

В. В. Буряк¹, к. т. н. Г. Н. Васильченко², Т. В. Чирка², к. т. н. С. М. Константинов²

¹ ПАО «Укрграфит», г. Запорожье, Украина

² Национальный технический университет Украины
«Киевский политехнический институт», г. Киев, Украина

УДК 621.3.028:546.26-492.2

УДЕЛЬНОЕ ЭЛЕКТРИЧЕСКОЕ СОПРОТИВЛЕНИЕ УГЛЕРОДНЫХ МАТЕРИАЛОВ

Приведен анализ существующих данных по удельному электрическому сопротивлению (УЭС) углеродных материалов и методов его исследования. Разработана установка для измерения УЭС сыпучих углеродных материалов гранулометрического состава от 0 до 20 мм в диапазоне 20–1000 °С. Получены данные УЭС однокомпонентной шихты с различными вещественным и фракционным составами.

Ключевые слова: удельное электрическое сопротивление (УЭС), углеродные материалы, коксовая мелочь, оборотная однокомпонентная шихта, измерительная установка.

Цель работы — разработка установки для определения удельного электрического сопротивления (УЭС) сыпучих материалов, исследование углеродного материала гранулометрического состава от 0 до 20 мм в диапазоне 20–1000 °С.

Формирование структуры углеграфитовых изделий определяется сырьевыми материалами. Углеродные материалы являются не только сырьем для изготовления электродной и углеграфитовой продукции, но и активным сопротивлением загрузки печи графитации, восстановителем и теплоизоляцией. Удельное электрическое сопротивление угольной шихты значительно влияет на равномерность распределения электрической мощности в рабочем пространстве печи, а следовательно, на качество продукта и энергетические затраты производства.

Значительный вклад в исследование УЭС угольных материалов (бурых, каменных углей) внес А. А. Агроскин [1], который установил зависимость УЭС от размера частиц кокса, давления и температуры. А. А. Агроскин [2] приводит данные по УЭС углей и сланцев в диапазоне температур от комнатной до 900 °С, которые составляют от 10^2 – 10^3 до 10^9 – 10^{10} Ом·см. Эти значения являются приближенными и кроме температуры зависят также от многих других факторов.

С. В. Шулепов [3] исследовал УЭС нефтяных коксов фракции 0,4–0,5 мм при комнатной температуре; кокс был подвергнут предварительной термообработке до 1570 К под давлением 40 бар. На всем интервале температур термообработки наблюдается уменьшение УЭС от $1,2 \cdot 10^7$ до $2 \cdot 10^{-4}$ Ом·м. При этом в диапазоне 300–673 К УЭС почти не изменяется и равно УЭС сырого кокса, при 673–1073 К наблюдается резкое паде-

ние УЭС; диапазон 1073–1573 К характеризуется слабым уменьшением УЭС и переходом в дальнейшем в плато, которое простирается до 2273–2373 К. Выше 2373 К С. В. Шулепов отмечает вторичный интенсивный спад УЭС углеродистых порошков, который связан с возникновением трехмерной структуры графита.

А. И. Лутков [4] приводит данные по УЭС запытки из непрокаленного и графитованного пекового кокса разного фракционного состава, находящегося под разным давлением. Удельное электрическое сопротивление непрокаленного кокса фракции мельче 5 мм под давлением 2 кПа в диапазоне 400–1300 К изменяется от 28000 до 8000 Ом·мм²/м, а кокса фракции 5–15 мм в диапазоне 400–2500 К — от 5000 до 490 Ом·мм²/м. Проведенные опыты на графитированном пековом коксе под давлением 2 кПа при 400–1300 К для фракции мельче 5 мм показали уменьшение его УЭС от 21000 до 6000 Ом·мм²/м, на пековом коксе фракции 5–15 мм — от 1600 до 620 Ом·мм²/м. Кроме того, А. И. Лутков приводит данные по УЭС для графитированного пекового кокса фракции 5–15 мм под давлением 16 кПа в диапазоне 400–2500 К, которые характеризуются асимптотическим уменьшением от 1000 до 480 Ом·мм²/м.

В. Д. Знамеровский [5] для установления влияния УЭС разных видов пересыпочных углеродных материалов (антрацита, сырого и графитованного каменноугольного кокса) на формирование температурного поля печи графитации провел исследование на математической модели; УЭС выбранных материалов в диапазоне 0–2500 °С характеризуется нисходящей кривой. Уменьшение УЭС с повышением температуры антрацита начинается со значения 20000 Ом·мм²/м,

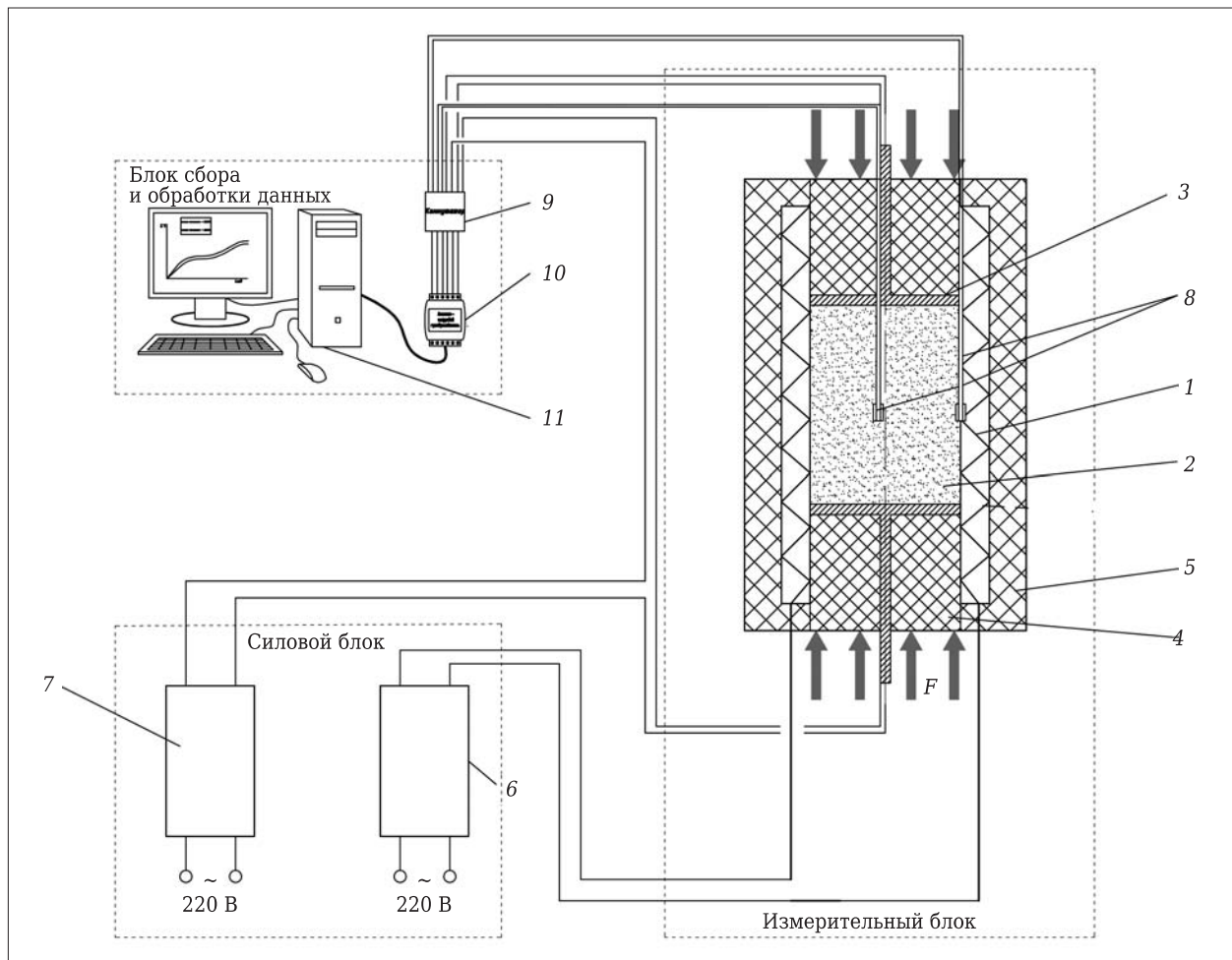


Рис. 1. Схема установки для определения УЭС углеродных материалов

сырого каменноугольного кокса — с $8500 \text{ Ом}\cdot\text{мм}^2/\text{м}$, графированного каменноугольного кокса — с $4000 \text{ Ом}\cdot\text{мм}^2/\text{м}$. При 2500°C УЭС этих углеродных материалов составляет $900 \text{ Ом}\cdot\text{мм}^2/\text{м}$.

Фундаментальные исследования и разработки методики определения электрических свойств углей были проведены в 70–80-х годах XX столетия. Следует отметить, что свойства углей зависят не только от места их добычи, но и от других факторов (гранулометрического состава, давления, температуры), что привело к появлению в литературе данных, которые не отвечают конкретным технологическим условиям современного производства.

Из-за отсутствия установки для высокотемпературного измерения УЭС углеродных дисперсных материалов за основу была взята установка [4], которая позволяет проводить измерения в интервале 20–2500 °С. Для измерений были использованы графитовые токоподводы, которые зажимали материал в полом цилиндре нитрита бора. Исследуемый материал нагревался путем пропускания через него электрического тока. Недостатком этой установки является значительная поте-

ря тепла через боковые стенки полого цилиндра, которая приводит к перепадам температуры по объему засыпки и увеличению погрешности измерения УЭС. Для устранения этого недостатка в конструкцию установки были внесены изменения, что позволило достичь большей точности измерения.

СХЕМА УСТАНОВКИ И РЕЗУЛЬТАТЫ ИЗМЕРЕНИЯ УЭС УГЛЕРОДНЫХ МАТЕРИАЛОВ

Для практического использования данных по УЭС установка должна обеспечивать следующие условия измерения: гранулометрический состав используемого материала не более 20 мм; диапазон измерения температуры от 20 до 1000 °С; диапазон создаваемого давления от 1 до 50 кПа.

Разработанная экспериментальная установка (рис. 1) представляет собой вертикальную керамическую трубу (полый цилиндр), на внешней поверхности которой размещен спиральный нагреватель 1. Внутреннее пространство полого цилиндра образует измерительную ячейку 2, внутри которой исследуемый углеродный материал усилием F зажимается сверху и снизу графитовыми

электродами 3. Electroды 3 имеют размеры, которые соответствуют поперечному сечению трубы, и подвергаются нагрузке извне сжимающим механизмом. Измерительная ячейка 2 окружена торцевой теплоизоляцией 4 для уменьшения тепловых потерь в осевом направлении и радиальной теплоизоляцией 5, которая размещена с внешней стороны спирального нагревателя. Достижение необходимого температурного режима и равномерного температурного поля по объему исследуемого материала осуществляется с помощью регулирования мощностей спирального нагревателя 1 и внутреннего источника энергии исследуемого материала. Задание мощности спирального нагревателя и тока, проходящего через исследуемый материал, осуществляется с помощью регуляторов 6 и 7 соответственно.

Температура исследуемого материала определяется как среднее значение показателей двух хромель-алюмелевых термопар 8, одна из которых устанавливается на внутренней стенке керамической трубы посередине высоты исследуемого материала, а вторая — по оси трубы. Значения падения напряжения на торцах исследуемого материала и электрического тока, который через него проходит, поступают на блок сбора и обработки данных, который состоит из коммутирующего устройства 9, аналого-цифрового преобразователя 10 и блока обработки и регистрации данных (ПК) 11.

При пропускании через исследуемый материал тока I , падении напряжения U на участке фиксированной длины l образца материала с площадью поперечного сечения S УЭС (ρ) вычисляется по известной формуле, которая вытекает из закона Ома:

$$\rho = \frac{U}{I} \cdot \frac{S}{l}.$$

Расчет погрешности измерения

Для разработанной установки были рассчитаны относительная систематическая и случайная погрешности, а также погрешность отнесения. Остатки систематической погрешности (далее — систематическая погрешность) включают приборные погрешности измерения напряжения, электрического тока, температуры, геометрических размеров измерительной ячейки:

— погрешность определения напряжения (с учетом контактного электрического сопротивления)

$$\delta_{np}(U) = 2,4 \%;$$

— погрешность определения силы электрического тока $\delta_{np}(I) = 0,1 \%;$

— суммарная погрешность определения геометрических параметров $\delta_{np}(L) = 0,3 \%;$

Суммарная относительная погрешность определения УЭС

$$\delta_{\text{сист}}(\rho) = \sqrt{\delta_{np}^2(U) + \delta_{np}^2(I) + \delta_{np}^2(L)} = 2,5 \%.$$

Ошибка отнесения, связанная с неточностью определения температуры, ее неравномерностью по объему:

$$\delta_{\text{отн}}(\rho(t)) = \frac{\partial \rho}{\partial t} \sqrt{\delta_{\text{неравн}}^2(t) + \delta_{np}^2(t)} = 2 \%$$

при погрешности определения температуры

$$\delta_{np}(t) = 1,0 \%,$$

ошибка отнесения, связанная с неопределенностью определения давления, составляет

$$\delta_{\text{отн}}(\rho(p)) = \frac{\partial \rho}{\partial p} \sqrt{\delta_{\text{неравн}}^2(p) + \delta_{np}^2(p)} = 3 \%.$$

Случайная относительная погрешность, рассчитываемая как среднеквадратичная, не превышает 1 %. Полная относительная погрешность определения УЭС составляет

$$\delta(\rho(p)) = \sqrt{\delta_{\text{сист}}^2(\rho) + \delta_{\text{случ}}^2(\rho) + \delta_{\text{отн}}^2(\rho(t)) + \delta_{\text{отн}}^2(\rho(p))} = 5 \%$$

с доверительной вероятностью $W = 0,68$.

Исследование УЭС углеродных материалов

На величину УЭС углеродных сыпучих материалов значительно влияют контакты между частицами [4], в результате чего возникают трудности измерения УЭС. Давление заметно влияет на электрические свойства дисперсных углеродных систем. Проведенные измерения демонстрируют зависимость УЭС каменноугольного кокса фракции мельче 10 мм от приложенного механического давления при комнатной температуре (рис. 2). При повышении давления до 37 кПа УЭС кокса асимптотически уменьшается от 50000 до 13000 Ом·мм²/м (см. рис. 2), что можно объяснить уплотнением зернистых и порошковых частиц при увеличении приложенного давления. Поверхность частиц дисперсного углеродного материала покрыта неровностями, через которые осуществляется контакт между отдельными частицами. При увеличении давления такой контакт начинает деформироваться, площадь контактирующих поверхностей увеличивается при росте нагрузки на контакт, что приводит к уменьшению контактного электросопротивления [4].

Для исследования УЭС были выбраны материалы, которые представляют значительный практический интерес для технологических процессов в печах графитации в качестве высокотемпературной теплоизоляции: коксовая мелочь, синтетическая теплоизоляционная шихта, имею-

щая большие значения УЭС и высокую огнеупорность. Удельное электрическое сопротивление теплоизоляционной шихты влияет на равномерность распределения электрического тока и температурного поля в печи графитации и, как следствие, на качество получаемой продукции. Исследование смесей разных соотношений свежей коксовой мелочи и однокомпонентной оборотной шихты позволяет изучить характер поведения УЭС в диапазоне 20–1000 °С.

Исследование УЭС углеродных материалов было проведено при давлении 27 кПа, что соответствует технологическим условиям работы печей графитации. Исследовали коксовую мелочь и оборотную однокомпонентную шихту гранулометрического состава от 0 до 10 мм. На рис. 3 показаны результаты измерения УЭС синтетической теплоизоляционной шихты, а также смесей свежей (коксовой мелочи) и оборотной однокомпонентной шихты в соотношении соответственно 100:0, 75:25, 50:50, 25:75 и 0:100.

Однокомпонентная шихта имеет наибольшие значения УЭС при 100 %-ном содержании в ней коксовой мелочи. Начальное значение УЭС шихты не превышает 70 кОм·мм²/м. С ростом температуры наблюдается монотонное уменьшение УЭС, которое при 900 °С становится менее 17 кОм·мм²/м. В диапазоне от 100 до 650 °С зависимость УЭС от температуры хорошо описывается прямой, выше 650 °С аппроксимирующая кривая приобретает асимптотический характер. Наличие в смеси 100 % оборотной однокомпонентной шихты характеризуется начальным значением УЭС, которое приблизительно в 25 раз меньше, чем при наличии в смеси 100 % свежего материала; выше 900 °С значения УЭС становятся менее 900 Ом·мм²/м. Таким образом, каждое увеличение доли оборотной однокомпонентной шихты в смеси на 25 % приводит к уменьшению УЭС в 2–3 раза.

Характер полученных кривых обусловлен непрерывным уплотнением дисперсного материала в процессе нагревания вследствие переукладки частиц, вызванной их термическим расширением. Уплотнение дисперсных систем увеличивает количество контактирующих частиц в единице объема и площадь контакта между ними, что снижает УЭС дисперсных углеродных материалов на всем исследуемом температурном диапазоне. Температурная зависимость УЭС дисперсных углеродных материалов определяется в основном увеличением истинной площади контакта частиц при нагревании.

Дополнительные исследования, проведенные на каменноугольной коксовой мелочи фракций мельче 2, 2–4, 4–6 и 6–8 мм позволили оценить

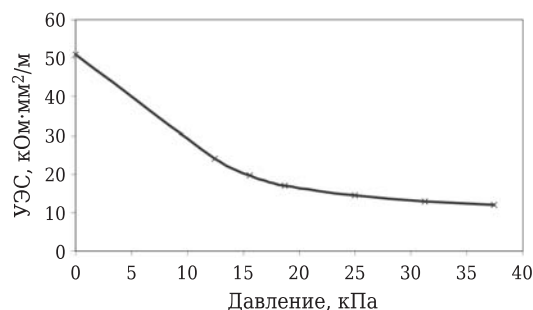


Рис. 2. График зависимости УЭС каменноугольного кокса от приложенного механического давления

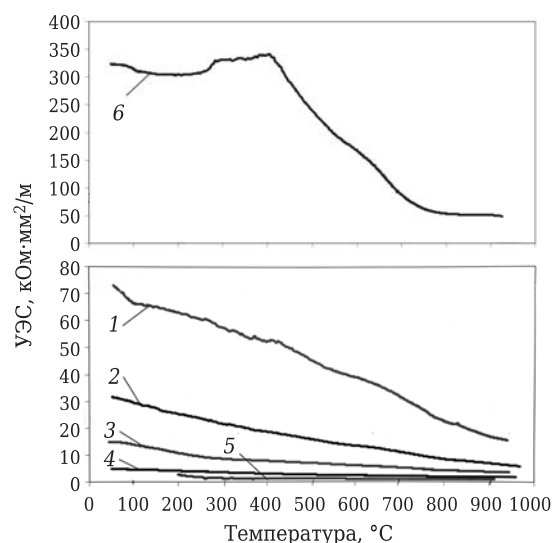


Рис. 3. Сведенные графики результатов измерения УЭС однокомпонентной шихты (1–5) разного состава (1 — свежая/оборотная 100/0; 2 — свежая/оборотная 75/25; 3 — свежая/оборотная 50/50; 4 — свежая/оборотная 25/75; 5 — свежая/оборотная 0/100) и синтетической шихты (6)

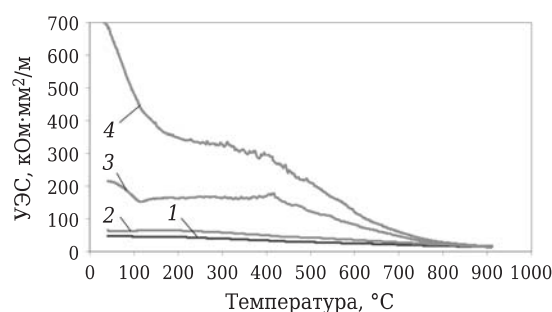


Рис. 4. График зависимости УЭС коксовой мелочи разного фракционного состава от температуры: 1 — фракция 6–8 мм; 2 — 4–6 мм; 3 — 2–4 мм; 4 — мельче 2 мм

влияние размера частиц на УЭС в зависимости от температуры. При комнатной температуре наибольшее значение УЭС имеет коксовая мелочь фракции мельче 2 мм (700 кОм·мм²/м), наименьшее (48 кОм·мм²/м) — фракции 6–8 мм (рис. 4).

Выше было отмечено, что наибольшее влияние на величину УЭС углеродных материалов оказывает размер частиц, точнее контактное электрическое сопротивление. Наибольшие значения УЭС имеют порошкообразные системы с большим количеством межчастичных контактов, которые характерны для фракции мельче 2 мм. При росте размеров частиц до 8 мм в исследуемой коксовой мелочи влияние электрических свойств становится соизмеримым с контактным УЭС. Из рис. 4 видно, что с ростом температуры УЭС исследуемого углеродного материала разного фракционного состава уменьшается до 13,9–16,5 КОМ·мм²/м (при 910 °С); выше 800 °С кривые имеют более поллогий характер.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Разработана установка, которая позволяет проводить измерения на материалах гранулометрического состава не более 20 мм в диапазоне 20–1000 °С при приложенном давлении 1–50 кПа. Суммарная относительная погрешность измерений не превышает 5 %. Проведенные исследования показали обратно пропорциональную зависимость УЭС с ростом температуры.

Исследованные варианты однокомпонентной шихты имеют тенденцию роста УЭС с увеличением содержания свежей коксовой мелочи, причем увеличение ее количества на каждые 25 % приводит к росту УЭС в 2–3 раза. Наибольшие значения УЭС наблюдаются в однокомпонентной ших-

те из свежего материала (коксовой мелочи) — в диапазоне 20–1000 °С они изменяются от 70 до 17 КОМ·мм²/м. Получена зависимость УЭС углеродных материалов от давления; ход кривой объясняется влиянием сжимающих усилий на увеличение площади контакта и уменьшение его УЭС. Проведенные опыты определения УЭС коксовой мелочи фракций мельче 2, 2–4, 4–6 и 6–8 мм показали уменьшение УЭС с увеличением размера частиц.

Библиографический список

1. **Агроскин, А. А.** Тепловые и электрические свойства углей / А. А. Агроскин. — М. : Metallurgizdat, 1959. — 315 с.
2. **Агроскин, А. А.** Определение электросопротивления углей и сланцев при нагревании / А. А. Агроскин, М. С. Петренко // Заводская лаборатория. — 1948. — № 7. — С. 807–812.
3. **Шулепов, С. В.** Физика углеграфитовых материалов / С. В. Шулепов. — М. : Metallurgiya, 1972. — 256 с.
4. **Лутков, А. И.** Тепловые и электрические свойства углеродных материалов / А. И. Лутков. — М. : Metallurgiya, 1990. — 176 с.
5. **Знамеровский, В. Ю.** Влияние удельного электросопротивления пересыпки на температурный режим печи графитации / В. Ю. Знамеровский, В. В. Яшкина // Цветные металлы. — 1985. — № 2. — С. 39–41. ■

Получено 27.07.12

© В. В. Буряк, Г. Н. Васильченко, Т. В. Чирка, С. М. Константинов, 2013 г.

НАУЧНО-ТЕХНИЧЕСКАЯ ИНФОРМАЦИЯ

**8th International Conference on
High Temperature Ceramic Matrix Composites**
September 22-26, 2013
Xi'an, Shaanxi, China



**8-я Международная конференция
по высокотемпературным керамическим матричным композитам**

22–26 сентября 2013 г.
г. Шанхай, Китай

Темы:

- Материалы на основе нитридов, оксиды, ультра-высокотемпературные и углерод-углеродистые композиты и др.
- Моделирование и конструирование новых материалов и процессов
- Керамические волокна, связки и покрытия
- Инновационный дизайн, изготовление, переработка
- Экологическая долговечность, термомеханическое поведение
- Интеграция технологий, тестирования и оценки исходных компонентов
- Базы данных, стандарты охраны окружающей среды, утилизация отходов
- Применение

www.htcmc8.org/Conference