

М. Ю. Бамборин, Д. В. Ярцев, д. т. н. С. А. Колесников

ОАО «НИИГрафит», Москва, Россия

УДК 666.762.81

ВЛИЯНИЕ ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНОЙ ОБРАБОТКИ НА РЕНТГЕНОСТРУКТУРНЫЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ И ТЕПЛОПРОВОДНОСТЬ УГЛЕРОД-УГЛЕРОДНЫХ КОМПОЗИЦИОННЫХ МАТЕРИАЛОВ

Исследовано влияние технологических параметров на структурные характеристики и воспроизведение величины теплопроводности двух- и четырехмерно армированных углерод-углеродных композиционных материалов. Установлено ранжирование факторов, определяющих уровень средней величины теплопроводности материала. Определены физико-механические свойства углерод-углеродных композитов с различным уровнем теплопроводности.

Ключевые слова: высокотемпературная обработка, углерод-углеродные композиты, прочность композита, теплопроводность, структурные характеристики.

Углерод-углеродные композиционные материалы (УУКМ), представляющие собой гетерогенную структуру, состоящую из волокон, матрицы и пор, обладают широким диапазоном теплопроводности, достигающим нескольких порядков, благодаря чему применяются как в качестве теплоизоляторов, например конструкционной теплоизоляции в электровакуумных печах (ЭВП), так и в качестве теплопроводников (защитная «плитка» в термоядерном реакторе). Заданный уровень теплопроводности может быть получен путем надлежащего выбора компонентов, схемы армирования и условий обработки.

Минимальной теплопроводностью (0,30–0,35 Вт/(м·К)) обладают теплоизоляционные изотропно армированные УУКМ на основе диспергированных углеродных волокон и углеродной матрицы из фенольных смол, каменноугольного пека или пироуглерода [1]. В составе этих материалов, используемых для изготовления конструкционной теплоизоляции, при их плотности 0,12–0,35 г/см³ объемная доля углерода составляет 5–10 %. Остальной объем материала — поры, заполненные инертным газом или рабочей газовой средой ЭВП.

Композиты с высокоориентированными графитированными волокнами, или графитированной матрицей, или их комбинацией, например такой, как мезофазные пековые углеродные волокна и матрица, при пористости 2,35–9,35 % обладают очень высокой теплопроводностью (250–350 Вт/(м·К)) в направлении волокон [2, 3].

Для изготовления теплозащитных корпусов (ТЗК) тепловых блоков (ТБ), предназначенных для использования в летных экземплярах лунохода и лунного посадочного модуля в рамках программы по освоению космического простран-

ства, применяются УУКМ двух- (2D) и четырехмерного (4D) армирования. ТБ необходимы для поддержания определенного теплового режима и обеспечения работоспособности приборов и аппаратов. Специфической особенностью ТБ является наличие в них радиоактивных материалов, что накладывает на разработчика определенные обязательства по обеспечению радиационной безопасности изделия. Радионуклидный источник тепла (РИТ) содержит топливные таблетки диоксида плутония-238. Основное требование к теплозащитным корпусам из УУКМ — сохранить собственную целостность либо в случае собственного разрушения сохранить целостность РИТ при аварийных режимах эксплуатации космического аппарата, например при его неуправляемом падении в плотных слоях атмосферы, и тем самым не допустить рассеяния радиоактивного элемента в околоземном пространстве и на земной поверхности. Теплозащитные корпуса из УУКМ двух- и четырехмерного армирования производства ОАО «НИИГрафит» показаны на рис. 1.

ТЗК состоят из тигля и крышки. На рис. 1 представлены большой тигель — монолитный и малый тигель — сборный, состоящий из облочки (боковой стенки) и днища, в качестве которого используется вторая крышка. Большой тигель и крышки для обоих тиглей изготовлены из 4D-УУКМ (на основе стержневых каркасов). В случае малой толщины изделия вследствие слабой адгезионной прочности связи между волокном и матрицей при разрушении УУКМ на основе стержневых каркасов происходит вытягивание стержней из матрицы. Поэтому тонкостенная цилиндрическая оболочка малого тигля изготовлена из 2D-УУКМ на основе тканого



Рис. 1. Теплозащитные корпуса из УУКМ

наполнителя. Для сборки малого тигля применяется клеерезьбовое соединение оболочки и дна [4].

По функциональному назначению ТБ является источником тепловой энергии. При этом тепловая мощность ТБ не зависит от механических, климатических и другого вида внешних воздействий, ее величина в начальный момент определяется количеством используемого радионуклида. С течением времени тепловая мощность ТБ уменьшается, подчиняясь закону радиоактивного распада плутония-238 (первые 10 лет эксплуатации тепловая мощность ежегодно уменьшается на 0,78 %) [5].

Для увеличения КПД при сьеме тепловой энергии и ее эффективной генерации в электрическую необходимо, чтобы материал теплозащитного корпуса обладал высокой теплопроводностью. Традиционным технологическим приемом управления уровнем теплопроводности углеродных материалов является вариация предельной температуры обработки. В настоящей работе исследовали диапазон от 2170 до 2900 °С. Температура (2170 ± 30) °С соответствует температуре завершения образования двухмерной углеродной кристаллической структуры. Выше этой температуры идут процессы графитации, при этом в основном происходит трехмерная кристаллизация [6].

Структурные превращения, происходящие в углеродистом материале в зависимости от температуры и времени изотермической выдержки, отражаются в изменениях физических и химических свойств. Высокотемпературная обработка (ВТО) заготовок — тот этап технологических процессов производства углеродных композитов, с помощью которого регулируют не

только теплопроводность, но и истинную плотность углеродного материала, его электропроводность, а также скорость окисления и показатели других химических свойств [7, с. 187–218, 8].

Работу проводили с целью исследования влияния температуры ВТО на структурные параметры и теплопроводность УУКМ, применяемых в конструкциях ТЗК. Объектами исследования служили композиты двух- и четырехмерного армирования на основе углеродной нити из полиакрилонитрильного (ПАН) волокна и углеродной матрицы из кокса каменноугольного пека. Карбонизацию выполняли в условиях изостатического прессования под давлением, достаточным для двукратного повышения коксового числа по сравнению с карбонизацией при атмосферном давлении. Принципиальная технологическая схема изготовления УУКМ описана ранее [9, 10]. Необходимо отметить, что после заключительного цикла пропитки и карбонизации под давлением заготовки проходили ВТО при температуре 2170 °С, достаточной для достижения истинной плотности углеродного материала 2,1 г/см³, и лишь затем — заключительную ВТО при различных температурах и продолжительности изотермической выдержки. Величину теплопроводности УУКМ определяли в направлении оси Z, перпендикулярном плоскости укладки слоев ткани в 2D-УУКМ и плоскости (XYR) в 4D-УУКМ, после охлаждения, при комнатной температуре. Для 4D-УУКМ технологически достижимой и допустимой согласно техническим условиям (ТУ) нормой является значение теплопроводности, не превышающее 75 Вт/(м·К). Поэтому в данной работе ставилась задача повышения уровня теплопроводности с сохранением приемлемых физико-механических показателей материала.

МЕТОДИКИ ИССЛЕДОВАНИЯ

Высокотемпературную обработку образцов УУКМ диаметром 15, высотой 10 и 20 мм проводили в камере диаметром 40 и длиной 1300 мм водоохлаждаемой печи графитации в температурном диапазоне 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 фиксировались с поверхности графитового нагревателя 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.

Среднюю величину теплопроводности измеряли в стационарном осевом тепловом потоке по методике сертификационного центра ОАО

«НИИГрафит» МИ 00200851-125–2007. Сущность метода заключается в измерении величины теплового потока, пропускаемого через испытуемый образец, и возникающего при этом перепада температур между рабочими поверхностями образца. Метод основан на сравнении теплопроводности исследуемого образца с теплопроводностью эталонных материалов. Для устранения конвекции измерительную кювету помещали в термостат. Максимальная расчетная погрешность эксперимента с учетом измерительных устройств и различия термосопротивления эталона и исследуемых образцов не превышала 7 %.

Рентгенофазовый анализ проводили по методике сертификационного центра ОАО «НИИ-графит» МИ 00200851-343–2011 на порошковом дифрактометре D8 Advance фирмы «Bruker» в геометрии «на отражение», оснащенном 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. Полученные данные обрабатывали с помощью программы TOPAS. Дифрактограммы образцов моделировались двумя фазами: турбостратной и графитоподобной.

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

$$L = \frac{0,89\lambda}{\beta \cdot \cos\theta}, \quad (1)$$

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:

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

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

$$g = \frac{d_{\tau} - d_{002}}{d_{\tau} - d_{\text{пр}}} = \frac{3,44 - d_{002}}{0,086}, \quad (3)$$

где g — степень графитации; d_{τ} — межплоскостное расстояние в турбостратной структуре (0,344 нм); $d_{\text{пр}}$ — межплоскостное расстояние в структуре природного графита (0,3354 нм); d_{002} — межплоскостное расстояние в структуре исследуемого компонента УУКМ.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ

Известно, что теплопроводность углеродных материалов обусловлена тепловыми колебаниями решетки и описывается формулой Дебая

$$\kappa = \frac{1}{3} C_v v l, \quad (4)$$

где κ — теплопроводность; C_v — удельная теплоемкость; v — скорость звука; l — средняя длина свободного пробега фонона.

Повышение теплопроводности графитируемого тела связано с ростом размера кристаллита, так как при этом увеличивается соизмеримая с ним длина свободного пробега фонона. Результаты определения теплопроводности и рентгенофазового анализа образцов УУКМ приведены в табл. 1. Видно, что по мере увеличения температуры обработки совершенствуется структура матрицы и волокна: увеличиваются параметры L_a и L_c , уменьшается межплоскостное расстояние d_{002} . Это находит отражение в росте величины теплопроводности материала и степени графитации углеродных компонентов.

Влияние температуры обработки на теплопроводность образцов УУКМ показано на рис. 2. Повышение температуры на каждые 100–110 °С начиная с уровня (2170 ± 30) °С дает среднюю прибавку ~ 7 Вт/(м·К). Высокие значения теплопроводности (≥ 75 Вт/(м·К)) достигаются в интервале температур обработки 2700–2900 °С при наибольших степенях графитации матрицы ($g_m \geq 85$ %) и волокна ($g_v \geq 17$ %). Было установлено, что разброс экспериментальных результатов для температуры 2170 °С может объясняться двумя причинами: неточным соблюдением температурного режима и большой продолжительностью изотермической выдержки. В первом случае температура либо не достигала заданного значения и низкие показатели определяются неполноценным прогревом заготовки, либо превышала заданное значение (перегрев заготовки). Во втором случае время изотермической выдержки более 10 ч позволяло достичь нормы $\kappa = 75$ Вт/(м·К).

Как известно [11], для углеродных материалов время выдержки на этапе ВТО — один из факторов, влияющих на рост теплопроводности и увеличение степени графитации. Так, на рис. 2 значения теплопроводности для температуры обработки 2700 °С, равные 80 Вт/(м·К) при $g_m = 85$ % и $g_v = 17$ % и 130 Вт/(м·К) при $g_m = 100$ % и $g_v = 79$ %, определяются различным временем изотермической выдержки: 1 и 17 ч соответственно.

Методика исследования рентгеноструктурных характеристик углеродных материалов позволяет выделить роль компонентов УУКМ в процессе совершенствования кристаллической структуры материала, происходящем при ВТО.

Таблица 1. Результаты рентгеноструктурного анализа образцов УУКМ, прошедших ВТО при различных температурах и времени изотермической выдержки 1 ч

Температура ВТО, °С	Теплопроводность, Вт/(м·К), при 300 К		L_a матрицы, нм	L_c^{*2} , нм	d_{002}^{*2} , нм	Степень графитации ^{*2} , %
	номинал	СКО ^{*1}				
Схема армирования 2D						
2170	36,4	1,14	21,3	-/34,8	-/0,3388	-/60,5
Схема армирования 4D						
2170	39,2	0,936	18	5,1/31,0	0,349/0,3402	-/45
2300	57,1	3,30	32	6,2/40,6	0,345/0,3375	-/75
2500	68,1	3,18	41	7,4/51,8	0,343/0,3370	8/82
2700	80,0	2,21	42	8,4/50,5	0,343/0,3367	17/85
2900	86,3	5,13	47	10,6/60,0	0,341/0,3363	31/90
^{*1} Среднеквадратичное отклонение.						
^{*2} Числитель — волокно, знаменатель — матрица.						

^{*1} Среднеквадратичное отклонение.

^{*2} Числитель — волокно, знаменатель — матрица.

Дифрактограммы образцов 4D-УУКМ, прошедших термообработку при температурах выше $(2170 \pm 30)^\circ\text{C}$, характеризуются наличием четкого пика в районе $2\theta \approx 26^\circ$, соответствующего базовой плоскости (002) и свидетельствующего о развитии процесса графитации в материале во время ВТО. Для вычисления d_{002} волокна и матрицы применяли математическое деление рентгеновской линии (рис. 3). В случае если показатель d_{002} углеродного волокна превышал d_t , степень графитации не определялась.

На рис. 4, а, б показана зависимость средней величины теплопроводности УУКМ от степени графитации матрицы и волокна соответственно. За короткий промежуток времени углеродная матрица прографитировалась более эффективно, чем волокно (см. табл. 1 и рис. 3), поэтому ее вклад в величину теплопроводности УУКМ существен для материала с неграфитированным волокном (рост к с увеличением степени графитации матрицы) и ослабляется при достижении

значения $k \sim 60$ Вт/(м·К) при $g_m = 60 \div 75\%$. Связанное с величиной межплоскостного расстояния d_{002} определение степени графитации волокна становится возможным начиная с температуры 2500°C ($g_v = 8\%$), при которой начинается частичная гетерогенная графитация [12], либо после 12 ч изотермической выдержки при 2170°C ($g_v = 5\%$). Рис. 4 демонстрирует возможность технологического варианта управления степенью графитации матрицы и волокна, а значит, уровнем теплопроводности УУКМ. Видно, что на уровне теплопроводности 60 Вт/(м·К) можно провести границу, которая будет указывать на то, что на уровень выше этого порога при помощи технологического варианта управления степенью графитации матрицы не перейти. Следовательно, для достижения уровня теплопроводности свыше 60 Вт/(м·К) требуется добиться трехмерной кристаллизации (графитации) и углеродного наполнителя. При степени графитации волокна 79 % возрас-

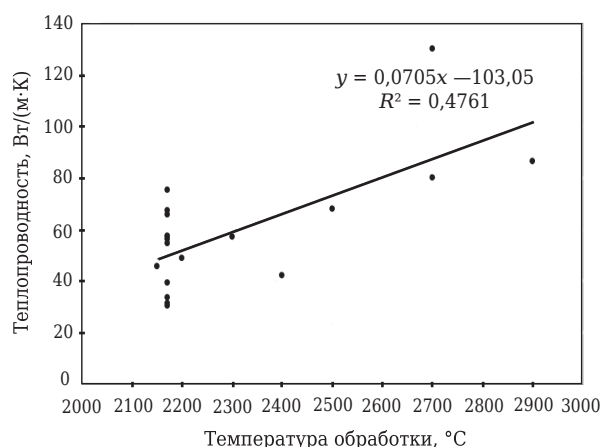


Рис. 2. Влияние температуры обработки на среднюю величину теплопроводности УУКМ

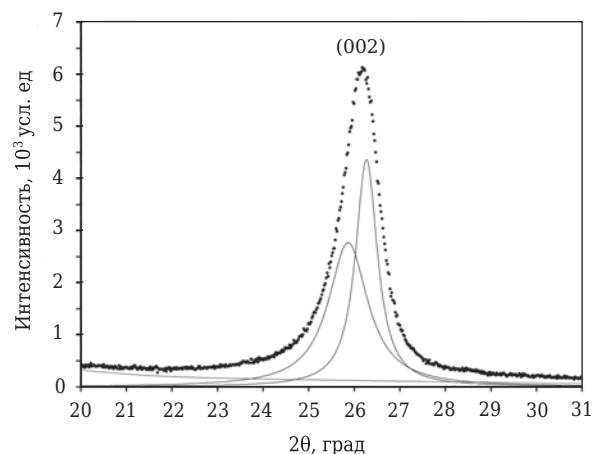


Рис. 3. Участок дифрактограммы образцов 4D-УУКМ с математическим разделением линии (002) на турбо-стратную (1) и графитоподобную (2) составляющие

тает и теплопроводность УУКМ примерно до 130 Вт/(м·К).

Физико-механические свойства 4D-УУКМ различного уровня теплопроводности приведены в табл. 2. Аналогичные характеристики 2D-УУКМ представлены в табл. 3.

Повышение уровня армирования приводит к большей изотропности свойств материала. При этом уменьшается как абсолютное содержание армирующего наполнителя в КМ, так и относительная доля углеродных волокон, приходящихся на каждое основное направление армирования. Результатом является абсолютное уменьшение показателей прочности в основных направлениях армирования. Теплопроводность при этом остается в интервале постоянных значений (для одинаковых температур обработки).

Как видно из представленных результатов, физико-механические характеристики 4D-УУКМ повышенной теплопроводности ($\kappa \geq 75$ Вт/(м·К)) не уступают аналогичным показателям конструкционных графитов.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В ходе проведенной работы было изучено влияние температуры ВТО на рентгеноструктурные характеристики УУКМ двух- и четырехмерного армирования. Установлена технологическая возможность регулирования теплопроводности УУКМ при помощи управления степенью трехмерной кристаллизации (графитации) его компонентов:

Таблица 2. Свойства 4D-УУКМ, термообработанного при температурах до 2900 °С

Теплопроводность, Вт/(м·К), при 300 К	Кажущаяся плотность, г/см ³	Предел прочности (ось Z), МПа	
		при растяжении	при сжатии
34	1,94	123,7	–
57	1,94	116,8	–
67	1,91	115,0	151,6
86	1,88	71,1	104,4
130	1,88	46,5	71,1
139*	1,94*	85*	>100*

* После дополнительного цикла пропитки и карбонизации под давлением и заключительной ВТО при 1450 °С

Таблица 3. Свойства 2D-УУКМ с температурой обработки (2170 ± 30) °С

Теплопроводность (перпендикулярно слоям), Вт/(м·К), при 300 К	Кажущаяся плотность, г/см ³	Предел прочности (по основе ткани), МПа	
		при растяжении	при сжатии
29,2	1,83	189,6	86,4
36,4	1,88	216,6	108,6

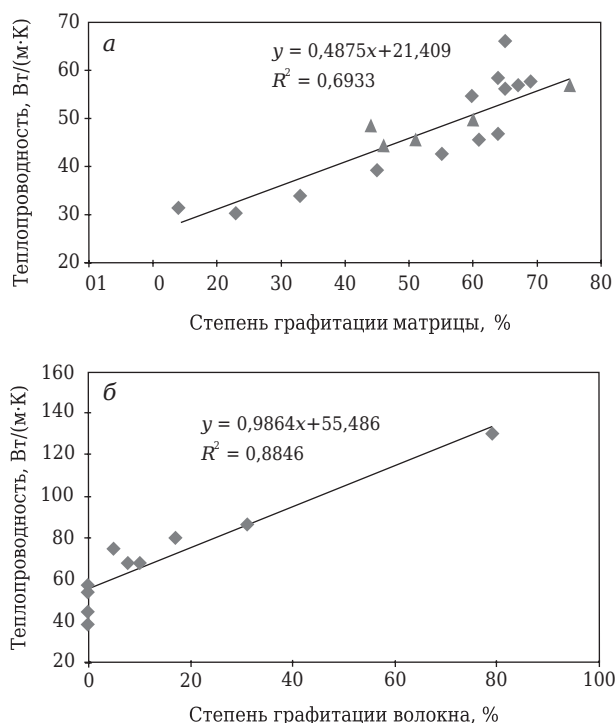


Рис. 4. Влияние степени графитации матрицы (а) и углеродного волокна (б) на среднюю величину теплопроводности УУКМ

— для достижения уровня теплопроводности УУКМ свыше 60 Вт/(м·К) достаточна графитация волокна до $g_v > 8$ %;

— для достижения повышенных показателей теплопроводности (~ 130 Вт/(м·К)) необходимо длительное время изотермической выдержки (около 17 ч), которое позволяет достичь степени графитации углеродной матрицы ($g_m = 100$ %) но при этом степень графитации волокна повышается примерно до 80 %.

Физико-механические свойства УУКМ, прошедших ВТО при различных температурах до 2900 °С, оказываются достаточными для использования в конструкциях высокотемпературной техники.

Библиографический список

1. **Соколов, А. И.** Разработка легковесных углерод-углеродных композиционных конструкционных материалов / А. И. Соколов, А. К. Проценко, С. А. Колесников // Новые промышленные технологии. — 2009. — № 4. — С. 42–48.
2. **Manocha, L. M.** Thermophysical properties of densified pitch based carbon/carbon materials — I. Unidirectional composites / L. M. Manocha, A. Warriar, S. Manocha [et al.] // Carbon. — 2006. — № 44. — P. 480–487.
3. **Manocha, L. M.** Thermophysical properties of densified pitch based carbon/carbon materials — II. Bidirectional composites / L. M. Manocha, A. Warriar, S. Manocha [et al.] // Carbon. — 2006. — № 44. — P. 488–495.

4. **Бамборин, М. Ю.** Разработка сборных конструкций из УУКМ высокой теплопроводности / М. Ю. Бамборин, Н. В. Титова, Д. В. Ярцев [и др.] // Сб. тез. докл. междунар. молодежной конф. «Новые материалы и технологии глубокой переработки сырья — основа инновационного развития экономики России», 10–12 июля 2012 г., г. Геленджик.

5. **Бекман, И. Н.** Плутоний / И. Н. Бекман. — М. : Будва, 2009.

6. **Колесников, С. А.** Высокотемпературная обработка углерод-углеродных композиционных материалов. Сообщение 1. Термическая стабилизация свойств деталей из углерод-углеродных композиционных материалов двухмерного армирования / С. А. Колесников, Г. Е. Мостовой // Новые огнеупоры. — 2012. — № 4. — С. 31–38.

Kolesnikov, S. A. High-temperature treatment of carbon-carbon composite materials. Communication 1. Thermal stabilization of two-dimensionally reinforced carbon-carbon composite material object properties / S. A. Kolesnikov, G. E. Mostovoi // Refractories and Industrial Ceramics. — 2012. — Vol. 53, № 2. — P. 123–129.

7. **Костиков, В. И.** Технология изготовления изделий из композиционных материалов на основе углерода / В. И. Костиков // Технология производства изделий и интегральных конструкций из композиционных материалов в машиностроении. — М. : Готика, 2003. — 516 с.

8. **Разумов, Л. Л.** Исследование свойств композиционного углерод-углеродного материала, термообработанного при повышенных температурах / Л. Л. Разумов, С. К. Клюев, А. Б. Комаров // Цветные металлы. — 1987. — № 10. — С. 67–70.

9. **Колесников, С. А.** Углерод-углеродные композиты, разработка, исследование и применение в высокотемпературной технике / С. А. Колесников, А. К. Проценко // Сб. докл. междунар. конф. «Современное состояние и перспективы развития электродной продукции», 25–26 ноября 2010 г., г. Челябинск. — С. 259–271.

10. **Ярцев, Д. В.** Исследование пористой структуры и проницаемости углерод-углеродного композиционного материала двухмерного армирования, полученного по технологии изостатической карбонизации / Д. В. Ярцев, С. А. Колесников // Новые огнеупоры. — 2012. — № 8. — С. 30–34.

11. **Шулепов, С. В.** Физика углеграфитовых материалов / С. В. Шулепов. — М. : Металлургия, 1972. — 256 с.

12. **Бушуев, Ю. Г.** Углерод-углеродные композиционные материалы : справочник / Ю. Г. Бушуев, М. И. Персин, В. А. Соколов. — М. : Металлургия, 1994. ■

Получено 29.04.13

© М. Ю. Бамборин, Д. В. Ярцев, С. А. Колесников, 2013 г.

Д. Т. Н. Е. И. Суздальцев, Е. В. Миронова

ОАО «ОНПП «Технология», г. Обнинск Калужской обл., Россия

УДК 666.3.015.4

ПРИМЕНЕНИЕ КРЕМНИЙОРГАНИЧЕСКОЙ СМОЛЫ ДЛЯ МОДИФИКАЦИИ КЕРАМИКИ РАДИОТЕХНИЧЕСКОГО НАЗНАЧЕНИЯ

Представлены результаты исследований в области спекания керамических материалов радиотехнического назначения при модифицировании сырьевых материалов полимерными связующими, которые при высокотемпературной обработке образуют нанодисперсный оксид кремния. Предложенный способ наномодифицирования способствует интенсификации процесса спекания с обеспечением основных технических характеристик керамики на высоком уровне.

Ключевые слова: кремнийорганическая смола, керамика, спекание, наноразмерный SiO_2 .

Известно, что благодаря введению в исходное сырье различных добавок удается существенно повлиять на конечные свойства продукта. Даже незначительные количества модифицирующих добавок способны улучшить технические характеристики различных материалов. В металлургии с целью получения сплавов с определенными свойствами вводят небольшие добавки хрома, марганца, углерода, никеля и др. В сте-

кольной промышленности в качестве модификаторов используют различные оксиды, получая необходимые оптические свойства. Улучшить качество керамики на основе каолина можно за счет введения в состав шихты алюмокремнехромового порошка [1]. При производстве огнеупорной керамики для активации спекания можно использовать малые количества добавок, вводимых в исходный порошок, например 1 % TiO_2 , для