

УДК 539.319:678.027.94

Чесноков А.В.

Восточноукраинский национальный университет им. В. Даля. Украина, Луганск

## ПРОНИЦАЕМОСТЬ РЕАГЕНТОМ ПРОСТРАНСТВЕННЫХ АРМИРУЮЩИХ СТРУКТУР ПРИ НАСЫЩЕНИИ УГЛЕРОДОМ МАТРИЦЫ

## Анотація

У статті наведено обґрунтування необхідності і перспективності створення стержневих просторових армуючих структур (ПАС) придатних до газофазного термоградієнтного методу насичення вуглецем матриці. Приведені залежності що розкривають механізм руху реагенту у міжволоконному просторі ПАС. Отримані закономірності зміни порового простору при зміні початкового діаметру стержня і виду ПАС, підтверджена перспективність нового способу отримання ПАС, що полягає у видаленні сполучного із стержня після складання ПАС. Отримані результати можуть бути використані для прогнозування на стадії проектування ПАС вуглець-вуглецевого композиційного матеріалу якості їх насичення вуглецем матриці.

## Abstract

The substantiate of necessity and perspective of creation of the cored spatial reinforcing structures (SRS) is re-sulted suitable for the thermal gradient chemical vapor infiltration method of saturation the carbon of matrix in the article. Dependences over are brought exposing a mechanism motions of reagent in interfibre space of reinforcing material. Conformities to law of change of interfibre space are got at the change of initial diameter of bar and method of receipt SRS, perspective of new method of receipt is confirmed SRS consisting in a delete connective from bars after assembling SRS. Can be drawn on the got results for prognostication on the stage of planning PASS of carbon-carbon composition material of quality of saturation the carbon of matrix.

## Введение

Согласно Общегосударственной программе целевой научно-технической космической программы Украины на 2008–2012 года отмечается необходимость проведения исследований для совершенствования воздушно-космической системы многоразового использования "Воздушный старт" и материалов с улучшенными характеристиками [1].

Углерод-углеродные композиционные материалы (УУКМ) незаменимы, благодаря высоким удельным прочностным характеристикам, стой-

кости к тепловому удару и др., что обусловило их применение для внешней теплозащиты воздушно-космических самолетов, и внутренней теплозащиты ракетных двигателей на твердом и жидком топливе (носовые обтекатели, передние кромки крыльев, термозащитные плиты, насадок критического сечения, раструб сопла, газовые рули и т.д.), а также в тормозных системах, печах, формах для горячего прессования, трубопроводах ядерных реакторов, имплантатах для медицины. Снижение стоимости материала расширяет области его эффективного применения. Совершенствование технологии производства УУКМ во всем мире относится к приоритетным направлениям, определяющим обороноспособность и научно-технический потенциал государства, владеющего ими [2], при этом особое внимание уделяется реализации полного цикла производства материала, без международной кооперации. В ракетно-космической технике используется примерно 18% от общего объема производства УУКМ, который в настоящее время в мире составляет свыше 1000 т/год и увеличивается ежегодно. Требования к УУКМ, используемым в ракетно-космической технике, наиболее высокие по сравнению с другими сферами их применения и постоянно ставятся задачи повышения их эксплуатационных характеристик.

УУКМ состоит из углеродного армирующего каркаса, представляющую собой пространственную армирующую структуру (ПАС) и углеродной матрицы, каждая из составляющих имеет целый ряд способов осуществления, что существенно влияет на себестоимость получаемого материала и его характеристики.

Лучшие эксплуатационные характеристики имеют материалы на основе стержневых ПАС, вследствие того, что все углеродные волокна одинаково натянуты и имеют равномерное расположение в объеме материала. Перспективными являются материалы, полученные на основе стержневых ПАС 3D, 4D и 4D-л.

Насыщение углеродом матрицы осуществляют следующими методами: газофазным — с применением газообразных углеводородов (природный газ, метан, пропан-бутан, бензол и т.д.); жидкофазным — с применением жидких углеводородов (пеки, смолы); комбинированным — использующий сочетание указанных методов в заданной последовательности.



### Состояние проблемы

Традиционно стержневые ПАС насыщают углеродом матрицы из жидкой фазы. После формирования сечения стержня на его поверхности получают плотное расположение волокон скрепленных связующим, проникнуть в межволоконное пространство реагент может только при высоком давлении, о чем свидетельствуют экспериментальные данные, приведенные в работе [3]. Существенным недостатком жидкофазного насыщения является длительность технологического процесса — от 2 до 12 месяцев, к тому же в Украине нет необходимого комплекса оборудования.

Термоградиентный газофазный метод позволяет получить высококачественную пироуглеродную матрицу, с более высокими эксплуатационными свойствами, за одну стадию насыщения. Весомый вклад в развитие газофазных методов уплотнения пористых сред пироуглеродом внес отдел "Графитовых, углеродных и углерод-углеродных материалов" Национального научного центра "ХФТИ" под руководством проф. В.А. Гурина. Скорость движения зоны пиролиза составляет ~0,25 мм/час [4]. Потенциальные возможности специализированного научно-производственного комплекса газофазных технологий углерод-углерода, позволяет обеспечить годовой выпуск продукции до 40 тонн.

Получить качественный материал газофазным методом насыщения стержневых ПАС структур 3D, и 4D-л, собранных из стержней на основе углеродного волокна УКН-5000 и водного раствора ПВС, не удалось.

В настоящее время предложен новый метод получения стержневых ПАС [5], заключающийся в применении в качестве связующего при производстве стержней раствора углевода и удаление его после сборки ПАС. Параметры порового пространства ПАС не достаточно изучены, особый интерес представляет изменение порового пространства при изменении параметров ПАС.

**Целью исследований** являлось получение закономерностей движения реагента в поровом пространстве ПАС, определение параметров порового пространства и его взаимосвязи со способом получения ПАС, поиск рациональных параметров стержневых ПАС пригодных для газофазного термоградиентного метода насыщения углеродом матрицы.

### Основные положения

ПАС, полученная заданной структуры армирования сборки из предварительно сформованных углепластиковых стержней, представляет совокупность направленных пучков углеродных волокон, при этом волокно занимает до 46% объема, а

остальное — поровое пространство. Форма и размеры пор зависят от структуры ПАС и параметров армирующего материала.

Для определения проницаемости ПАС условно разделим поровое пространство на два вида — каналы и межволоконные поры. Каналами будем называть свободные участки, в которых нет армирующих волокон. Межволоконные поры образуются в армирующем материале за счет неплотного расположения волокон. Пространственное расположение межволоконных пор и каналов создают возможность движению углерод содержащего реагента в зону пиролиза. Для прогнозирования процессов происходящих при насыщении армирующих каркасов необходимо проанализировать проницаемость каркасов в зависимости от их структуры.

Межволоконные поры будем рассматривать как пористый материал. При рассмотрении потока через пористые материалы предполагаем, что поры имеют трубчатую цилиндрическую форму. К такому представлению приходится прибегать для упрощения расчетов, хотя в общем случае сечение пор не будет круглым, и стенки в них могут сходиться и расходиться.

### Закономерности движения реагента в поровом пространстве ПАС

Закономерности течения жидкости через пористые среды описываются широко используемым в теории фильтрации уравнением Дарси [6], которое позволяет определить среднюю скорость движения жидкой фазы:

$$\bar{v} = \frac{dL}{dt} = \frac{k_{np} \Delta p}{\eta L}, \quad (1)$$

где  $k_{np}$  — удельная проницаемость;

$L$  — толщина образца;

$\eta$  — вязкость жидкости;

$\Delta p$  — разность давлений на концах образца,  $p_1$  и  $p_2$ .

Коэффициент проницаемости  $k_{np}$  может быть определен по формуле:

$$k_{np} = \frac{1}{k_6} \left( \frac{L}{L_e} \right)^2 \frac{u^2}{S_V^2}, \quad (2)$$

где  $u$  — объемное количество жидкой фазы;

$S_V$  — удельная поверхность частиц;

$\frac{L}{L_e}$  — коэффициент извилистости каналов;

$k_6$  — коэффициент формы каналов, определяемый в [7].

— Этот закон справедлив и для газов, если под  $v_1$  понимать среднюю скорость движения газа измеренную при давлении  $p_1$ , отнесенную к

среднему давлению при условии, что оно достаточно велико. Тогда:

$$\bar{v}_1 = \frac{k_{np} \Delta p (p_1 + p_2)}{2\eta L p_1} \quad (3)$$

При газофазном насыщении ПАС имеют место малые расходы газа, при этом необходимо внесение поправок в классический закон Дарси [6, 7]. Клинкенберг предложил следующую формулу для значения удельной проницаемости:

$$k_{np} = k_0 \left( 1 + \frac{2b}{p_1 + p_2} \right) \quad (4)$$

где  $k_0$  — удельная проницаемость по отношению к несжимаемой жидкости,

$b$  — константа, являющаяся характеристикой газа и пористой среды.

Зависимость удельной проницаемости от давления объясняется скольжением газа вдоль стенок капилляров. Если среднее давление невелико, то течение сопровождается скольжением и закон Дарси можно записать с учетом эффекта Клинкенберга:

$$\bar{v}_1 = \frac{k_0 \Delta p}{2\eta L p_1} (p_1 + p_2 + 2b) \quad (5)$$

Проницаемость материала численно равна потоку, отнесенному к среднему давлению газа, протекающего через единицу площади пористого материала в единицу времени при перепаде давлений в 0,1 МПа. Умножая на толщину образца, получим коэффициент проницаемости, зависящий от типа и размера пор и природы газа. Наконец, умножая проницаемость еще и на вязкость газа, получим удельную проницаемость, зависящую только от типа и размера пор.

Отклонения от закона Дарси в области малых расходов газа объясняются молекулярными эффектами. Если отношение длины свободного пробега молекулы газа  $\lambda$  к диаметру капилляра  $a$  (число Кнудсена)  $\lambda/a$  меньше 0,01, то поток вязкостный и описывается формулой Пуазейля

$$Q = \frac{\pi a^4 (p_2^2 - p_1^2)}{256\eta L} \quad (6)$$

Если  $\lambda/a$  больше 1 — поток молекулярный, и молекулярный поток газа  $Q$  описывается следующей формулой:

$$Q = \frac{1}{6} \sqrt{\frac{2\pi RT}{M}} \cdot \frac{a^3}{L} \Delta p, \quad (7)$$

где  $M$  — молекулярный вес газа,  
 $T$  — абсолютная температура,  
 $R$  — газовая постоянная.

В случае  $0,01 < \lambda/a < 1$ , течение сопровождается скольжением, в этом случае вводим поправку в (7),

учитывающую скольжение газа вдоль стенок капилляров:

$$Q = \frac{\pi a^3 \Delta p}{32L} \left( \frac{a(p_2 + p_1)}{8\eta} + \sqrt{\frac{2\pi RT}{M}} \right) \quad (8)$$

Определим коэффициент проницаемости для движения реагента в межфиламентных порах. В зависимости от структуры АК углеродсодержащий реагент движется как вдоль волокон  $k_{np}^{вд}$ , так и поперек волокон  $k_{np}^{поп}$ .

Значение может быть получено из формулы (2) в предположении, что в продольном направлении волокна армирующего материала мало искривлены и, следовательно:

$$\frac{L}{L_e} = 1, u = 1 - \phi_1, S_V = \phi_1. \quad (9)$$

Тогда

$$k_{np}^{вд} = \frac{(1 - \phi_1)^3 d_B^2}{16 k_e \phi_1^2} \quad (10)$$

Путь движения реагента поперек волокна осуществляется между соседними волокнами, в зависимости от схемы расположения волокон, размер каналов  $a^{поп}$  и параметр извилистости будет различный (рис. 1). Так как схема расположения волокон имеет случайный характер, определим усредненный коэффициент проницаемости  $k_{np}^{поп}$  по формуле (2), в которой  $u$  и  $S_V$  имеют те же значения, что и в (9), а коэффициент извилистости равен:

$$\frac{L}{L_e} = \frac{1}{2} \left( \frac{(d_B + a^{поп})\sqrt{3} \cdot 3}{2\pi(d_B + a^{поп})} + 1 \right) = 0,914.$$

Тогда

$$k_{np}^{поп} = 0,914 k_{np}^{вд}. \quad (11)$$

Диаметр капилляров  $a^{вд}$  может быть определен из параметров стержня как вписанная окружность в межволоконное пространство, предполагая равное расположение волокон в сечении. По расчетной схеме, представленной на рис. 1, из

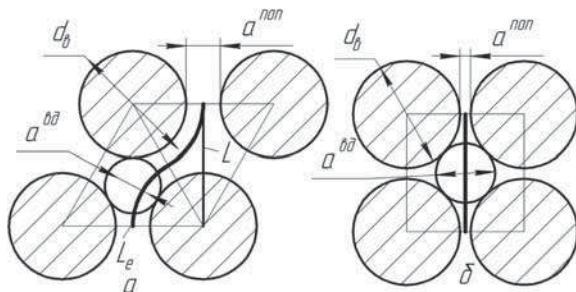


Рис. 1. Схема расположения волокон в стержне  
 $a$  — гексагональное;  $b$  — тетрагональное

геометрических соотношений определим диаметр межволоконных пор, учитывая случайный характер расположения пор, в расчетах будем использовать усредненное значение:

$$a^{вл} = \frac{4,706d}{\sqrt{n}} - d_b, \quad (12)$$

где  $n$  – количество волокон в стержне;  
 $d$  – диаметр стержня;  
 $d_b$  – усредненный диаметр волокон.

После удаления связующего волокна занимают все свободное пространство, ограничиваемое волокнами других направлений, условно будем называть сечением свободной формы. Изначально круглая форма сечения стержня увеличивается до описанного вокруг стержня квадрата для структуры 3D, аналогично для 4D – описанный шестигранник, и 4D-л в вертикальном направлении – шестигранник, горизонтальном – квадрат. При этом увеличиваются размеры пор, для рассматриваемых ПАС, составят:

$$a_{(3D)}^{вл'} = 1,358a^{вл}; a_{(4D)}^{вл'} = 1,142a^{вл}; \quad (13)$$

$$a_{(4D-л)}^{вл'} = 1,294a^{вл}.$$

Основным параметром, определяющим размеры порового пространства и общую пористость ПАС, является диаметр стержня, которым на стадии производства можно управлять в определенном диапазоне. Представим зависимость объемного коэффициента пустот и диаметра капилляров от исходного диаметра стержня на рис. 2, для основных видов стержневых ПАС.

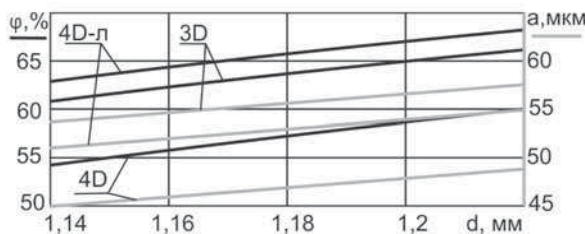


Рис. 2. Зависимость объемного коэффициента пустот φ и диаметра капилляров а от исходного диаметра стержня

### Моделирование системы каналов ПАС

Система каналов ПАС имеет сложное пространственное расположение, что затрудняет определение их параметров аналитическим способом, эффективнее определить их параметры твердотельным моделированием.

В качестве инструмента определения параметров каналов применена система трехмерного твердотельного моделирования КОМПАС-3D V10. В которой были построены объемы представительных элементов ПАС и из них вырезаны объемы стержней, согласно их расположению. Получены модели рассматриваемых ПАС, для круглого сечения стержня и для сечения свободной формы. С помощью встроенных средств измерения были подтверждены расчетные величины наполнения каркаса волокном; определены минимальные площади канала и диаметры окружностей эквивалентных этой площади; диаметры сфер вписанных в минимальное сечение канала, т.е. размера максимальной сферы способной свободно перемещаться внутри каналов ПАС; максимальные диаметры сфер вписанных в канал. Полученные параметры сведены в таблицу 1. Виды порового пространства, рассматриваемых структур, с выделенным сечением в области минимального устья поры, показаны на рис. 3.

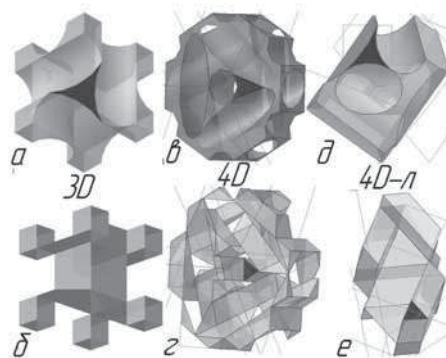


Рис. 3. Конфигурация пор стержневых ПАС

Таблица 1

Структура	Минимальная площадь канала, $d^2$	Число устьев канала	Диаметр окружности,			Вид поры
			эквивалентной минимальному сечению, $d$	вписанной в минимальное сечение, $d$	вписанной в максимальную полость, $d$	
3D	0,293066	8	0,609426	0,418033	1	Рис. 3, а
3D'	0	—	0	0	1	Рис. 3, б
4D	0,254569	4	0,569344	0,385246	0,611	Рис. 3, в
4D'	0,144585	4	0,429016	0,336066	0,5029	Рис. 3, г
4D-л	0,169511	8	0,464508	0,319672	1	Рис. 3, д
4D-л'	0,146063	8	0,43123	0,336066	1	Рис. 3, е

Произведен анализ и для структур со свободной формой сечения. В результате анализа видно, что структура 3D' имеет закрытую пористость и насыщение такого каркаса очень трудоемко и не производительно. Равные показатели имеет 4D' и 4D-л' структуры по параметру диаметра вписанной окружности в канал, с открытой пористостью.

#### Выводы

Полученные закономерности раскрывают процесс проницаемости ПАС и позволяют выявить критерии определения возможности насыщения ПАС углеродом матрицы термоградиентным газофазным методом на стадии их проектирования. Определены параметры порового пространства для основных видов стержневых ПАС, который подтвердил перспективность нового способа получения ПАС, подтвержденного патентом Украины [5]. На основании полученных данных можно сделать заключение, что ПАС 3D не эффективно применять для газофазного насыщения. Лучшим комплексом показателей обладает ПАС 4D, но, учитывая трудоемкость ее сборки такой ПАС, в конструкциях допускающих снижение наполнение материала волокном, рационально применять незначительно уступающую ПАС 4D-л.

#### Литература

1. Урядовий портал [Електронний ресурс] / Єдиний веб-портал органів виконавчої влади

України; — К.: Урядовий портал, 2007. — Режим доступу: <http://www.kmu.gov.ua>.

2. *Потапов А.М.* Исследование окислительной стойкости УУКМ при воздействии высокотемпературного газового потока / А.М. Потапов, Ю.В. Штефан, В.Ф. Назаренко, Е.А. Личман // Композиционные материалы в промышленности: материалы Девятнадцатой международной конференции, 29 мая — 2 июня 2006 г., Ялта — Киев: УИЦ "НАУКА. ТЕХНИКА. ТЕХНОЛОГИЯ", 2007. — С. 178—180.

3. *Основы механики и технологии композиционных материалов: учебное пособие* / Г.Е. Фрегер, М.Д. Аптекарь, Б.Б. Игнатъев, В.В. Чесноков и др. — Луганск: Изд-во ВНУ им. В.Даля, 2004. — 637 с.

4. *Гурин В.А.* Газофазные методы получения углеродных и углерод-углеродных материалов / В.А. Гурин, В.Ф. Зеленский // Вопросы атомной науки и техники ННЦ Харьковский физико-техн. ин-т. — Харьков, 1999. — №4 (76) — С. 13—31.

5. *Спосіб виготовлення просторових армуючих структур: Патент на корисну модель. 41256.* Україна. МПК С04В 35/83 / Чесноков О.В. Потапов О.М. (UA) — № u 2008 15079; Заявл. 26.12.08; Опубл. 12.05.09, Бюл. № 9. — 4 с.

6. *Шейдергер А.Д.* Физика течения жидкости через пористые срезы / А.Д. Шейдергер. — М.: Мир, 1960. — 319 с.

7. *Лыков А.В.* Тепломассообмен / А.В. Лыков. — М.: Энергия, 1972. — 560 с.