

Д. т. н. С. А. Колесников (✉), к. т. н. М. Ю. Бамборин, к. т. н. В. А. Воронцов,
к. т. н. А. К. Проценко, к. х. н. Е. Г. Чеблакова

АО «НИИГрафит». Госкорпорация «АО «Росатом», Москва, Россия

УДК 666.762.81:621.3.035.2

ФОРМИРОВАНИЕ УРОВНЯ ТЕПЛОПРОВОДНОСТИ УГЛЕРОД-УГЛЕРОДНОГО КОМПОЗИЦИОННОГО МАТЕРИАЛА

Теплопроводность углеродных материалов — важный фактор обеспечения стойкости к термическому удару. Рассмотрено влияние технологических параметров на воспроизведение величины теплопроводности при производстве заготовок трехмерно армированного высокоплотного углерод-углеродного композита. Средний уровень теплопроводности от 46 до 56 Вт/(м·К) имели более 82 % заготовок. От 4,6 до 12,5 % заготовок имели теплопроводность не менее 44 и не более 70 Вт/(м·К). Установлено, что изменение температуры обработки углеродной нити от 1600 до 2400 °С может привести к росту теплопроводности материала на 0,21 Вт/(м·К) на каждые 100 °С. Различие в структуре каркаса может дать изменение средней величины теплопроводности в пределах 3 Вт/(м·К). Вариация уровня кажущейся плотности материалов от 1,89 до 1,98 г/см³ дает изменение теплопроводности на 1,1 Вт/(м·К) на каждую +0,01 г/см³. Для углерод-углеродного композита установлена связь электропроводности ρ и теплопроводности λ , соответствующая по форме закону Видемана – Франца $\lambda \cdot \rho = \text{const}$.

Ключевые слова: углерод-углеродный композиционный материал, углеродные материалы, термический удар, теплопроводность, электропроводность, плотность.

Стойкость к термическому удару во многих случаях ограничивает возможности практического применения сверхвысокотемпературных огнеупорных материалов. К сверхвысокотемпературным огнеупорным материалам следует относить материалы, сохраняющие конструкционные качества при температуре, равной или превышающей температуру испарения стали. Анализ основных термодинамических, теплофизических, физико-механических свойств и их фактические уровни для этого класса материалов имеется в работе [1].

Наиболее ответственным этапом эксплуатации огнеупорных конструкций является начальный временной интервал нагрева до рабочей температуры. Стойкость к термическому удару ограничивает работоспособность углеродных материалов (УГМ) при их применении как в высокотемпературных узлах летательных аппаратов [2, 3], так и в электродах в электрометаллургической промышленности [4]. В середине XX в. Кинджери и Хассельман предложили ряд критериев термостойкости, связывающих минимальный перепад температуры поверхности материала, приводящий к появлению трещин или разрушению, с такими показателями,

как предел прочности, температурный коэффициент линейного расширения, модуль упругости, коэффициент Пуассона, теплопроводность и теплоемкость [5]. Углеродные материалы, в том числе углерод-углеродные композиционные материалы (УУКМ) и конструкционные графиты (КГ), при одинаковых уровнях истинной и кажущейся плотности, температуре обработки характеризуются практически неразличимой химической, эрозийной, сублимационной стойкостью. УУКМ принципиально выделяются механической прочностью и термической стойкостью. При этом любые виды критериев эффективности термостойкости являются формой записи оценки запаса прочности n , являющимся отношением предела прочности при растяжении $[\sigma]$ к действующим термическим напряжениям $\sigma_{\text{дейст}}$:

$$n = \frac{[\sigma]}{\sigma_{\text{дейст}}} = \frac{[\sigma](1-\mu)}{\alpha_T E \Delta T} = \frac{[\sigma](1-\mu)}{\frac{\alpha_T E \delta Q}{\lambda}}, \quad (1)$$

где μ — коэффициент Пуассона; α_T — температурный коэффициент линейного расширения; E — модуль Юнга; ΔT — температурный градиент; δ — толщина; Q — тепловой поток.

При эксплуатации изделий одинаковой толщины δ при одинаковых тепловом потоке Q и температурном градиенте ΔT , относительно малой и постоянной величине коэффициента Пуассона μ для керамических материалов, высоких температурном коэффициенте линейного расширения α_T (ТКЛР) и модуле Юнга E



С. А. Колесников
E-mail: Skolesnikov@mtu-net.ru

В. Д. Кинджери [4, 5] превратил это выражение в упрощенное, принятое всеми как критерий Кинджери R :

$$n\delta Q \frac{1}{1-\mu} = R = \frac{[\sigma]\lambda}{\alpha_T E}, \quad (2)$$

где λ — средняя величина теплопроводности.

Критерий в подобной форме введен в приемно-сдаточную документацию продукции из объемно-армированных УУКМ [6, 7]. Наиболее развернутый вариант критерия с учетом временного фактора представлен [8] следующим выражением:

$$\Delta T_d = \frac{\sigma_d \cdot (1-\mu)}{\psi E \alpha} \cdot S, \quad (3)$$

где ΔT_d — разрушающий перепад температуры; σ_d — разрушающее напряжение (предел прочности материала); μ — коэффициент Пуассона, характеризующий способность материала пластически деформироваться под действием механической нагрузки; ψ — коэффициент, характеризующий скорость прогрева образца; E — модуль упругости; α — ТКЛР; S — фактор формы.

Такой вариант записи критерия позволяет определить разрушающий перепад температуры поверхности образца при «достаточно быстром» ее изменении, реализующемся на практике, например, в виде термоударов.

Скорость изменения температуры поверхности учитывается коэффициентом ψ , который является функцией критерия B_{10} , характеризующего соотношение скоростей теплообмена на поверхности и в толще материала:

$$\psi = \frac{r_m \alpha_{he}}{2\lambda}, \quad (4)$$

где r_m — характеристический размер образца (толщина или диаметр); α_{he} — коэффициент теплообмена на поверхности; λ — теплопроводность.

Коэффициент ψ зависит от теплопроводности, изменяется от 0 до 1 и равен единице в том случае, если значение критерия B_{10} превышает 20.

Известен также критерий термочувствительности для нестационарного режима нагрева с учетом режима эксплуатации и отражения части тепловой энергии в окружающее рабочее пространство, который используют [9] в виде

$$R_{\Delta T \text{ var iabl}} = \frac{[\sigma](1-\nu)\sqrt{\lambda C_p \gamma}}{(1-\varepsilon)\alpha_T E}, \quad (5)$$

где ν — скорость; C_p — удельная теплоемкость материала; γ — плотность материала изделия; ε — степень черноты поверхности изделия.

Техническая ситуация, требующая применения критериев типа (3) или (5), в первую очередь относится к наиболее интенсивным по скорости нагрева температурным режимам эксплуатации. Например, время выхода на режим с давлением $(50-60) \cdot 10^5$ Па и рабочей температурой среды до

3600–3800 К рабочей стенки высокотемпературного узла может составлять ~ 100 мс [10].

В таких условиях эксплуатации в последние годы все большее практическое применение находят углерод-углеродные композиционные материалы [6, 11]. УУКМ вытесняют традиционные конструкционные графиты благодаря в 5–10 раз более высокому модулю упругости, в 2–3 раза меньшему ТКЛР, в 1,5–2,0 раза более высокой эрозионной стойкости, а главное, в 5–10 раз более высокой термостойкости [2] при ее расчете по каждому из рассмотренных критериев.

Композитное строение этих материалов позволяет также управлять теплопроводностью в отдельных направлениях конструкции. При этом может быть повышено сопротивление термическому удару только в направлении основного теплового потока в конструкции. Например, в работе [12] показано, что направленное изменение объемного содержания углеродного волокна по выбранным направлениям армирования для двух- и трехмерно армированного УУКМ привело к изменению теплопроводности на 10–40 % в направлении воздействия интенсивного теплового потока. Использование при армировании углеродных волокон с высокой степенью графитации позволило авторам изменить теплопроводность еще на 100 % в том же направлении. Для УУКМ на основе неграфитированных углеродных волокон (прекурсоры из вискозы) теплопроводность и температуропроводность с повышением температуры до 2700 °С возрастают в несколько раз. В этих же условиях для УУКМ из относительно малографитирующихся волокон (прекурсор полиакрилонитрил) и полностью графитированных (прекурсор каменноугольный пек) теплопроводность и температуропроводность с повышением температуры только снижаются. В последнем случае уровни теплопроводности и закономерности их изменения с ростом температуры полностью соответствуют этим показателям конструкционных графитов. Такие особенности теплофизических характеристик УУКМ при высоких температурах открывают возможности специального конструирования огнеупорных узлов, опираясь на технологическое управление уровнем и анизотропией теплофизических характеристик.

Как известно, перенос тепла в углеродных материалах [13] осуществляется в основном тепловыми колебаниями со звуковыми скоростями ν кристаллической решетки — фононами, уподобляемыми квазичастицам вещества, движущимся в базисных плоскостях кристаллитов (по длине кристаллита L_d):

$$\lambda = \frac{1}{3} C_v \nu [L]; \quad (6)$$

где C_v — удельная теплоемкость; L — длина свободного пробега фононов.

У материалов с так называемой аморфной или мелкокристаллической структурой размер бездефектных областей мал ($L_a \approx 2,0 \div 3,0$ нм), длина свободного пробега фононов L , которую считают кратной размеру кристаллита, также мала. В процессе термической обработки теплопроводности λ углеродных материалов может быть увеличена более чем на порядок. Увеличение теплопроводности происходит не только за счет уплотнения вещества, роста бездефектных областей кристаллической решетки, но и за счет уменьшения количества аморфного углерода, расположенного по границам упорядоченных областей. Тем самым уменьшается сопротивление колебаниям фоновой системы и возрастает скорость прохождения звука. Степень графитированности по Франклин, оценка которой основана на измерении среднего межслоевого расстояния, пропорциональна уменьшению доли аморфного углерода.

Из изложенного следует, что теплопроводность углеродных материалов является важным фактором обеспечения стойкости к термическому удару. Для УУКМ представляется возможным не только технологическое управление теплопроводностью, но и достижение стерической модификации за счет изменения пространственной схемы армирования.

Целью настоящей работы является анализ влияния технологических и структурных параметров на воспроизведение величины теплопроводности при серийном производстве заготовок трехмерно армированного высокоплотного углерод-углеродного композита, осуществляемом в АО «НИИГрафит» [6, 7, 11]. Актуальность вопросов формирования коэффициента теплопроводности для УУКМ различной природы сохраняется до настоящего времени в связи с развитием областей применения продукции.

МЕТОДИЧЕСКАЯ ЧАСТЬ

Температурная обработка

Высокотемпературную обработку образцов УУКМ проводили в камере диаметром 40 и длиной 1300 мм водоохлаждаемой печи графитации (температурный диапазон от 30 до 3000 °С) по режиму: нагрев от 2170 ± 30 до 2900 °С, изотермическая выдержка от 1 до 17 ч. Температуру внутри рабочей камеры печи измеряли при помощи оптического пирометра «Проминь», показатели с поверхности графитового нагревателя фиксировались через кварцевое стекло смотрового окна. Отклонение от истинного значения температуры, обусловленное такими факторами, как индивидуальная чувствительность оператора, поглощение среды и стекла в окне измерения, неточность учета степени черноты тела и другими менее значимыми факторами, составляло от -40 до +10 °С от номинального значения.

Определение плотности материала

Измерение величин кажущейся плотности $\rho_{\text{каж}}$ проводили двумя способами: на устройстве GeoPyc 1360 (изготовлено фирмой «Micrometritics», США) и по методике МИ 00200851-162-2009. Измерение величин истинной плотности d_i проводили также двумя способами: на устройстве AccuPyc 1340 (изготовлено фирмой Micrometritics, США) и по методике МИ 00200851-329-2010.

Для ряда исследуемых образцов определяли кажущуюся $\rho_{\text{каж}}$ и пикнометрическую ρ_n плотности и открытую пористость $P_{\text{отк}}$ в соответствии с методикой ГОСТ 2409, используя в качестве замещающей среды изеооктан эталонный (ГОСТ 12433) с низким поверхностным натяжением $\sigma = 18,77 \cdot 10^{-3}$ Н/м при 20 °С, для которого известна температурная зависимость плотности с погрешностью $\pm 0,00005$ г/см³.

Плотность и открытую пористость крупногабаритных заготовок и заготовок сложных геометрических форм определяли гидростатическим способом. Методика аттестована в пределах значений открытой пористости от 5 до 35 %.

Параметры кристаллической решетки графита

Рентгенофазовый анализ проводили по методике МИ 00200851-343-2011 на порошковом дифрактометре D8 Advance фирмы «Bruker» в геометрии «на отражение», оснащенный рентгеновской трубкой с медным анодом. Образец перетирали до фракции мельче 80 мкм и укладывали тонким слоем на плоскую кювету из аморфного кварца. В качестве внутреннего стандарта в образец добавляли порошок кремния. Съемку дифрактограммы проводили с шагом $0,02^\circ$ и экспозицией в точке 11 с. Обработку данных проводили с помощью программы TOPAS.

Размеры кристаллитов L_c и L_a компонентов УУКМ (волокна и матрицы) рассчитывали по формуле Селякова – Шеррера [14]:

$$L = \frac{0,89\lambda}{\beta \cos \theta}, \quad (7)$$

где L — размер кристаллитов; λ — длина волны излучения; θ — угол падения луча; β — полуширина рефлекса.

По рефлексу (002) оценивается размер ОКР вдоль оси c , по рефлексу (110) — вдоль оси a . Положение рефлексов на шкале 2θ связано с межплоскостным расстоянием уравнением Вульфа – Брегга:

$$2d \sin \theta = n\lambda, \quad (8)$$

где d — межплоскостное расстояние; n — целое число.

По угловому положению 2θ интерференционного максимума (002) определяется межплоскостное расстояние d_{002} .

Степень графитации компонентов УУКМ рассчитывали по формуле Франклин:

$$g = \frac{d_{002} - d_{\text{пр}}}{d_{\text{т}} - d_{\text{пр}}}, \quad (9)$$

где g — степень графитации; $d_{\text{т}}$ — межплоскостное расстояние в турбостратной структуре (3,44 Å); $d_{\text{пр}}$ — межплоскостное расстояние в структуре природного графита (3,354 Å); d_{002} — межплоскостное расстояние в структуре исследуемого компонента УУКМ.

В УУКМ на основе углеродных высокомодульных волокон (прекурсор полиакрилонитрил) и углеродной матрицы (прекурсор каменноугольный пек), получаемых по технологии изостатической карбонизации [6, 11], дифрактограммы образцов моделировались двумя фазами: турбостратной и графитоподобной. Турбостратную фазу относили к углеродным волокнам из полиакрилонитрила, которые при технологических температурах до 2170 °С не достигают высокой степени графитации. Графитоподобную фазу относили к углеродной матрице из каменноугольного пека, графитация которой начинается с температуры 2000 °С. Известно, что кинетика графитации по результатам испытаний коксов каменноугольных и нефтяных пеков описывается следующим типовым выражением:

$$g = (0,0002t, ^\circ\text{C} - 0,3085) \ln t, \text{ мин} + (0,0004t, ^\circ\text{C} - 0,5487). \quad (10)$$

Определение теплопроводности при температуре (300±10) К

Сущность метода заключается в измерении величины теплового потока, пропускаемого через испытуемый образец, и возникающего при этом перепада температур между рабочими поверхностями образца.

Установка для определения теплопроводности состоит из термостатируемой камеры, в которой находится медный термостатируемый теплоприемник, цилиндрический корпус охлаждается водой. На блоке нагрева с помощью дифференциального термоэлектрического термометра устанавливают температуру регулирования от 20 до 30 °С. Измерение разности потенциалов на концах дифференциального термоэлектрического термометра проводят микровольтметром (класс точности 0,005).

Предельная относительная погрешность величины теплопроводности составляет не более 10 % при доверительной вероятности $P = 0,95$ с учетом предельной относительной погрешности величины теплопроводности.

Определение удельного электрического сопротивления

Удельное электрическое сопротивление определяли на образцах углеродного материала с механически обработанной ровной поверхностью (R_z не более 60). Метод основан на измерении величин

электрического сопротивления в приповерхностном слое углеродного материала при помощи датчика вихревого тока, создающего на поверхности УГМ возбуждение, сила которого различна в местах изменения структуры материала.

Определение модуля упругости динамическим методом и скорости звука

Сущность метода заключается в определении собственной резонансной частоты продольных колебаний образца, установленного между двумя пьезоэлектрическими преобразователями. Один из них предназначен для ввода колебаний в образец со звукового генератора, другой — для преобразования механических колебаний образца в электрические сигналы, подаваемые на счетное устройство и индикатор резонансов.

При расчете динамического модуля упругости использовали зависимость упругих свойств материала от его собственной частоты продольных колебаний при условии, что поперечные размеры образца малы по сравнению с его длиной ($l/a \geq 5$, $l/d \geq 5$, где a — наибольший размер поперечного сечения образца, d — диаметр образца, l — длина образца).

Набор основного оборудования измерительного устройства включает электронный частотомер, обеспечивающий измерение частоты в диапазоне от 1 до 100 кГц с погрешностью не более 0,003 % (ГОСТ 22385); генератор синусоидальных сигналов, низкочастотный, любого типа, имеющий диапазон частот от 1 до 100 кГц и величину нелинейных искажений более 0,7 % (ГОСТ 23767) и микроамперметр любого типа с пределом измерений до 300 мкА не ниже 1-го класса (ГОСТ 8711).

Величину динамического модуля упругости E , ГПа, определяли по формуле

$$E = -4 \cdot 10^{-6} f^2 l^2 \gamma, \quad (11)$$

где f — частота собственных продольных колебаний образца, Гц; l — длина образца, м; γ — плотность материала образца, г/см³.

Скорость звука в образце определяется как

$$C = \sqrt{\frac{E}{\gamma}}. \quad (12)$$

Экспериментальной базой настоящего исследования служила совокупность результатов контроля качества материала более 300 заготовок серийной продукции, результатов дополнительного исследования свойств углеродных материалов и анализа исполнения технологических процессов. Заготовки представляли собой толстостенное кольцо, из которого механической обработкой изготавливали целевые изделия. Основными фрагментами технологии изготовления высокоплотных УУКМ являются до пяти последовательных процессов изостатической карбонизации, получившей в иностранной

литературе обозначение «High pressure – high temperature» [15].

Стандартный контроль качества материала серийной продукции включает определение кажущейся плотности, пределов прочности при сжатии и растяжении, модуля упругости динамическим методом, ТКЛР до 2800 °С и теплопроводности в области комнатных температур. Дополнительно исследовали изменение удельного электросопротивления и параметры кристаллической решетки графита — среднее межслоевое расстояние и рассчитываемую из него степень графитации по Франклин.

Анализ стабильности производства проводили в соответствии с требованиями ГОСТ ИСО-9001 и ГОСТ РВ 15.002–2003. На рис. 1, например, представлены карты стабильности (диаграммы Шухерта) воспроизведения теплопроводности для разных групп заготовок. Все заготовки имели трехмерное армирование и уровень кажущейся плотности не менее 1900 кг/м³. В поле рис. 1 показаны ограничительные уровни ($\pm 2,3$ стандартного отклонения) воспроизведения характеристики с уровнем надежности $\sim 0,98$. Как видно, в совокупности последовательно выпущенных заготовок первой и второй

группы имели место значимые одиночные и повторные отклонения от среднего уровня теплопроводности. При определении величины теплопроводности установлено относительно низкое среднее значение стандартного отклонения (3,26 Вт/(м·К)) экспериментального определения теплопроводности на 16 образцах (по 8 определений в плоскостях XY и XZ) для каждой заготовки. Это означает устойчивость объективности измерения средней величины теплопроводности. Увеличение в некоторых случаях числа испытанных образцов вдвое не повлияло на уровень стандартного отклонения, что является показателем стабильности методического обеспечения.

На рис. 1, а группа заготовок 2 имеет статистически значимое отличие теплопроводности от базовой совокупности 1. На рис. 1, б приведены результаты измерения теплопроводности по осям армирования как Z, так и X(Y) второй совокупности заготовок. Различия значений теплопроводности по направлениям армирования статистически незначимы ($\Delta\lambda$ меньше одной величины стандартного отклонения). Поэтому совокупность 1 может считаться статистически аномально выделяющейся по теплопроводности.

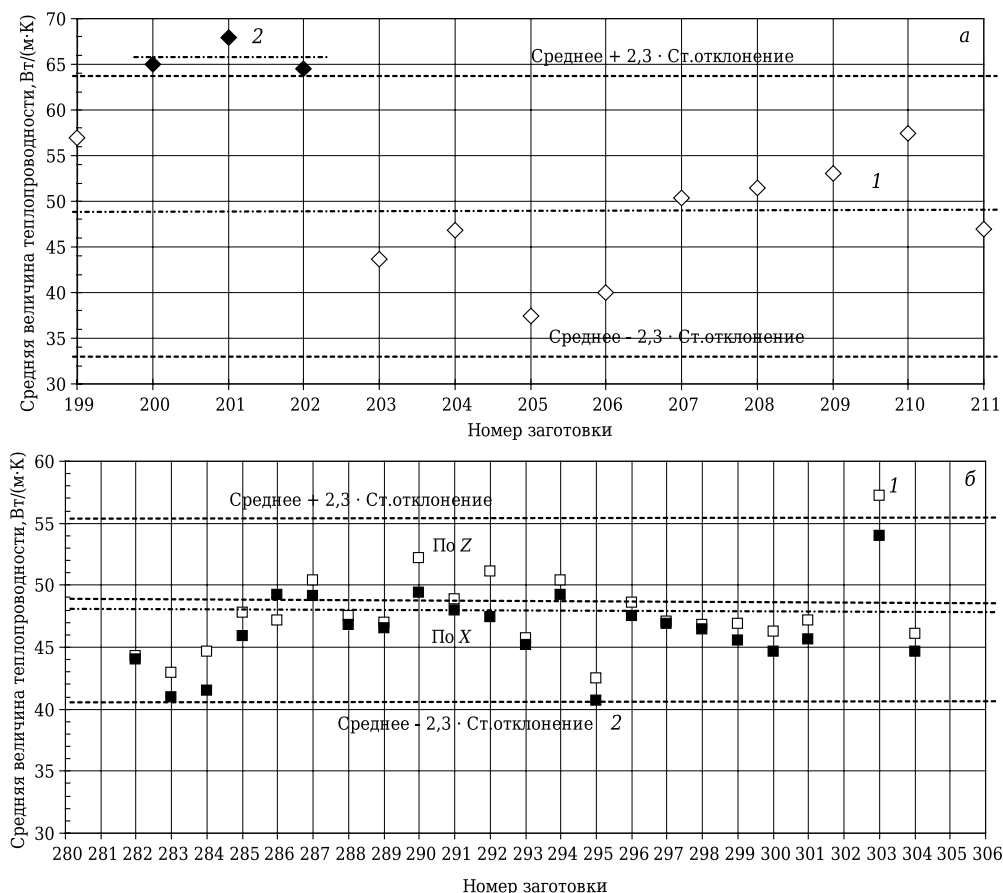


Рис. 1. Уровень теплопроводности материала заготовок при последовательном изготовлении продукции. Карты стабильности воспроизведения средней величины теплопроводности при выпуске продукции: а — 1 — базовая совокупность, 2 — совокупность с аномальным уровнем теплопроводности; б — 1, 2 — заготовки с аномальными уровнями теплопроводности

сти. Значения для заготовок № 283 и 295 (см. рис. 1, б) также свидетельствуют о технологических аномалиях.

Обработка всего объема карт стабильности по выпущенным заготовкам показала, что средний уровень теплопроводности от 46 до 56 Вт/(м·К) имели более 82 % заготовок. От 4,6 до 12,5 % заготовок имели теплопроводность не менее 44 и не более 70 Вт/(м·К). Влияние отдельных технологических факторов, вызывающих аномальные результаты, выясняли также сопоставлением результатов испытаний заготовок, изготовленных по отдельным программам, связанным с изменением сырья и технологических условий. Так, установлено, что применение исходных каменноугольных пеков различных заводов-изготовителей России и Украины не оказывает влияния на уровень физико-механических и теплофизических свойств высокоплотного композита. В таблице приведены сравнительные данные об изменении теплопроводности заготовок, различающихся типом армирующего углеродного волокна, от температуры измерения. Легко видеть из аппроксимационных уравнений зависимости теплопроводности от температуры испытания, что при комнатных температурах (300 К) уровни теплопроводности материала заготовок значительно разнятся. Однако при высоких температурах, когда $T^{-1} \rightarrow 0$, различие значительно только для материала на основе разных углеродных волокон.

Из таблицы также следует, что тип выбранной углеродной нити повлиял на уровень теплопроводности в существенно большей степени, чем способ сборки каркаса. Температура промышленной высокотемпературной обработки углеродной нити из полиакрилонитрила марки ВМН-4а (~2400 °С) существенно выше, чем для углеродной нити из полиакрилонитрила марки УКН-5000 (1600–1700 °С). Применяемая в производстве максимальная технологическая температура изготовления композита Десна Т-1 примерно 2170 °С, как видно, не нивелировала исходное различие физического состояния вещества углеродных наполнителей. Замена волокна УКН-5000 на ВМН-4а показывает, что повышение температуры обработки углеродной нити от 1600 до 2400 °С (на 800 °С) приводит к

росту теплопроводности материала Десна Т-1 на 21 Вт/(м·К). В результате можно ожидать, что на +100 °С температуры обработки углеродной нити можно ожидать до 2,625 Вт/(м·К) повышения теплопроводности. В случае различий в сборке каркаса отклонение средней величины теплопроводности составит примерно ту же величину — около 3 Вт/(м·К).

Из анализа диаграмм Шухерта по ГОСТ РВ 15.002 установлено, что вариация уровня кажущейся плотности материалов от 1,89 до 1,98 г/см³ (границы размаха параметра) дает изменение теплопроводности 1,1 Вт/(м·К) на каждые +0,01 г/см³. В штатном интервале уровней кажущейся плотности материалов Десна-1 от 1,93 до 1,97 г/см³ можно ожидать размах уровня средней величины теплопроводности примерно на 9,9 Вт/(м·К). Это превышение соизмеримо со статистическими границами верхнего и нижнего уровней на рис. 1.

Традиционным технологическим приемом управления уровнем теплопроводности углеродных конструкционных графитов является вариация предельной температуры обработки. При повышении температуры обработки средней размер кристаллита и вместе с ним длина свободного пробега (параметр [L] в выражении (6)) фоновых колебаний могут возрастать в несколько раз.

Для настоящих УУКМ экспериментально исследовали изменение теплопроводности, измеряемой в области комнатных температур, в зависимости от максимальной технологической температуры обработки в интервале от 2100 до 2800 °С. Сопоставление теплопроводности с температурой обработки конструкционных графитов [9] и трехмерно армированного УУКМ с углеродной матрицей на основе коксов из каменноугольного пека показано на рис. 2. Как видно, для УУКМ уровень теплопроводности несколько выше, чем справочный для УГМ. Основной причиной этого является высокая теплопроводность ($\lambda_b \sim 120$ Вт/(м·К)) наполнителя, обусловленная его известной более высокой текстурованностью ($\phi_b \sim 0,85$ против $\phi_{УГМ}$ примерно 0,3–0,5 [16] для изотропных УГМ). Из рис. 2 следует, что повышение температуры обработки композита от 2100 до 2300 °С (на 200 °С) может привести к росту теплопроводности материала УУКМ примерно

Аппроксимация экспериментальных данных по установлению зависимости средней величины теплопроводности от температуры испытания в интервале от 300 до 3200 К

Углеродная нить	Каркас	Уравнение зависимости теплопроводности, Вт/(м·К), от температуры испытания
УКН-5000	Плетеный	$\lambda_z = 23,84 + \frac{9341}{T, K}; \lambda_{x,y} = 24,95 + \frac{10056}{T, K}$
ВМН-4а	Стержневой	$\lambda_z = 28,6 + \frac{13920}{T, K}; \lambda_{x,y} = 27,2 + \frac{13701}{T, K}$
УКН-5000	»	$\lambda_z = 22,02 + \frac{9272}{T, K}; \lambda_{x,y} = 22,1 + \frac{9170}{T, K}$

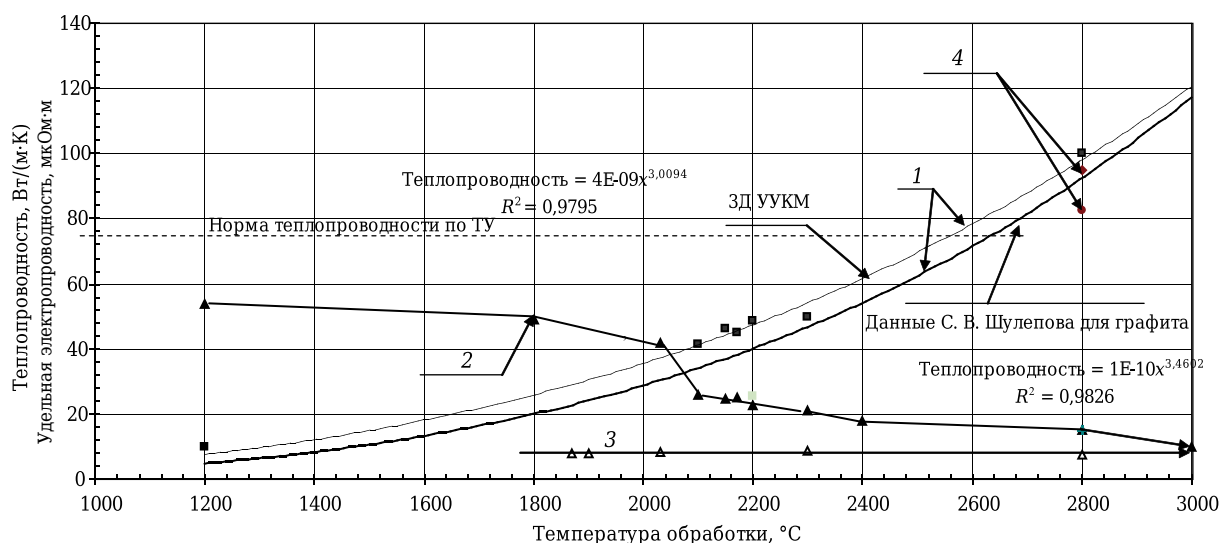


Рис. 2. Зависимость средней величины теплопроводности и удельного электросопротивления от температуры обработки углеродных материалов: 1 — теплопроводность УГМ и УУКМ; 2 — удельная электропроводность УГМ и УУКМ; 3 — удельное электросопротивление углеродного волокна из полиакрилонитрила; 4 — теплопроводность образцов кокса из каменноугольного пека, предварительно полученного по технологии изостатической карбонизации [8]

на 10 Вт/(м·K), т. е. на 0,2 Вт/(м·K) на +100 °C температуры обработки. Уровень метрологической точности воспроизведения предельной технологической обработки заготовок в электровакуумных печах существенно точнее (± 15 °C). Таким образом, это не может стать причиной отмеченного нестабильного воспроизведения средней величины теплопроводности.

Можно полагать, что в случае занижения предельной температуры обработки исходного углеродного волокна, например УКН-5000, в интервале от 1700 до 1500 °C теплопроводность материала может оказаться пониженной на ~3,225 Вт/(м·K) от среднего уровня.

Кристаллические преобразования в углеродных материалах от неграфитированного по Франклин ($g \sim 0$) графита к графиту разной степени совершенства протекают с объемными перемещениями массы углеродного вещества, и эти процессы, естественно, имеют собственные времена релаксации. При этом меняется связность элементов структуры углеродный наполнитель – углеродная матрица и в итоге меняются условия сопротивления передаче механической деформации (скорость звука), электропроводности и сопротивления теплопередаче.

Из выражения (6) следует зависимость теплопроводности УГМ от скорости передачи кинетической энергии в теле (скорость звука). Исследовали зависимости уровня теплопроводности от двух факторов: степени графитации материала и скорости звука. Найденная степень графитации относилась к веществу углеродной матрицы из каменноугольного кокса.

Полученная совокупность результатов контроля теплопроводности представлена в виде

зависимости от уровня скорости звука на рис. 3. Вариация скорости звука составила от ~4600 до ~5400 м/с. При метрологической погрешности определения 3 % можно утверждать, что имеется физическая причина интервала значений скорости звука и, соответственно, теплопроводности. Для совокупности заготовок со степенью графитации от 0,3 до 0,7 при повышении скорости звука примерно на 730 м/с отмечено возрастание теплопроводности почти на 8 Вт/(м·K). Для совокупности заготовок со степенью графитации от 0,645 до 0,73 при том же уровне изменения скорости звука изменение теплопроводности еще больше (~10 Вт/(м·K)).

Анализ исполнения технологии показал, что меньшие уровни модуля упругости с соответствующим уменьшением скорости звука в материале фиксируются для заготовок с фактически относительно заниженным уровнем прибыли массы на первом и втором процессах изостатической карбонизации. Причиной этого является разрушение технологической оснастки при давлении до 80 МПа. Фактическая эффективность третьего и последующих процессов не влияет на получаемые результаты. По всей вероятности, именно на начальных операциях, когда уровень кажущейся плотности повышается от 1,09 до 1,65 г/см³, углеродная масса матрицы обеспечивает механическую связность композитных стержней между собой. В этой части процесса формирования углеродной матрицы все большие объемные доли углеродного волокна включаются в процесс передачи механической деформации пропорционально прибавке углеродного вещества матрицы. В результате в одинаковой пропорции возрастает способность к

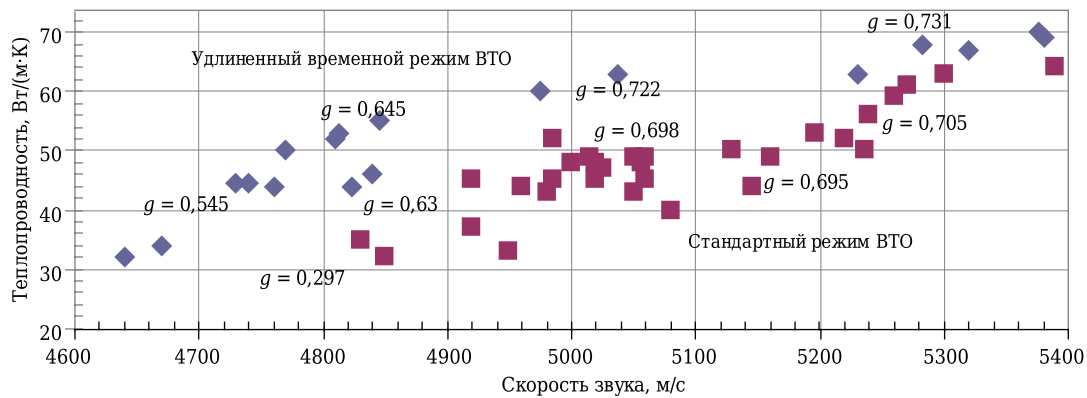


Рис. 3. Изменение уровня теплопроводности материала заготовок в зависимости от уровней степени графитации g и скорости звука

теплопередаче и трансляции звука в веществе. Как видно из рис. 3, в итоге может быть достигнуто повышение теплопроводности примерно на 30 Вт/(м·К).

Следующий управляемый скачок теплопроводности на 10–12 Вт/(м·К) реализуется при фактическом удлинении продолжительности пребывания заготовки в температурном интервале от 2100 до 2200 °С. На рис. 3 этот переход обозначен как стандартный режим ВТО → удлинённый временной режим ВТО. В силу конструктивных особенностей электровакуумных печей (объем графитовой оснастки, способ коммутации нагревателей) эффективная теплоемкость в них может различаться в несколько раз. В результате режимы нагрева, выдержки и охлаждения могут удлиняться или сокращаться. Как установлено из выражения (10), в области температур обработки 1900–2200 °С среднее межплоскостное расстояние и соответствующая ему степень графитации могут меняться на 10–20 % от номинального значения в зависимости от фактического времени пребывания в горячей зоне печи (в целом $\Delta\lambda \sim 12$ Вт/(м·К) на ~120 мин времени выдержки при максимальной температуре в печи).

Фононный механизм теплопроводности в углеродных материалах и сопротивление рас-

пространению тепла главным образом на границах кристаллов, как известно [9], сближают математическую аппроксимацию этих процессов в конструкционных графитах с электропроводностью в виде закона Видемана – Франца в форме $\lambda\rho = \text{const}$. Настоящая константа часто именуется числом Лоренца. Полученные результаты позволили оценить выполнение этого закона и на УУКМ.

На рис. 4 представлены результаты сопоставления величины числа Лоренца для трех- и четырехмерно армированных УУКМ с различной температурой технологической обработки. На том же графике помещены аналогичные результаты для углеродного волокна из полиакрилонитрила из работ [15, 17, 18].

Анализ сопоставления уровней электросопротивления и теплопроводности из данных рис. 4 показывает, что в достаточно широком температурном интервале наблюдается известное для различных УГМ следование закону Видемана – Франца в форме $\lambda\rho = \text{const}$ примерно на уровне 1200 ± 155 [13].

Это открывает возможность использования в производственной практике [7] мобильного и достаточно обоснованного и точного межоперационного контроля качества УУКМ, как это принято для широкого круга УГМ.

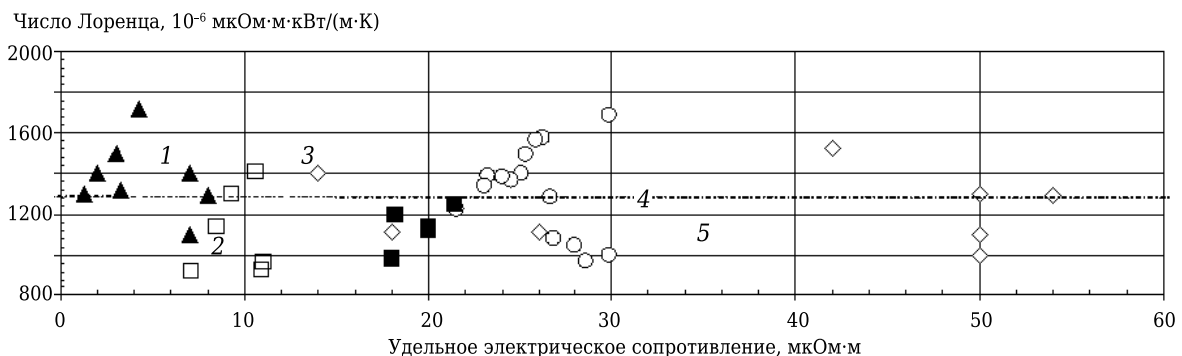


Рис. 4. Сопоставление экспериментального значения произведения $\lambda\rho$ (число Лоренца) и удельного электрического сопротивления УУКМ: 1 — углеродное волокно из полиакрилонитрила (ВТО 2400 °С); 2 — УУКМ, схема армирования 4ДЛ (2500 °С); 3 — УУКМ, схема армирования 4ДЛ (2200 °С); 4 — УУКМ, схема армирования 4ДЛ (2100 °С); 5 — УУКМ, схема армирования 3Д (2100–2600 °С)

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Установлено ранжирование факторов, определяющих уровень средней величины теплопроводности материала трехмерно армированного УУКМ в порядке убывания:

- уплотнение структуры в области механического контакта между углеродными стержнями — наполнителем и углеродной коксовой матрицей (~30 Вт/(м·К));
- время высокотемпературной обработки в температурном интервале от 1900 до 2200 °С (~12 Вт/(м·К));
- температура обработки композита от 2100 до 2300 °С (~10 Вт/(м·К));

– уровень плотности в интервале, обеспечивающем работоспособность деталей соплового тракта РДТТ от 1,89 до 1,98 г/см³ (~9,9 Вт/(м·К));

– температура обработки исходного углеродного волокна в интервале от 1500 до 1700 °С (~3,225 Вт/(м·К));

– способ сборки каркаса — текстильно-сплетенный или механически собранный из стержней (~3,0 Вт/(м·К));

Установлено, что связь электропроводности ρ и теплопроводности λ соответствует по форме закону Видемана – Франца $\lambda\rho = \text{const}$. Для большинства технических случаев величина этого произведения для УУКМ, известного как число Лоренца, может быть принята равной ~1200 мкОм·м · Вт/(м·К).

Библиографический список

1. **Котельников, Р. Б.** Особо тугоплавкие элементы и соединения / Р. Б. Котельников, С. Н. Башлыков, З. Г. Галиакбаров, А. И. Каштанов. — М. : Металлургия, 1968. — 376 с.
2. **Соколовский, М. И.** Углеродные материалы НИИ-графит в разработках РДТТ ОАО НПО «Искра» / М. И. Соколовский, В. В. Лукьянов, Ю. Г. Лузенин // Современные проблемы производства и эксплуатации углеродной продукции : сб. науч. тр. — Челябинск : Библиотека А. Миллера, 2000. — С. 220, 221.
3. **Соколовский, М. И.** Материалы углеродного класса в РДТТ. Требования, предъявляемые к УУКМ, направления совершенствования / М. И. Соколовский, Г. А. Зыков, В. В. Лукьянов [и др.] // Современные проблемы производства и эксплуатации углеродной продукции : сб. науч. тр. — Челябинск. : Библиотека А. Миллера, 2000. — С. 151-153.
4. **Бабкин, М. Ю.** Оценка термостойкости графитированных электродов / М. Ю. Бабкин // Современное состояние и перспективы развития электродной продукции, конструкционных и композиционных углеродных материалов : сб. докл. междунар. конф. — Челябинск : Энциклопедия, 2010. — С. 202-205.
5. **Кинджер, В. Д.** Измерения при высоких температурах / В. Д. Кинджер. — М. : Металлургиздат, 1963. — 236 с.
6. УУКМ марок «Десна-4», КМ-ВМ-4Д, КМ-ВМ-2Д и Десна Т-1. <http://www.Niigrafit.ru>
7. **Проценко, А. К.** Разработка углерод-углеродных технологий и перспективы их развития / А. К. Проценко, С. А. Колесников // Научно-исследовательскому институту конструкционных материалов на основе графита — 55 лет : сб. статей. — М. : Научные технологии, 2015. — С. 31-59. <http://www.niigrafit.ru/nauka-i-obrazovanie/sbornik.pdf>
8. **Аксельрод, Л. М.** Математическое моделирование разрушения футеровок металлургического оборудования под действием термоударов / Л. М. Аксельрод, А. В. Заболотский // Современная наука : сб. науч. статей. — 2010. — № 2 (4). — С. 165-169. <http://modern.science.triacon.org/ru/issues/2010/files/papers/2/165-169.pdf>
9. **Аполлонов, В. К.** Исследование воздействия лазерного излучения на зеркальные поверхности материалов / В. К. Аполлонов. — М. : Наука, 1975. — 101 с.

10. **Милехин, Ю. М.** Расчет методом характеристик нестационарных внутрибаллистических параметров выхода РДТТ на рабочий режим / Ю. М. Милехин, А. Н. Ключников, В. С. Попов, Н. Д. Пелупас // Физика горения и взрыва. — 2014. — Т. 50, № 6. — С. 61-75. <http://www.sibran.ru/upload/iblock/3b7/3b7130e7bf08c1492cc57e439128ffbc.pdf>

11. **Соколов, А. И.** Многомерно армированные углерод-углеродные композиционные материалы / А. И. Соколов, А. К. Проценко, С. А. Колесников // Новые промышленные технологии. — 2009. — № 3. — С. 29-32.

12. **Glass, D. E.** Materials development for hypersonic flight vehicles / D. E. Glass, R. Dirlingz, H. Groops // <http://ntrs.nasa.gov/archive/nasa/casi.ntrs.nasa.gov/20070004792.pdf>.

13. **Шулепов, С. В.** Физика углеродных материалов / С. В. Шулепов. — Челябинск : Металлургия, Челябинское отделение, 1990. — 336 с.

14. **Нагорный, В. Г.** Свойства конструкционных материалов на основе графита : справочник / В. Г. Нагорный, А. С. Котосонов, В. С. Островский [и др.] ; под ред. В. П. Соседова. — М. : Металлургия, 1975. — 336 с.

15. **Lalit M. Manocha.** High performance carbon-carbon composites / Lalit M. Manocha // Sahana. — 2003. — Vol. 28, parts 1/2. February/april. — P. 349-358.

16. **Фитцер, Э.** Углеродные волокна и углекомпозиаты / Э. Фитцер, Р. Дифендорф, И. Калнин [и др.] ; под ред. Э. Фитцера ; пер. с англ. — М. : Мир, 1988. — 336 с.

17. **Golecki, I.** Properties of high thermal conductivity carbon-carbon composites for thermal management applications / I. Golecki, L. Xue, R. Leung [et al.] // High-Temperature Electronic Materials, Devices and Sensors Conference, 1998. 27 Feb. 1998. — San Diego, CA, USA. http://ieeexplore.ieee.org/xpl/freeabs_all.jsp?arnumber=730696

18. **Lavin, J. G.** The correlation of thermal conductivity with electrical resistivity in mesophase pitch-based carbon fibers / J. G. Lavin, D. R. Boyington, J. Lanijani [et al.] // Carbon. — 1993. — Vol. 31. — P. 1001-1004. <http://fgmdb.kakuda.jaxa.jp/SSPHTML/e-004st4.html> ■

Получено 17.08.16

© С. А. Колесников, М. Ю. Бамборин, В. А. Воронцов, А. К. Проценко, Е. Г. Чеблакова, 2017 г.