<sup>3</sup>.

#### *Влияние состава углеродной матрицы на свойства боросилицированного материала*

Плотность боросилицированного материала, а следовательно и его физико-механические характеристики, как при комнатной, так и при повышенных температурах, в значительной степени зависят от содержания карбидной матрицы в материале.

Исследование образцов углерод-углеродного материала с плотностью от 0,9 до 1,2 г/см<sup>3</sup> показало, что с повышением плотности углерод-углеродного материала >1,2 г/см<sup>3</sup> увеличение массы при пропитке расплавом и плотность боросилицированного материала снижаются. Следовательно для получения материала с необходимой плотностью (1,7–2,0 г/см<sup>3</sup>) углерод-углеродный материал должен обладать плотностью 1,1–1,2 г/см<sup>3</sup>.

Углеродная матрица в углерод-углеродном материале представляет собой твердый остаток фенолформальдегидной смолы, получаемый при карбонизации углепластика и пироуглерода, осаждаемого из газовой фазы (метана). Как показали исследования, в результате пироуплотнения происходит заполнение пор карбонизованного углепластика пироуглеродом. При наличии в материале вытянутых пор, особенно с сужающимся диаметром, происходит перекрытие устьев пор. Такие поры становятся недоступными для пропитки расплавом кремний-бор. Для устранения пироуглеродных перемычек в порах, «раскрытия» пор в пироуплотненном материале, проводится термообработка углерод-углеродного материала при температуре 2100°C в вакуумных печах.

Две углеродные фазы, содержащиеся в углеродной матрице, отличаются своей реакционной способностью к карбидообразованию. Их соотношение в матрице, вероятно, в более значительной степени влияет на физико-механические характеристики боросилицированного материала, чем плотность материала. Этот факт, по-видимому, является причиной большого разброса характеристик образцов материала, имеющих равную плотность. Можно предположить, что в первую очередь с кремнием и бором взаимодействует кокс смолы (несмотря на то, что после термообработки при 2100°C его химическая и окислительная стойкость увеличивается), который и является основой для создания карбидной матрицы. Следовательно, кокса смолы должно быть в углеродной матрице достаточное количество – больше, чем пироуглерода. Пироуглерод – наиболее химически стойкая углеродная фаза в углеродной матрице. При уплотнении пироуглеродом он располагается в порах, частично закрывая их и покрывая поверхность пор и трещин, которые достигают значительных размеров, особенно на границе раздела волокно–матрица, т. е. пироуглерод в значитель-

ной степени защищает углеродное волокно от взаимодействия с кремнием. Такое взаимодействие возможно при большом количестве кремния, когда в реакцию с кремнием вступает углеродное волокно. Это приведет к тому, что значения плотности и прочности боросилицированного материала приблизятся к характеристикам карбида кремния, упрочняющее армирующее действие углеродного волокна в композиции будет минимальным. Однако большое количество пироуглерода приводит к закрытию «транспортных» пор в углерод-углеродном материале, и пропитка расплавом затрудняется. Это приведет к образованию карбида кремния в основном на поверхности материала. Такой материал с поверхностным покрытием SiC из-за разности температурных коэффициентов линейного расширения покрытия и углерод-углеродного материала при высоких температурах значительно теряет прочность вследствие образования трещины в покрытии и диффузии кислорода с последующим окислением углерода; возможно также отделение покрытия от основного материала.

В связи с изложенным наиболее важной задачей при отработке технологии получения материала Гравимол является установление оптимального соотношения всех трех фаз углерода в углерод-углеродном материале для процесса боросилицирования.

Исследование влияния увеличения массы при уплотнении пироуглеродом (что характеризует содержание пироуглерода в матрице) на прочность боросилицированных образцов показало, что с увеличением привеса пироуглерода до 5% возрастает прочность боросилицированных образцов. Однако увеличение массы при пироуплотнении приводит к снижению привеса при боросилицировании и прочности при изгибе. При таком уплотнении (>8%) получается более плотный углерод-углеродный материал, и его пропитка расплавом затруднена. Исследованиями установлено, что оптимальным содержанием пироуглерода является 15–20% (по массе). При его более низком содержании в матрице возникает возможность взаимодействия волокна с кремнием, что снижает прочность композиции. При большем содержании пироуглерода затрудняется проникновение расплава кремния вглубь матрицы и образование карбидной матрицы, что также приводит к падению прочности композиции. Такое содержание пироуглерода в матрице обеспечивается привесом при пироуплотнении в 5–8%.

Изучение влияния содержания углеродного волокна в композиции показало, что его увеличение до уровня более 30% по массе (~60% по объему) приводит к снижению прочности боросилицированного материала.

Таким образом, установлено оптимальное соотношение компонентов углерод-углеродного материала, обеспечивающее наибольшую прочность боросилицированной композиции. При со-

держании углеродного волокна 50–60% (объемн.) или 20–30% (по массе), содержание в углеродной матрице 15–20% пироуглерода является оптимальным для протекания процесса боросилицирования. Получающийся в результате боросилицированный материал имеет наибольшую механическую прочность. Все полученные выводы справедливы для материала, получаемого по описанной технологии.

На характеристики боросилицированного материала оказывают также влияние свойства исходного углерод-углеродного материала. Прочность боросилицированного материала находится в прямой зависимости от прочности исходного углерод-углеродного материала. Это объясняется тем, что частично дефекты углерод-углеродного материала сохраняются и после боросилицирования.

#### ***Влияние свойств углепластика на характеристики углерод-углеродного материала***

Наибольшую прочность углерод-углеродной материал имеет при содержании связующего в углепластике ~40%. Увеличение доли связующего до 53% не приводит к изменению прочности при статическом изгибе несмотря на то, что растет содержание углеродной матрицы (доли кокса смолы). Увеличение содержания пироуглерода в углерод-углеродном материале приводит к возрастанию его плотности и прочности. Для получения необходимой для боросилицирования плотности углерод-углеродного материала 1,1–1,2 г/см<sup>3</sup> углепластик должен иметь плотность >1,23 г/см<sup>3</sup>, прочность при изгибе >130 МПа. Исследование показало, что с увеличением пористости углепластика имеет место снижение прочности углерод-углеродного материала. Однако наблюдается большой разброс данных по прочности: при пористости углепластика 11% прочность углерод-углеродного материала колеблется от 50 до 90 МПа.

Анализируя полученные данные, можно констатировать, что материал на стадии углепластика должен обладать следующими характеристиками:

- плотность . . . . . >1,23 г/см<sup>3</sup>;
- содержание связующего . . . . . 37–43%;
- общая пористость . . . . . <10%;
- прочность при статическом изгибе . . >75 МПа.

#### ***Технология формования углепластика***

Углепластиковая заготовка для материала Гравимол изготавливается на основе ткани ТКК-2, прошитой нитью «Урал» НШ-24, и связующего ЛБС-1. Применение технологии прошивки пакета ткани связано с необходимостью увеличения межслоевой прочности углерод-углеродного материала. Необходимую межслоевую прочность как в углерод-углеродном, так и в боросилицированном материале можно получить только с помощью прошивки. При прошивке наблюдается также некоторое снижение прочности при изгибе, причем

при ручной прошивке – в наименьшей степени. В результате была выбрана прошивка пакета насквозь в шахматном порядке (ширина стежка 10 мм, шаг стежка 15–20 мм).

Для получения углепластика с содержанием связующего 37–43%, плотностью 1,23 г/см<sup>3</sup>, пористостью <10%, обладающего прочностью при изгибе 150–200 МПа, необходимы следующие технологические параметры формования:

- нанос смолы 50–55%;
- содержание летучих 4–8%;
- удельное давление формования – не менее 100 МПа.

#### **Физико-механические характеристики материала Гравимол**

Для оценки работоспособности материала Гравимол в составе ВКС «Буря» необходимо было исследование его характеристик в диапазоне рабочих температур -130÷+1650°С. Исследования проводились на образцах материала с плотностью 1,7–2,0 г/см<sup>3</sup>.

Анализ элементного состава материала Гравимол показал следующее содержание элементов: 38–47%С; карбидов кремния, бора и силицида бора: 51–57%; свободного кремния: 0,5–1,2%; примеси: 0,5–0,7%.

#### **Прочностные характеристики**

Прочность при сжатии определялась на образцах размером 15×10×8 мм, скорость нагружения 10 мм/мин.

В Институте проблем прочности АН УССР было проведено испытание образцов на статический изгиб (образцы размером 60×10×6 мм; скорость нагружения 1 мм/мин) при температуре +1650°С (нагрев осуществлялся пропусканием электрического тока, время выдержки 30 мин – для полного прогрева).

Кроме того, определены прочность при растяжении (образцы в виде полоски размером 80×10×7 мм, а также в виде лопаточек длиной 120 мм – ГОСТ 11262–76), прочность при сдвиге (образцы с проточкой по толщине), а также удельная ударная вязкость (образцы размером 50×6×6 мм) при 20°С и при температурах -130, +900, +1200°С (ГОСТ 4647–69).

Полученные данные представлены в табл. 11 и 12.

Как видно из представленных данных, значения предела прочности при изгибе, растяжении, сжатии и сдвиге достигают значений характеристик технического задания.

Образование матрицы из карбида кремния приводит к большой хрупкости при растяжении – материал Гравимол обладает высоким модулем упругости (в то время как прочность материала находится на сравнительно низком уровне) и очень малой деформацией (относительное удлинение). В связи с этим усталостная прочность материала при симметричном изгибе на базе 10<sup>7</sup> циклов составля-

ет менее 50% от прочности при симметричном статическом изгибе (см. табл. 11: 40 МПа по сравнению с 107 МПа).

Изучение прочностных характеристик материала (см. табл. 12) в диапазоне температур от -130 до +1650°С подтверждает, что характеристики материала практически не изменяются, и только при температуре +1650°С происходит очень незначительное снижение прочности материала (на 10%).

#### **Изменение прочности материала Гравимол при термостарении и термоциклировании**

Как было показано, прочность материала при кратковременном воздействии пониженных и повышенных температур (в течение 30 мин) практически не изменяется. Выдержка при 1650°С в течение 2 ч на воздухе также не приводит к изменению прочности. Однако более длительное воздействие температуры в атмосфере воздуха приводит к частичному окислению углеродного волокна в материале, в результате чего прочность материала падает (табл. 13).

Процесс термостарения как при 500°С, так и при 600°С в течение 100 ч приводит к увеличению прочности, что связано, возможно, со снятием термических напряжений в материале, возникающих при высокотемпературных технологических процессах получения материала. Увеличение продолжительности термостарения снижает прочность материала: при 500°С в течение 300, 500, 1000 и 2000 ч на 25, 40, 60 и 60% соответственно, при 600°С – в течение 200, 400, 500 и 1000 ч – на 15, 30, 40 и 60%.

Особенно большое значение имеет исследование изменения прочности материала при циклических воздействиях температур. Термоциклирование образцов проводилось при нагреве от 20 до 1250°С, с выдержкой при этой температуре 10 мин, охлаждение до 20°С, затем охлаждение до -130°С с выдержкой 10 мин. После 10 циклов такой обработки образцы испытывались при 20°С (табл. 14).

Изменения массы образцов после термоциклирования при 1250°С на воздухе (10 циклов) не наблюдалось, прочность снижется на ~40%. В вакууме после 10 циклов нагрева до 1600°С (скорость нагрева 25°С/мин, выдержка 10 мин) наблюдалось снижение массы на 1–5% и прочности на ~25%. Условия испытаний соответствуют условиям работы изделия, поэтому можно заключить, что материал Гравимол выдерживает циклическое воздействие температур в течение 10 циклов.

#### **Изменение свойств материала при воздействии специальных факторов**

Исследование материала при радиационном облучении ( $\gamma$  – излучение, доза 10<sup>8</sup> Гр) показало, что происходит незначительное падение прочности материала (табл. 15).

Приведенные данные показывают (см. табл. 15), что прочность при изгибе и сжатии снижается на ~15%.

Таблица 11

## Прочностные характеристики материала Гравимол при 20°C

Свойства	Показатели свойств*	
	по ТЗ	материала Гравимол
Плотность, г/см <sup>3</sup>	1,7–2,0	1,7–2,0
Предел прочности при изгибе, МПа	100	$\frac{107}{68-140}$
Модуль упругости при изгибе, ГПа	–	$\frac{47,8}{46,5-50}$
Предел прочности при растяжении, МПа	35–40	$\frac{40}{26,1-63,2}$
Модуль упругости при растяжении, ГПа	16	$\frac{59}{33-70}$
Относительное удлинение, %	–	0,04
Предел прочности при сжатии, МПа	90	$\frac{92}{70-110}$
Предел прочности при сдвиге, МПа	25	$\frac{26}{21-36}$
Усталостная прочность ( $\sigma_{-1}$ , МПа) при симметричном изгибе на базе $N=10^7$ циклов	30	40
Коэффициент Пуассона $\mu$	–	0,24

\* В числителе – средние значения, в знаменателе – минимальные и максимальные.

Таблица 12

## Прочностные характеристики материала Гравимол при повышенных и пониженных температурах

Температура испытания, °C	Предел прочности*, МПа	
	при статическом изгибе $\sigma_{в,изг}$	при сжатии $\sigma_{в,сж}$
-130	$\frac{121}{107-130}$	$\frac{82}{70-85}$
+20	$\frac{107}{68-140}$	$\frac{92}{70-110}$
+900	–	$\frac{99}{80-110}$
+1200	$\frac{121}{105-125}$	–
+1650	$\frac{92}{67-98}$	–

\* В числителе – средние значения, в знаменателе – минимальные и максимальные.

Таблица 13

## Изменение прочностных свойств материала Гравимол в процессе термостарения

Температура термостарения, °C	$\sigma_{в,изг}$ , МПа, после выдержки при температуре термостарения в течение, ч							
	0	100	200	300	400	500	1000	2000
Без термостарения (исходная прочность)	105	–	–	–	–	–	–	–
500	–	123	–	76	–	57	31	30
600	–	110	89	–	71	56	32	–



Таблица 14

## Свойства материала Гравимол после термоциклирования

Режим испытания, °С	Среда испытания	Количество циклов $N$	Потери массы*, %	Предел прочности* при изгибе $\sigma_{в.изг.}$ , МПа
Без термоциклирования			–	$\frac{90}{85-98}$
+20→+1250→+20→-130→+20	Воздух	10	0	$\frac{58}{52-61}$
+20→+1600→+20	Вакуум	1	0	100
		10	$\frac{2,3}{1-5}$	$\frac{67}{59-71}$

\* В числителе – средние значения, в знаменателе – минимальные и максимальные.

Таблица 15

Радиационная стойкость материала (доза  $e$ -излучения  $10^8$  Гр,  $E=1$  мэВ, мощность дозы 250 кГр/с, температура облучения 400°С)

Характеристики	Значения характеристик*	
	Без РО** (исходное состояние)	После РО**
Прочность при изгибе, МПа	$\frac{83}{74-100}$	$\frac{67}{57-81}$
Прочность при сжатии, МПа	$\frac{113}{80-148}$	$\frac{91}{63-129}$

\* В числителе – средние значения, в знаменателе – минимальные и максимальные.

\*\* РО – радиационное облучение.

Таблица 16

## Стойкость материала Гравимол к воздействию различных сред

Среда	Степень поглощения, % (числитель), и соответствующая ей прочность при изгибе $\sigma_{в.изг.}$ , МПа (знаменатель), после испытания в течение, мес		
	1	2	3
Без воздействия (исходное состояние)			–/91
Влага ( $\phi=98\%$ )	0,075/89	0,085/88	0,1/89
Вода	0,26/79	0,26/78	0,26/78
Масло	0,65/80	0,75/79	0,95/77
Бензин	0,51/77	0,55/92	0,64/79
Керосин	0,62/80	0,68/77	0,73/75

Таблица 17

## Эрозионная стойкость материалов

Материал	$N_{эфф.}$ , кДж/кг	Унос	
		линейный, мм/с	массовый, кг/(м <sup>2</sup> ·с)
Гравимол	12000	0,065–0,08	0,112–0,136
Графит В-1	12000	0,045	0,09
Графит В-1	16000	0,11	0,22
Графит В-1	20000	0,83	0,143
ТЗМКТ-8	20000	0,267	0,427

Важной характеристикой материала является его стойкость к воздействию влаги и авиационных топлив и масел (табл. 16). За 3 мес влагопоглощение материала составляет 0,1%, водопоглощение ~0,25%, бензопоглощение ~0,6%, керосинопоглощение ~0,7%, маслопоглощение ~0,95%. Выдержка в этих жидкостях приводит к изменению прочности материала. После воздействия влаги ( $\phi=98\%$ ) в течение 3 мес наблюдается незначительное падение (менее 10%), после воздействия воды, бензина: 5–7%, масла авиационного синтетического, керосина осветительного падение прочности при изгибе на ~15%.

Исследование изменения прочности материала после выдержки в тропической камере показало, что материал тропически стоек.

Материал обростает грибами (балл 2), однако изменение прочности материала после микологических испытаний не превышает снижения прочности из-за воздействия влаги (~20%).

#### **Коррозионная активность материала Гравимол**

Определение коррозионной активности материала Гравимол проводилось по отношению к ниобиевому сплаву.

Как показали исследования водной вытяжки из материала, Гравимол обладает низкой активностью ( $pH=7,18$ , содержание ионов  $Cl$ : 0,0032%, ионов  $SO_4$  нет).

Испытания на коррозионную активность проводились по ОСТ1 90119–74 в течение 2 мес повторяющимися циклами по режиму: 6,5 сут во влажной камере при комнатной температуре ( $\phi=95–98\%$ ), затем прогрев в течение 12 ч при температуре до  $160^\circ C$  (сухая атмосфера). В результате установлено: контакт с материалом Гравимол не вызывает коррозии ниобиевого сплава.

Исследование взаимодействия материала Гравимол при температуре  $1600^\circ C$  в течение 6 ч с ниобиевым сплавом с защитным покрытием  $Cr-Ti-Si$  показало, что заметного взаимодействия на поверхностях обоих материалов не наблюдается.

#### **Теплозащитные характеристики материала Гравимол**

Теплозащитные характеристики материала Гравимол исследовались на различных установках.

В Институте тепло- и массообмена АН БССР на установке типа «Тандем» (давление 1,05–1,1 ат) проведено исследование эрозионной стойкости материала при воздействии температурного газового потока (табл. 17). На основе приведенных данных можно сделать вывод, что материал Гравимол при потоке с энтальпией торможения  $H_{эфф}=12000$  кДж/кг обладает высокой эрозионной стойкостью – на уровне стойкости графита В-1.

На предприятии НИИГрафит проведены циклические испытания плитки с центральной накладкой из материала Гравимол толщиной 5,7–

6,7 мм. Температура испытания  $1550^\circ C$ , выдержка 2000 с, давление от 100 до 11800 Па, количество циклов: 5. После испытаний не замечено изменения накладок из материала Гравимол.

На предприятии НПО «Молния» проведены испытания образцов материала Гравимол в условиях ЖРД-2М. Условия испытания: температура  $2200^\circ C$ , время испытания 5 с – за 2 цикла эрозионного разрушения нет; температура испытания  $1650^\circ C$ , время 20 мин – за 3 цикла эрозионного разрушения нет.

В Институте проблем прочности АН УССР проведены испытания образцов материала Гравимол по исследованию эрозионной стойкости и изменению прочности материала при одностороннем нагреве, который осуществлялся линейным плазмотроном на установке «Сигнал-1». Рабочим газом служил сжатый воздух, плотность теплового потока  $550000$  Вт/м<sup>2</sup>, скорость подъема температуры  $350^\circ C/мин$  (соответствует ТЗ), время действия максимальных температур 20 мин.

Прочность при статическом изгибе материала Гравимол после воздействия потока в течение 300 с повышается на ~25%, после 900 с и 1500 с происходит падение прочности на ~10%, дальнейшее увеличение продолжительности нагрева не приводит к изменению прочности материала даже после 3 циклов нагрева. Характеристики прочности при статическом изгибе на 300, 900 и 1500-й секунде получены при температуре цикла.

Линейный унос за 1 цикл нагрева составляет  $69 \cdot 10^{-6}$  мм/с. Таким образом, исследование материала при циклических нагревах показало, что прочность материала после 3 циклов нагрева остается достаточно высокой – по сравнению с исходной она падает на 10%.

#### **Материал Гравимол-В**

##### **Влияние рецептурных и технологических факторов получения на свойства материала Гравимол-В**

Технологический процесс получения деталей из материала Гравимол-В в основном аналогичен технологическому процессу получения деталей из материала Гравимол и включает в себя следующие стадии:

- получение углепластиковых заготовок на основе ткани ТНУ-4, прошитой нитью «Урал» НШ, и связующего ФН;
- получение углерод-углеродных заготовок путем карбонизации и пироуплотнения;
- термообработка углерод-углеродных заготовок при температуре  $2100^\circ C$ ;
- боросилицирование детали.

В результате всех технологических операций получается композиция, объемно-армированная углеродными волокнами с матрицей в основном из карбида кремния  $SiC$  (до 62% объемн.), в которую входят также карбиды бора и силицид бора

(которые тоже отличаются высокой жаростойкостью). Вследствие жаростойкости компонентов композиции материал Гравимол-В работоспособен при температуре до +1650°C в окислительной среде.

Толщина монослоя ткани ТНУ-4, являющейся основой материала Гравимол-В, в соответствии с ТУ составляет  $4_{-0,6}^{+0,3}$  мм; коэффициент упрессовки ткани (в процессе изготовления углепластика) 1,9–2,1. Использование многослойной ткани дает возможность повысить технологичность изготовления углепластика, уменьшив количество слоев ткани в пакете и сократив время на нарезку ткани по шаблонам. Волокно в углеродной графитированной ткани ТНУ-4 имеет следующие характеристики:

диаметр волокна . . . . . 5,8 мкм;  
плотность волокна . . . . . 1,4–1,45 г/см<sup>3</sup>;  
рентгеновская плотность . . . . . 1,6 г/см<sup>3</sup>;  
прочность при растяжении . . . . . 1030 МПа;  
модуль упругости . . . . . 32 ГПа.

Конструкция носка крыла изделия ВКС предусматривает стыкующиеся между собой отдельные секции, поэтому для отдельных секций требуется высокая геометрическая точность. В связи с этим для изготовления углепластиковых заготовок секций крыла был выбран метод формования в жестких формах с пропиткой фенолфурфуролформальдегидным связующим ФН. Связующее ФН представляет собой раствор новолачной фенолформальдегидной смолы в активном растворителе фурфуроле, в качестве отвердителя используется гексаметилентетрамин (уротропин), который вводится в связующее при приготовлении раствора. Ранее было установлено, что связующее ФН обладает высоким выходом твердого остатка (57–62%). Использование активного растворителя позволяет снизить выход летучих продуктов при отверждении, поэтому это связующее находит широкое применение при формовании методом пропитки под вакуумом и давлением. Этот метод формования в жесткой форме дает возможность избежать токсичного воздействия связующего, так как контакт со связующим сведен к минимуму. Очень сложным и трудоемким является изготовление пресс-форм. Необходим точный расчет зазора между матрицей и пуансоном с учетом коэффициента упрессовки пакета ткани и необходимого содержания связующего. Кроме того, рабочие поверхности матрицы и пуансона должны быть эквидистантны. Если соблюдены все эти требования, то при формовании под вакуумом и давлением происходит равномерная пропитка пакета наполнителя связующим, что обеспечивает равномерность плотности углепластиковой заготовки.

При отработке режимов формования было исследовано влияние содержания связующего на прочностные характеристики углепластика. Оптимальным содержанием связующего для углепластика является 40% (37–43%). Кроме того, прочность углепластика в значительной степени зависит от его пористости и плотности.

### *Влияние свойств углепластика на характеристики углерод-углеродного материала*

Исследование показало, что наблюдается прямая зависимость прочности материала от его плотности и от содержания пироуглерода в композите. Для получения прочности  $\sigma_{в.изг} \geq 300$  МПа в углерод-углеродном материале плотность его должна составлять 1,18–1,20 г/см<sup>3</sup>, при этом содержание пироуглерода не менее 10% (привес 8%).

Такие показатели, как плотность и содержание пироуглерода в пироуплотненном материале, в значительной степени зависят от плотности карбонизованного углепластика. При увеличении плотности углепластика после карбонизации содержание пироуглерода при уплотнении снижается до значений плотности  $d \approx 1,14$  г/см<sup>3</sup>, а затем остается постоянным. При низких значениях плотности ( $d \approx 1,00$  г/см<sup>3</sup>) наблюдается большой разброс значений содержания пироуглерода, который (разброс) уменьшается с увеличением плотности, особенно при  $d \geq 1,14$  г/см<sup>3</sup>. Между этими характеристиками наблюдается прямая зависимость: для достижения плотности карбонизованного материала  $d \approx 1,10$ – $1,14$  г/см<sup>3</sup> плотность углепластика должна составлять  $d \approx 1,25$  г/см<sup>3</sup>.

При увеличении плотности карбонизованного материала с 1,00 до 1,15 г/см<sup>3</sup> прочность его при изгибе возрастает до  $\sigma_{в.изг} = 100$  МПа.

На увеличение массы пироуглерода при пироуплотнении решающее влияние оказывает пористая структура карбонизованного материала. С увеличением пористости в карбонизованном материале привес пироуглерода возрастает. Для увеличения массы при пироуплотнении на 10–15% (что является, как уже указывалось, оптимальным для получения необходимой плотности и прочности боросилицированного материала), после карбонизации пористость должна составлять 17–24%.

Содержание связующего в углепластике также оказывает большое влияние на плотность и прочность карбонизованного материала. С увеличением содержания связующего до 37% плотность углепластика увеличивается, свыше 45% – снижается. Прочность карбонизованного материала с увеличением содержания связующего увеличивается, при его содержании выше 40% остается постоянной.

Исследование зависимости прочности пироуплотненного углерод-углеродного материала от прочности исходного пластика показало, что при оптимальном содержании связующего 37–40% и оптимальном содержании пироуглерода 10–15% (привес 8–13%) для получения прочности в углерод-углеродном материале  $\sigma_{в.изг} \geq 30$  МПа углепластик должен обладать  $\sigma_{в.изг} \geq 80$  МПа.

Анализируя полученные данные, можно констатировать, что материал на стадии карбонизации должен иметь плотность  $d > 1,1$  г/см<sup>3</sup>, пористость 18–24%, прочность при изгибе  $\sigma_{в.изг} \geq 100$  МПа.

Зависимость прочности боросилицированного

материала от прочности углепластика имеет аналогичный характер, несмотря на большой разброс данных по прочности боросилицированного материала, связанный со сложностью и многостадийностью технологии получения материала. Для получения необходимой прочности боросилицированного материала ( $\sigma_{в.изг} \geq 100$  МПа) углепластик должен иметь плотность  $\geq 1,25$  г/см<sup>3</sup>; содержание связующего  $\geq 37\%$ ; общую пористость  $< 9,5\%$ ; прочность при статическом изгибе  $\sigma_{в.изг} = 75-90$  МПа.

#### **Физико-механические характеристики материала Гравимол-В**

Для оценки работоспособности материала Гравимол-В на «Буране» необходимо исследование его характеристик в диапазоне рабочих температур  $-130 \div +1650^\circ\text{C}$ .

Исследования проводились на образцах материала с плотностью  $1,7-2,0$  г/см<sup>3</sup> с оптимальным содержанием компонентов на всех технологических процессах получения материала Гравимол-В.

На образцах материала Гравимол-В проведен анализ его элементного состава (НИИграфит):

- углерода 51,1% (42,7–68,8);
- карбида кремния 48,9% (36,2–57,3), в том числе бора 4,7% (3,3–5,3).

При определении пористости расчетным методом было установлено, что ее значения для материала Гравимол-В колеблются в пределах 0–12% (для расчета использовалась плотность волокна  $1,45$  г/см<sup>3</sup>, плотность матрицы  $2,8$  г/см<sup>3</sup>).

#### **Исследование прочностных характеристик**

Прочность при статическом изгибе определялась на образцах размером  $60 \times 10 \times 8$  мм (скорость нагружения  $1$  мм/мин); прочность при сжатии – на образцах размером  $15 \times 10 \times 8$  мм (скорость нагружения  $10$  мм/мин); прочность при растяжении – на образцах в виде лопаточек длиной  $75$  мм. Прочностным испытанием при сдвиге подвергали образцы с проточкой по толщине. На копровом маятнике была определена удельная ударная вязкость материала (образцы размером  $60 \times 10 \times 8$  мм). При температурных испытаниях образец для полного прогрева (или охлаждения) выдерживался в течение  $20-30$  мин. Как показывают представленные данные (табл. 18 и 19), все механические характеристики материала Гравимол-В соответствуют ТЗ и близки по своим значениям характеристикам материала Гравимол. Однако следует заметить, что минимальные значения характеристик материала Гравимол-В выше, чем у материала Гравимол.

Образование матрицы из карбида кремния приводит к большой хрупкости материала. Аналогичное явление наблюдалось и для материала Гравимол. Благодаря использованию в материале Гравимол-В ткани ТНУ-4, имеющей более толстый жгут, чем в ткани ТКК-2, материал Гравимол-В обладает меньшей хрупкостью, чем материал Гравимол. Это

дало возможность получить для материала Гравимол-В значительно более высокие характеристики – такие как удельная ударная вязкость (в 2 раза), усталостная прочность при симметричном изгибе на базе  $10^7$  циклов (на  $>40\%$ ), коэффициент вязкости разрушения (почти в 3 раза), а также снизить модуль упругости (почти в 2 раза).

Деформация материала Гравимол-В при растяжении значительно выше, чем у материала Гравимол ( $0,13-0,28\%$  по сравнению с  $0,04\%$ ), и приближается к значениям деформации углепластика. Получены характеристики длительной прочности (ОСТ 1.90068–79) материала Гравимол-В при  $20^\circ\text{C}$  на базе  $500$  ч:  $\sigma_{500} = 40-45$  МПа. Определение динамических характеристик образцов материала Гравимол-В позволило рассчитать коэффициент Пуассона, который из-за очень малых поперечных деформаций материала не удалось измерить при механических испытаниях.

Динамические модули упругости:

$$E_d = \frac{52,97}{47,27 - 58,77}, \text{ ГПа}; \quad G = \frac{21,93}{20,06 - 24,16}, \text{ ГПа};$$

$$\text{коэффициент Пуассона: } \mu = \frac{0,23}{0,21 - 0,26}.$$

В табл. 20 приведено изменение прочностных характеристик материала после циклического воздействия температур в диапазоне  $-130 \div +1650^\circ\text{C}$  (кратковременная прочность материала в этом диапазоне температур практически не меняется – см. табл. 19). Исследование изменения прочности материала при термоциклировании имеет особенно большое значение. Испытание проводилось по режиму: нагрев от  $20$  до  $1650^\circ\text{C}$ , выдержка  $10$  мин, охлаждение до  $20^\circ\text{C}$ , затем до  $-130^\circ\text{C}$ , выдержка  $10$  мин, нагрев до  $20^\circ\text{C}$ .

После термоциклирования при  $1650^\circ\text{C}$  ( $10$  циклов) наблюдается незначительное снижение массы ( $0,17\%$ ), прочность материала не снижается. Воздействие температуры  $1000^\circ\text{C}$  на воздухе в течение  $6$  циклов также не снижает прочности материала.

Волокнистая форма армирующего наполнителя и существенное различие в прочностных и деформативных характеристиках наполнителя и матрицы определяют анизотропию физико-механических свойств композиционного материала. В значительной степени анизотропия механических свойств композиции может быть снижена использованием тканых структур наполнителя. Материалы Гравимол и Гравимол-В обладают приблизительно равными показателями прочности при сжатии и изгибе, а также при растяжении и сдвиге.

Особенности материалов связаны с особенностями используемых волокнистых наполнителей и технологии их получения, а именно: искривление углеродного жгута при ткачестве и разупрочнение его при боросилицировании снижает прочность при растяжении и сжатии, прошивка тканого па-

Таблица 18

Свойства	Прочностные характеристики материала Гравимол-В		
	Значения свойств* материалов		
	по ТЗ	Гравимол	Гравимол-В
Плотность, г/см <sup>3</sup>	1,7–2,0	1,7–2,0	1,7–2,0
Предел прочности при растяжении, МПа	35–40	$\frac{40}{26-63}$	$\frac{40}{34-44}$
Модуль упругости при растяжении, ГПа	16	$\frac{59}{33-70}$	$\frac{40}{26-63}$
Относительное удлинение, %	–	0,04	$\frac{0,28}{0,26-0,30}$
Предел прочности при изгибе, МПа	100	$\frac{107}{68-140}$	$\frac{111}{86-146}$
Предел прочности при сжатии, МПа	90	$\frac{92}{70-110}$	$\frac{124}{102-166}$
Предел прочности при сдвиге, МПа	25	$\frac{26}{21-36}$	$\frac{38}{24-48}$
Удельная ударная вязкость, Дж/см <sup>2</sup>	15	$\frac{45}{30-60}$	$\frac{77}{75-86}$
Усталостная прочность $\sigma_{-1}$ , МПа (симметричный изгиб), на базе $N=10^7$ циклов	30	40	70
Коэффициент Пуассона $\mu$	–	$\frac{0,24}{0,23-0,26}$	$\frac{0,23}{0,21-0,26}$

\* В числителе – средние значения, в знаменателе – минимальные и максимальные.

Таблица 19

## Изменение прочностных характеристик материала Гравимол-В в диапазоне температур -130÷+1650°С

Свойства	Значения свойств* при температуре, °С			
	-130	20	1250	1650
Предел прочности при статическом изгибе, МПа	–	$\frac{111}{86-146}$	–	$\frac{101}{72-140}$
Предел прочности при сжатии, МПа	$\frac{149}{114-229}$	$\frac{124}{102-166}$	$\frac{122}{98-143}$	10,0
Предел прочности при сдвиге, МПа	$\frac{44}{35-52}$	$\frac{38}{24-48}$	–	$\frac{44}{35-61}$
Предел прочности при растяжении, МПа	$\frac{41}{37-42}$	$\frac{40}{34-44}$	–	$\frac{44}{35-61}$
Удельная ударная вязкость, Дж/см <sup>2</sup>	$\frac{80}{66-108}$	$\frac{77}{75-86}$	$\frac{54}{39-69}$	–

\* В числителе – средние значения, в знаменателе – минимальные и максимальные.

Таблица 20

## Влияние циклического воздействия температур на свойства материала Гравимол-В

Условия термоциклирования	Прочность при изгибе, МПа
Без термоциклирования (исходное состояние)	$\frac{121}{103-146}$
Нагрев от 20 до 1650°С, выдержка 10 мин, охлаждение до 20°С (10 циклов)	$\frac{110}{94-134}$
Нагрев от 20 до 1650°С, выдержка 10 мин, охлаждение до 20°С, затем до -130°С, выдержка 10 мин, нагрев до 20°С (10 циклов)	$\frac{121}{103-146}$
Нагрев до 1000°С электрическим током, выдержка в течение 20 мин, охлаждение до 20°С (на воздухе):	
2 цикла	$\frac{113}{88-137}$
4 цикла	$\frac{98}{79-117}$
6 циклов	$\frac{104}{80-127}$

кета увеличивает прочность при сдвиге. Матрица из SiC обладает довольно высокими характеристиками прочности при сжатии. Этот фактор, а также химическое взаимодействие матрицы с углеродными жгутами обеспечивают высокую прочность материалов при сжатии, что реализуется также при статическом изгибе. Использование тканых наполнителей – ТКК-2 и ТНГ-4 – в материалах Гравимол и Гравимол-В значительно снижает степень анизотропии упруго-прочностных свойств по сравнению, например, с анизотропией свойств высокомолекулярных полимерных композиционных материалов (ПКМ).

#### **Теплофизические и специальные свойства материала Гравимол-В**

По теплопроводности материал Гравимол-В удовлетворяет требованиям ТЗ. При повышении температуры происходит снижение теплопроводности материала, особенно вдоль волокна.

В НИИГрафит было проведено исследование изменения интегральной степени черноты в зависимости от температуры. Установлено, что значения  $\epsilon$  практически не зависят от температуры и изменяются в интервале значений 0,78–0,82.

Исследование изменения прочности Гравимола-В при воздействии облучения (температура при облучении 400°C) электронами с энергией поглощенной дозы 170 МГр показало, что изменения прочности материала при изгибе, а также его удельной ударной вязкости не наблюдается, материал радиационностоек.

Важной характеристикой материала является его стойкость к воздействию влаги и авиационных топлив и масел. За 3 мес влагопоглощение материала составляет 0,59%, водопоглощение 1,23%, бензопоглощение 0,71%, керосинопоглощение 2,02%. Выдержка в этих жидкостях приводит к изменению прочности материала. Воздействие влаги ( $\phi=98\%$ ) и воды в течение 3 мес снижает прочность материала на ~51%, воздействие бензина – на ~25%, а воздействие масла приводит к увеличению прочности на ~25%.

Исследование изменения прочности материала после выдержки в тропической камере показало (табл. 21), что материал тропически стоек. Наблюдается падение прочности материала после выдержки в течение 3 мес на ~10% и увеличение массы в среднем на 1,91%.

Материал грибостоек (балл 1), изменение прочности материала после микологических испытаний не превышает снижения прочности из-за действия влаги (~15%).

#### **Коррозионная активность материала**

Определение коррозионной активности материала Гравимол-В проводилось по отношению к ниобиевому сплаву. Как показали исследования водной вытяжки из материала, материал Грави-

мол-В обладает низкой активностью ( $pH=6,66$ ).

Испытание на коррозионную активность проводилось в течение 2 мес повторяющимися циклами по режиму: 6,5 сут во влажной камере при комнатной температуре и относительной влажности  $\phi=95-98\%$ , затем прогрев в течение 12 ч при температурах 60 и 160°C. В результате испытания установлено: контакт с материалом Гравимол-В не вызывает коррозии ниобиевого сплава.

#### **Теплозащитные характеристики материала**

Теплозащитные характеристики материала Гравимол-В исследовались на различных установках. Условия и результаты испытания приведены в табл. 22.

Полученные данные подтверждают (см. табл. 22), что материал Гравимол-В обладает высокой эрозионной стойкостью.

Заслуживают особого внимания испытания образцов материала, проведенные в Институте проблем прочности АН УССР. Испытания проводились на установке «Сигнал-1», условия работы которой очень жесткие в сравнении с требованиями ТЗ (среда – воздух, тепловой поток 550 кВт/м<sup>2</sup>). Изменение прочности материала Гравимол-В после нескольких циклов испытаний показывает, что повышение температуры приводит к увеличению прочности при изгибе материала, однако после воздействия потока плазмы в течение 600 с прочность снижается, достигая на 900-й секунде первоначальных значений.

#### **Стойкость к термоциклированию**

Испытание на термоциклирование образцов материала Гравимол-В проводилось по согласованной с предприятием «Молния» схеме:

– нагрев образцов до +1650°C в вакуумной камере, выдержка в течение 10 мин, охлаждение образцов до +20°C;

– охлаждение образцов от +20°C и до -130°C, выдержка в течение 15 мин, нагрев до +20°C.

По приведенным схемам было проведено 100 циклов термоциклирования образцов материала Гравимол-В (табл. 23). Изменение механической прочности материала оценивалось по изменению прочности образцов при статическом изгибе, сжатии, сдвиге после 10, 50 и 100 циклов при температуре испытания 20°C (образцы для определения предела прочности при сжатии и сдвиге изготовлялись из образцов для  $\sigma_{в.изг}$  после проведения испытания).

Результаты проведенных исследований показали, что материал Гравимол-В сохраняет работоспособность после 100 циклов, имитирующих работу изделия ВКС «Буран».

#### **Молниестойкость материала Гравимол**

Как известно, наиболее теплонагруженными элементами летательных аппаратов являются носовой обтекатель и кромки крыльев. Поскольку

Таблица 21

## Тропическая стойкость\* материала Гравимол-В

Характеристика**	Значения характеристик после выдержки в КТК в течение				
	без выдержки (исходное значение)	1 нед.	1 мес	2 мес	3 мес
Прочность при изгибе, МПа	$\frac{10,6}{10,3-10,7}$	$\frac{11,4}{9,8-12,9}$	$\frac{11,1}{10,2-12,5}$	$\frac{9,8}{8,3-11,8}$	$\frac{9,7}{8,0-11,0}$
Изменение массы, %	–	$\frac{0,54}{0,40-0,65}$	$\frac{0,65}{0,51-0,82}$	$\frac{1,78}{1,27-2,05}$	$\frac{1,91}{1,50-2,75}$

\* Режим испытания: при 50°C, 8 ч ( $\phi=100\%$ ) + 20°C, 12 ч ( $\phi=100\%$ ) + 20°C, 24 ч (сушка).

\*\* В числителе – средние значения, в знаменателе – минимальные и максимальные.

Таблица 22

## Результаты стендовых испытаний теплозащитных характеристик материала Гравимол-В

Установка	Условия испытания	Результаты испытания
ЖРД-2М	1923 К, 20 мин	Эрозионного разрушения нет
Плазмотрон «Сигнал-1» (ИПП АН УССР)	Среда – воздух; $q=550$ кВт/м <sup>2</sup> ; 1873 К, 1800 с; с предварительным охлаждением до 143 К	Линейный унос не обнаружен Массовый унос 1,38%
Аэродинамическая установка ТГ-1	$H_{эфф}=7270$ кДж/кг; 4000 К; $P_0=0,12$ ат; $Ma=2,5$	Массовый унос образца, кг/(м <sup>2</sup> ·с): $21,69 \cdot 10^{-3}$ при 1760 К $55,79 \cdot 10^{-3}$ при 1930 К
Плазмотрон (ИТМО АН БССР)	$H_{эфф}=12000$ кДж/кг; $P_0=105-110$ кПа	Линейный унос: 0,045 мм/с Массовый унос: 0,08 кг/(м <sup>2</sup> ·с)

Таблица 23

## Свойства материала Гравимол-В после термоциклирования

Количество циклов	Условный номер режима*	Предел прочности**, МПа			Потери массы, г/см <sup>2</sup>
		при изгибе	при сжатии	при сдвиге	
Без термоциклирования (исходное состояние)		$\frac{121,4}{103,4-146,1}$	$\frac{124}{102-166}$	$\frac{38}{24-48}$	–
10	1	$\frac{110,8}{94,2-133,7}$	–	–	0,0023
	2	$\frac{133,6}{110,3-154,7}$	$\frac{105,2}{76,1-140,7}$	$\frac{16}{10,2-21,8}$	
50	1	$\frac{120,8}{95,5-143,7}$	$\frac{93,7}{83,5-103}$	$\frac{16,6}{16-17,2}$	0,0028
	2	$\frac{104,7}{101,1-108,4}$	$\frac{113,7}{81-133,7}$	$\frac{19,7}{17,8-21,5}$	
100	1	$\frac{92}{73,5-103,6}$	$\frac{87,3}{69-105,6}$	$\frac{17,1}{13,7-20,6}$	0,0038
	2	$\frac{111,5}{72,6-151,5}$	$\frac{94,1}{66,1-120,3}$	$\frac{13,3}{13,1-13,5}$	

\* Режим 1: 20°C → 1650°C (вакуум, 10 мин) → 20°C; режим 2: 20°C → 130°C (15 мин) → 20°C.

\*\* В числителе – средние значения, в знаменателе – минимальные и максимальные.

именно эти элементы наиболее подвержены ударам молнии, изучение молниестойкости материалов с углеродной матрицей является одной из важных проблем, связанных с применением этого класса материалов в изделиях авиационной техники.

Наиболее стойкими к воздействию сильных токов являются материалы, относящиеся к классу проводников, и в этом отношении материалы с углеродной матрицей находятся в более выгодном положении по сравнению с обычными полимерными композиционными материалами. В последних электропроводность обуславливается в основном проводимостью наполнителя, в то время как в углерод-углеродном материале электропроводной является и углеродная матрица [16].

Объектом исследования являлись образцы материала углерод-углерод на основе многослойной графитированной ткани и углеродной матрицы, а также карбидной матрицы (Гравимол).

В работе исследовалось изменение электросопротивления углерод-углеродного материала и материала Гравимол вдоль и поперек слоев наполнителя до 1600°C. Нагревание образцов проводилось электротоком от источника постоянного тока (ИПТ) мощностью 20 кВт.

Получены зависимости сопротивления вдоль и поперек волокон от температуры, – данные показывают, что электросопротивление углерод-углеродного материала снижается постепенно с температурой. Следует отметить, что электросопротивление вдоль слоев на порядок меньше электросопротивления поперек слоев. Это обусловлено лучшей проводимостью волокон углеродного наполнителя по сравнению с углеродной матрицей.

Электросопротивление же материала на основе карбидной матрицы (Гравимол) с изменением температуры практически не меняется ни вдоль, ни поперек волокон.

Как известно, молния представляет собой электрический искровой разряд высокой интенсивности, а возникающий при этом ток содержит постоянную составляющую с параметрами  $I=200$  А и  $Q=200$  Кл, действующую доли микросекунды, и импульсную составляющую с амплитудными значениями токов  $I=200$  кА, действующую в течение 1с [17, 18].

Исследование углерод-углеродного материала при действии мощного импульсного тока с последующим протеканием относительно небольшого по величине, но длительного постоянного тока осуществлялось с помощью генератора импульсных токов (ГИТ) и источника постоянного напряжения (ИПН): энергия генератора 20 кДж, максимальная величина тока 300 кА, длительность импульса не превышает 150 мкс.

Стойкость материала с углеродной матрицей к воздействию импульсной составляющей тока молнии определялась в два этапа.

Первый этап представляет собой анализ поражения испытываемых образцов, заключающийся в оценке состояния поверхности. Оценка зон разру-

шения производилась в соответствии со следующей условно принятой классификацией типов поражения:

- тип А – сквозное отверстие;
- тип В<sub>1</sub> – расщепление армирующего наполнителя со стороны входа канала молнии;
- тип В<sub>2</sub> – то же, но с противоположной стороны;
- тип В<sub>12</sub> – изменение цвета поверхности образца.

Результаты качественного анализа приведены в табл. 24.

Наибольшие повреждения при воздействии электрического заряда, имитирующего разряд молнии, наблюдаются у углепластика на основе полимерной матрицы. Со стороны воздействия удара наблюдается незначительное разрушение армирующего наполнителя. На оборотной стороне образца наблюдается лишь изменение цвета поверхности образца. У материала с углеродной и карбидной матрицами наблюдается изменение цвета поверхности материала.

Следует отметить, что толщина образца оказывает существенное влияние на характер разрушения: например, у образца материала с углеродной матрицей толщиной 6 мм наблюдается изменение цвета лишь со стороны входа канала молнии, а при толщине 3 мм это изменение наблюдается и с противоположной стороны. Аналогичная картина наблюдается у образцов с карбидной матрицей, т. е. происходит изменение цвета с обеих сторон образца.

Интересные результаты получены при исследовании влияния температуры на поражение материала электрическим разрядом молнии. Так, при температуре 1200°C практически не наблюдается никакого видоизменения образца, в то время как при 20°C имеется изменение цвета поверхности с обеих сторон.

Второй этап оценки стойкости материалов с углеродной матрицей к воздействию импульсной составляющей тока молнии проводился по степени сохранения прочности при изгибе в зависимости от расстояния от центра поражения. Испытания показали, что при поражении углепластика в центре удара теряется ~50% прочности. У материалов с углеродной матрицей толщиной 6 мм потери прочности не наблюдается, а при толщине 3 мм в центре наблюдается снижение прочности на ~50%. Следует отметить, что у образцов углепластика толщиной 3 мм наблюдалось сквозное отверстие от поражения молнией. На расстоянии 10 мм от центра удара прочность сохраняется у материалов с углеродной и карбидной матрицами.

Результаты проведенной работы показали (табл. 25), что материалы с углеродной и карбидной матрицами по сравнению с полимерными композиционными материалами обладают высокой стойкостью к воздействию электрических разрядов, имитирующих разряд молнии. Это является следствием их высокой электро- и теплопроводности.



Таблица 24

## Молниестойкость углерод-углеродного материала

Условный номер образца	Тип материала	Условия испытания				Температура, °С	Тип поражения
		Переносимый заряд, Кл		Сила тока, кА			
2	Углепластик (6 мм)	0,225	100	70	200	20	B <sub>1</sub> B <sub>2</sub>
3	Материал с углеродной матрицей толщиной, мм: 6 3	0,255	200	75	200	20	B <sub>12</sub>
5		0,255	150	70	200	20	B <sub>12</sub>
6	Материал с карбидной матрицей (6 мм)	0,24	–	80	–	20	B <sub>12</sub>
7	Материал с карбидной матрицей (3 мм)	0,255	200	85	200	20	B <sub>12</sub>

Таблица 25

## Сохранение прочности углепластиковых материалов при изгибе после испытаний на молниестойкость

Условный номер образца	Тип материала	Толщина, мм	Условия испытания					σ <sub>изг.</sub> , МПа					σ <sub>изг.</sub> /σ <sub>изг.(исп.)</sub> , %				
			Температура, °С	Переносимый заряд, Кл	Сила тока, кА		при удалении от центра удара, мм										
					70	200	0	10	20	30	40	0	10	20	30	40	
1	Углепластик	6	20	0,225	100	70	200	410	780	790	820	810	51	81	81	100	100
2	Материал с углеродной матрицей	6	20	0,255	200	75	200	390	390	400	380	420	93	95	95	91	100
3		3	20	0,225	150	70	200	560	930	900	900	1030	55	87	87	87	100
4	Материал с карбидной матрицей «Гравимол»	6	20	0,240	–	80	–	1120	990	1060	950	1000	99	106	106	95	100
5		3	20	0,255	200	85	200	840	890	890	900	930	95	95	95	97	100

## Технология изготовления углепластиковых деталей изделия «Бор» и типовой секции кромки крыла ВКС «Буран»

В практике промышленного изготовления изделий из армированных пластиков используется значительное число способов формования деталей с учетом особенностей отверждения полимерных связующих, требований к оснастке, создания необходимых давлений и температур и т. д. Применительно к деталям «Бурана» и обтекателя изделия «Бор-4» процесс формования углепластиков на основе фенолформальдегидных связующих может быть осуществлен следующими способами:

- вакуумным;
- автоклавным;
- прессованием в форме с жестким пуансоном и матрицей;
- с помощью пресс-камеры и эластичного пуансона;
- пропиткой под вакуумом и давлением.

Рассмотрим кратко достоинства и недостатки указанных способов формования.

При вакуумном формовании сравнительно небольшое давление (50–80 кПа), необходимое для прессования изделий, образуется за счет разности давлений между наружным атмосферным давлением и внутренним разрежением, создаваемым в полости между резиновым чехлом и жесткой формой. Метод применяется для изготовления сравнительно небольших серий изделий; недостаток – сравнительно невысокое качество изделий.

Автоклавный метод формования применяется при изготовлении большой серии крупных и сложных изделий, давление прессования составляет 0,5–2,5 МПа, благодаря чему получают высокопрочные изделия. Для реализации метода необходимо наличие автоклава.

Прессование изделий с помощью жесткого пуансона и матрицы широко применяется для изготовления изделий сравнительно небольших габаритов; осуществляется на гидравлических прессах. Применительно к деталям изделия ВКС и «Бор-4» потребовалось бы уникальное прессовое оборудование, а для «закрытых» деталей, каким является обтекатель изделия «Бор-4», необходимо изготовление очень сложной пресс-формы.

Широко применяемый способ «пресс-камеры» заключается в том, что формируемое изделие располагается в замкнутой полости между жесткой и эластичной частями пресс-формы. Давление на изделие передается через эластичный пуансон или матрицу. Способ обеспечивает получение монолитных и высокопрочных изделий; его недостатком является необходимость изготовления прочных и массивных форм.

Способ формования изделий с помощью упругого пуансона и жесткой матрицы применяется для изготовления «глубоких» изделий. Достоинство способа состоит в том, что эластичный (как правило, резиновый) пуансон создает высокие равномерные гидростатические давления; отпадает необходимость в металлическом пуансоне (по сравнению с пресс-камерой); обеспечивается изготовление высокопрочных изделий с оптималь-

ными физико-механическими показателями. Однако изготовление деталей, имеющих ребра жесткости, этим методом затруднено; также для «глубоких» деталей затруднительно добиться равномерного распределения связующего.

Метод пропитки под вакуумом и давлением обеспечивает получение монолитных и однородных крупногабаритных изделий высокого качества и точности размеров. Метод заключается в том, что пакет армирующего наполнителя, помещенный в зазор между матрицей и пуансоном, вакуумируется, под избыточным давлением пропитывается связующим, после чего связующее отверждается.

Следует отметить, что 90–95% антенных обтекателей для авиационной и ракетной техники из армированных пластиков изготавливают этим методом. Для этих целей в ВИАМ специально разработан ряд связующих: фенолформальдегидного, эпоксидного, кремнийорганического и других типов (ФН, 9МР, ЗДТ-10 и т. д.).

По результатам анализов чертежей конструкции носового обтекателя и существующих методов формования изделий из армированных пластиков выбран метод формования эластичным пуансоном в жесткой матрице, что обусловлено как сложностью формы и значительными размерами носового обтекателя изделия, так и сложностью при изготовлении и эксплуатации жесткого пуансона подобной конфигурации.

Выбранный метод формования предопределил выбор материала углепластика – на основе однослойной ткани ТКК-2 и фенолформальдегидного связующего марки ЛБС с пассивным растворителем, что позволяет использовать препреги материала.

В отличие от конструкции обтекателя кромка крыла является составной из отдельных секций, отличающихся друг от друга геометрическими размерами и конфигурацией, в связи с этим изготовление материала углепластика должен обеспечивать точность геометрических размеров секций для их стыковки. Поэтому для изготовления кромок крыльев был выбран метод формования в жестких формах – метод пропитки под вакуумом и давлением.

Выбранный метод формования также предопределил выбор материала – углепластика на основе многослойной графитированной ткани ТНУ-4 и связующего ФН.

Следует иметь в виду, что свойства образцов из деталей, тем более деталей сложной конфигурации (в первую очередь, механические из-за кривизны образцов, влияния масштабного фактора и т. д.), отличаются от данных, полученных на лабораторных образцах. Поэтому производится корректировка лабораторных результатов для определения прочностных и других свойств материала изделий.

### Эксплуатационные характеристики деталей из материалов Гравимол и Гравимол-В

Предприятиями НПО «Технология» и НИИГрафит изготовлена партия экспериментальных секций кромки крыла изделия ВКС «Буран». Углепластиковые заготовки производились на предприятии НПО «Технология» методом пропитки под вакуумом и давлением согласно разработанного директивного технологического процесса. Характеристики изготовленных углепластиковых заготовок (табл. 26) соответствовали ТУ.

Полученные результаты испытаний образцов, вырезанных из деталей 15.004.08.2 и 15.005.08.2, позволяют сделать вывод о том, что материал Гравимол-В в составе изделия имеет физико-механические свойства, близкие к требованиям ТЗ и ТУ. Согласно «Комплексной программе экспериментальной отработки ТЗП и жаростойких конструкций из материала углерод-углерод изделия „Бор-4“» в ЦАГИ были проведены испытания носовой части фюзеляжа с носовыми обтекателями и элементами крепления из материала Гравимол-В. Они показали, что конструкция обтекателя может быть испытана в летных испытаниях изделия «Бор-4».

Обтекатели из материала Гравимол-В прошли летную эксплуатацию в составе изделия «Бор-4».

Таким образом, в результате проведенных совместных работ разработан жаростойкий углерод-углеродный материал Гравимол-В с уровнем свойств, соответствующих требованиям ТЗ.

В НПО «Технология» и НИИГрафит была изготовлена партия носовых обтекателей и крепежных элементов изделия «Бор-4» (рис. 5).

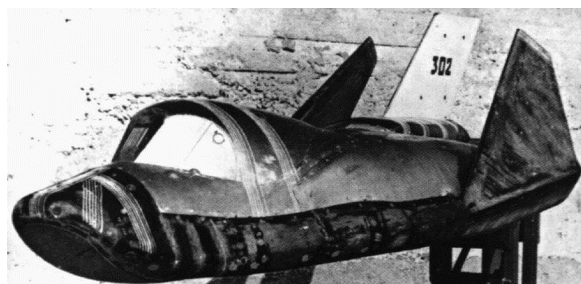


Рис. 5. Макетное изделие «Бор-4» после летных испытаний

Углепластиковые заготовки изготавливались на предприятии НПО «Технология» методом формования эластичным пуансоном при  $P_{уд}=10$  МПа и температуре  $170^{\circ}\text{C}$  с выдержкой при этой температуре 6 ч. Все высокотемпературные процессы проводились в НИИГрафит. Карбонизацию деталей осуществляли в плотноутрамбованной засыпке в газовых печах обжига. Температура карбонизации  $1000^{\circ}\text{C}$ , продолжительность процесса 120 ч. Уплотнение пироуглеродом проходило при температуре  $1000^{\circ}\text{C}$  в течение 52 ч, после чего проводилась термообработка при  $2100^{\circ}\text{C}$  в течение 1 ч.

Таблица 26

Характеристика	Свойства углепластиковой заготовки экспериментальной секции	
	Значения свойств* заготовки	
	15.004.08.2	15.005.08.2
Плотность, г/см <sup>3</sup>	1,7–2,0	1,7–2,0
Предел прочности при изгибе, МПа	$\frac{131}{112-141}$	$\frac{118}{80-127}$
Предел прочности при сжатии, МПа	$\frac{100}{51-103}$	$\frac{116}{95-141}$
Предел прочности при сдвиге, МПа	$\frac{19}{15-24}$	$\frac{23}{17-30}$
Удельная ударная вязкость, Дж/см <sup>2</sup>	$\frac{193}{146-230}$	$\frac{166}{147-183}$
Водопоглощение, %	$\frac{0,39}{0,33-0,50}$	$\frac{0,40}{0,37-0,50}$
Коэффициент черноты	0,80	0,81
Температурный коэффициент линейного расширения: $\alpha \cdot 10^6, K^{-1}$	3,5	3,4
Предел прочности при растяжении, МПа	$\frac{63}{59,4-66,3}$	$\frac{48}{36,7-48}$

\* В числителе – средние значения, в знаменателе – минимальные и максимальные.

Таблица 27

#### Результаты испытания образцов материала Гравимол\*, вырезанных из изделия «Бор-4»

Свойства	Значения свойств при температуре испытания, °С			
	-130	+20	+900	+1650
Плотность, г/см <sup>3</sup>	–	2,1	–	–
Предел прочности при изгибе, МПа	–	68	–	80
Предел прочности при сжатии, МПа	179	133	136	–
Температурный коэффициент линейного расширения: $\alpha \cdot 10^6, K^{-1}$	–	–	4,0	6,0
Предел прочности при сдвиге, МПа	–	36–39	–	–

\* Материал: 3 слоя ткани ТНУ-4 + 1 слой ткани ТНУ-2; боросилицирование деталей.

Боросилицирование провели при 2000°С в шихте из 15% бора и 85% кремния. Из детали были вырезаны образцы для определения физико-механических характеристик материала Гравимол (табл. 27). Так как образцы, вырезанные из изделия, обладают более высокой плотностью по сравнению с оптимальной, то наблюдается более низкая прочность при изгибе и удельная ударная вязкость и более высокая прочность при сжатии.

Полученные результаты позволяют сделать вывод о том, что физико-механические свойства материала Гравимол в составе изделия близки к характеристикам, заданным в ТЗ.

В НИИГрафит проведено исследование внутренних напряжений носового обтекателя изделия «Бор-4», которое показало, что в углепластиковой детали внутренние напряжения не превышают 22 МПа. В результате высокотемпературных процессов, в первую очередь боросилицирования, внутренние напряжения возрастают до 33,7 МПа.

При тепловых испытаниях воспроизведены тепловые режимы нагружения с максимальной температурой 1650°С в критической точке. В процессе испытаний перепад температур по поверх-

ности носового обтекателя достигал значения 1490 К. Образец носка выдержал основные и дополнительные тепловые испытания без разрушений. После тепловых испытаний проведены статические испытания обтекателя. Обтекатель выдержал заданные расчетные нагрузки, после чего, в соответствии с программой испытаний, доведен до разрушения при давлении, в 3,36 раза превышающем эксплуатационное.

#### Прочие жаропрочные материалы, использованные в орбитальном корабле «Буран»

В качестве высокотемпературных барьеров для обеспечения эксплуатационных характеристик агрегатов с высокой тепловой нагрузкой применены теплоизоляционные шнуры. Они обладают высокими теплоизоляционными свойствами на воздухе и в вакууме при низких и высоких температурах. Шнуры ШТКк-15 изготавливаются с кварцевой оплеткой [5].

Основные характеристики шнура ШТКк-15:  
 Материал . . . . . нитевидные кристаллы  
 сердцевины . . . . . карбида кремния;

Диаметр, мм . . . . . 15–2;  
 Масса 1 пог. м, г . . . . . 5±5;  
 Усилие разрыва, Н . . . . . 30;  
 Рабочая температура, °С . . . . . -130÷+1300.

Такие шнуры рекомендуется к применению в авиационной, металлургической, химической и других отраслях в качестве барьера, препятствующего проникновению высокотемпературного потока в зазоры неподвижных соединений узлов и агрегатов.

В качестве теплоизоляционных прокладок и термомостов использован стеклотекстолит СТАФ-1, представляющий собой композицию из минерального связующего и кремнеземной ткани. Детали необходимой конфигурации изготавливаются из листового стеклотекстолита различной толщины путем его механической обработки.

#### Свойства стеклотекстолита марки СТАФ-1

Свойства	Значения свойств при температуре испытания, °С			
	20	500	600	700
Предел прочности при растяжении, МПа	21	46	51,5	54,5
Модуль упругости $E$ , ГПа	82,4	–	–	–
Предел прочности при сжатии, МПа	24	45	48	50
Предел прочности при изгибе, МПа	42,5	80,0	77,5	77,0

Ресурс работы материала: 600°С, 200 ч; 700°С, 50 ч.

#### Заключение

МКС «Буран» успешно выдержал летные испытания в беспилотном режиме – все жаростойкие материалы соответствовали техническому заданию и работоспособны в условиях эксплуатации корабля.

Следующий этап разработки и применения углерод-углеродных материалов – конструкции деталей авиадвигателей, авиационных тормозов, сопловых аппаратов, ракетных двигателей.

В работах, выполненных в ВИАМ в 1985–1990 гг., показано, что такое увеличение прочности может быть обеспечено благодаря использованию высокопрочных углеродных наполнителей тонких номиналов без поверхностной обработки и путем уплотнения карбонизованной матрицы с помощью многократных процессов пекопропитки-карбонизации в сочетании с заключительным пироуплотнением. Полученный углерод-углеродный материал при плотности 1,55–1,7 г/см<sup>3</sup> имеет высокий уровень физико-механических характеристик.

С целью повышения ресурса и надежности покрытий и температур эксплуатации дальнейшие разработки в области создания углерод-углеродных материалов должны быть направлены, в первую очередь, на совершенствование комбинированных систем защиты от окисления и на

снижение дефектности границы раздела углеродное волокно–углеродная матрица для увеличения коэффициента реализации прочности новых высокомодульных и высокопрочных углеродных наполнителей тонких номиналов [19, 20].

В работах по созданию углерод-углеродных и жаропрочных композитов для МКС «Буран» принимали участие сотрудники ВИАМ: Б.В. Перов, И.В. Соболев, Г.М. Гуняев, Т.Н. Кавун, О.А. Комарова, Е.А. Барбашов, В.Т. Минаков, В.Н. Кириллов, Б.А. Киселев, И.Ф. Давыдова, Б.Г. Браверман, Т.Г. Сорина, А.И. Сургучева; от НИИГрафит: В.И. Костиков, С.А. Колесников, А.Н. Шуршаков, Е.Н. Локшин, А.С. Луценко, И.М. Субботина, В.В. Коноютин, В.Д. Телегин, Ф.А. Панкратова, Г.А. Кравецкий, А.Д. Аникин, П.И. Золкин, В.Н. Барабанов, Н.Н. Дергунова, И.А. Дмитриев, Л.С. Леонова; от НПО «Молния»: О.А. Мордовин, И.Л. Гутман, Г.В. Куликова; от Московского электродного завода: Б.Г. Юдин, Ю.Ф. Гнедин, А.К. Грачев, А.И. Обьедков.

Специально разработанные в ВИАМ углерод-углеродные композиционные материалы Гравимол и Гравимол-В с противоокислительной защитой от воздействия высоких температур гиперзвуковых газовых потоков для обеспечения многоразового использования носового кока и кромки крыльев изделия ВКС «Буран» после свертывания программы как отдельные материалы своего развития не получили, однако положили начало новым исследованиям, экспериментам и разработкам аналогичных материалов, нашедших в дальнейшем свое применение.

Так, в настоящее время перечисленные преимущества углерод-углеродных композиционных материалов позволили – как и предполагали разработчики ВИАМ – успешно применять их аналоги в качестве тормозных дисков в авиационных тормозах; соплах ракетных двигателей; в защитных накладках крыльев космических челноков, что обеспечивает снижение массы деталей на 25–60%, повышение рабочих температур на 400–600°С, снижение удельного расхода топлива; в прессформах и тиглях; для роторов турбин, труб высокого давления, подшипников скольжения, уплотнений и т. д. Особо следует отметить повышающийся интерес к использованию углерод-углеродных композиционных материалов в электротехнике.

Такое широкое внедрение углерод-углеродных материалов возможно благодаря тому, что углерод-углеродные композиционные материалы обладают высокой биосовместимостью, устойчивостью к влиянию биологической среды, отсутствием токсичности. Кроме того, эти материалы могут применяться в медицине, так как электропроводность углерод-углеродных композиционных материалов близка к электропроводности человеческого тела. В машиностроительной промышленности углеродный композиционный материал употребляется как неметаллический материал для самосмазывающихся тяжело нагруженных подшипников скольжения в узлах трения. При нормальных усло-

виях материал нейтрален к атмосферному влиянию и агрессивному воздействию кислот и щелочей.

В качестве примеров успешного применения углерод-углеродных композиционных материалов

можно отметить тепловые узлы и комплектующие элементы для печей, в которых проводится плавка, спекание, обжиг, выращивание монокристаллов, термостатирование.

## ЛИТЕРАТУРА

1. Бушуев Ю.Г. Углерод-углеродные композиционные материалы. М.: Металлургия. 1994.
2. Каблов Е.Н., Гращенков Д.В., Исаева Н.В., Солнцев С.С. Перспективные высокотемпературные керамические композиционные материалы //Российский химический журнал. 2010. Т. LIV. №1. С. 20–24.
3. Гуняев Г.М., Портной К.И. Композиционные материалы конструкционного назначения /В кн.: Справочник металлиста. Т. 2. М.: Машиностроение. 1976. С. 584–599.
4. Гуняев Г.М., Чурсова Л.В., Комарова О.А., Гуняева А.Г. Конструкционные углепластики, модифицированные наночастицами //Авиационные материалы и технологии. 2012. №5. С. 277–286.
5. Дудар Э.Н. Многоцветные аэрокосмические летательные аппараты и системы – особенности полета и решаемые задачи //Вестник Российской академии естественных наук. Российская инженерная академия. 2011. №3. С. 95–101.
6. Гофин М.Я. Жаростойкие и теплозащитные конструкции многоцветных аэрокосмических аппаратов. М.: ЗАО ТФ Мир. 2003. 671 с.
7. Гуняев Г.М. Конструирование высоко модульных полимерных композитов. М.: Машиностроение. 1977. 160 с.
8. Гуняев Г.М., Кривонос В.В., Румянцев А.Ф., Железина Г.Ф. Полимерные композиционные материалы в конструкциях летательных аппаратов //Конверсия в машиностроении. 2004. №4 (65). С. 65–69.
9. Мурашов В.В. Неразрушающий контроль заготовок и деталей из углерод-углеродного композиционного материала для многоцветного космического корабля «Буря» //Труды ВИАМ. 2013. №4. (электронный научный журнал).
10. Соколкин Ю.В., А.М. Вотинов и др. Технология и проектирование углерод-углеродных композитов и конструкций. М.: Наука. 1996. 239 с.
11. Туманов А.Т., Гуняев Г.М., Перов Б.В., Тимофеева С.Д., Кудин В.А., Соболев И.В., Мигунов В.П., Касаточкин А.В. Армированный углерод-углеродный материал /В сб. трудов конференции по нитевидным кристаллам ГИПХ. Редкино. 1975. С. 30–34.
12. Гуняев Г.М., Сорина Т.Г. Термоустойчивость наполненных пластиков на основе фенолоальдегидных, полиэфирных и эпоксидных связующих /В кн.: Термоустойчивость пластиков конструкционного назначения. М.: Химия. 1980. 161 с.
13. Гуняев Г.М., Перов Б.В., Кузнецова М.А., Кобец Л.П. Полимерные композиционные материалы, упрочненные углеродными волокнами //Авиационная промышленность. Приложение к журн. 1970. №3. С. 18–21.
14. Гуняев Г.М., Соколова Н.Л., Поповкина Г.А. Пластики в авиационной технике. М.: ВИАМ. 1964. 23 с.
15. Бутырин Г.М., Конокотин В.В. Пористая структура и газопроницаемость углерод-углеродной основы композита Гравимол на высокотемпературных стадиях технологического процесса //Новые огнеупоры. 2012. №5. С. 46–52.
16. Гуняев Г.М., Митрофанова Е.А., Ярцев В.А., Сорина Т.Г., Соболевская Е.Г., Ларионов В.П., Агапов В.Г., Сергиевская И.М. Молниезащита высоко модульных полимерных композиционных материалов //Авиационная промышленность. 1985. №10. С. 44–48.
17. Гуняев Г.М., Чурсова Л.В., Раскутин А.Е., Гуняева А.Г. Молниестойкость современных полимерных композитов //Авиационные материалы и технологии. 2012. №2. С. 36–43.
18. Гуняев Г.М., Митрофанова Е.А., Ярцев В.А., Сорина Т.Г., Соболевская Е.Г. Молниестойкость углепластиковых конструкций /В сб. Авиационные материалы на рубеже XX–XXI веков. М.: ВИАМ. 1994. С. 595–599.
19. Бушуев В.М., Удинцев П.Г., Чунаев В.Ю., Ершова А.Н. Перспективы применения углеродных композиционных материалов в химическом аппаратостроении //Химическая промышленность. 2003. Т. 80. №3. С. 38–45.
20. Каблов Е.Н. Стратегические направления развития материалов и технологий их переработки на период до 2030 года //Авиационные материалы и технологии. 2012. №5. С. 7–17.