

УДК 661.666.2:536.21

ФОРМИРОВАНИЕ ТЕПЛОПРОВОДНОСТИ УГЛЕРОД-УГЛЕРОДНЫХ КОМПОЗИЦИОННЫХ МАТЕРИАЛОВ

Исследованы технологические, а также структурные параметры на воспроизведение значений теплопроводности трехмерно- и четырехмерноармированных углерод-углеродных композиционных материалов с высокой плотностью. Исследованы механические, физические и теплофизические свойства углеродных заготовок. Установлено ранжирование факторов, определяющих уровень средней величины теплопроводности материала. Установлено, что при соблюдении технологических режимов воспроизводятся требуемые показатели свойств материала.

Ключевые слова: высокотемпературная обработка, углеродные композиты, прочность композита, теплопроводность, электросопротивление.

Различные углеродные материалы (УГМ), в том числе углерод-углеродные композиционные материалы (УУКМ) и конструкционные графиты (КГ), при одинаковых уровнях истинной и кажущейся плотности, а также температуры обработки, характеризуются практически одинаковой химической, эрозионной, сублимационной стойкостью. УУКМ принципиально выделяются механической прочностью и термической стойкостью. Стойкость к термическому удару ограничивает работоспособность УГМ при их применении как в соплах ракетных двигателей твердого топлива (РДТТ) [1, 2], так и в электродах в электрометаллургической промышленности [3]. При этом любые формы критериев эффективности термостойкости являются формой записи оценки запаса прочности n , являющейся 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 (ТКЛР); E — модуль Юнга; ΔT — температурный градиент; δ — толщина изделия; Q — тепловой поток.

При эксплуатации изделий одинаковой толщины δ при одинаковых Q и ΔT , относительно малой и постоянной величине μ для керамических материалов, высоких α_T и E В. Д. Кинджери [4] 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.

Из вышеизложенного следует, что важным фактором обеспечения стойкости к термическому удару углеродных материалов является теплопроводность. Цель данной работы — анализ влияния технологических и структурных параметров на воспроизведение величины теплопроводности при серийном производстве заготовок трехмерноармированного УУКМ с высокой плотностью в ОАО «НИИГрафит». Актуальность вопросов формирования теплопроводности для УУКМ различной природы сохраняется до настоящего времени [5].

Заготовкой является кольцо с толстой стенкой (рис. 1), из которого в дальнейшем предприятием-заказчиком изготавливается сопловой вкладыш РДТТ. Технология изготовления УУКМ высокой плотности включает до пяти последовательных процессов изостатической карбонизации (high pressure — high temperature) [6]. Экспериментальной базой настоящего исследования служила совокупность результатов исследования



Рис. 1. Крупногабаритная заготовка из трехмерноармированного УУКМ; диаметр стержня ячейки композита 1,22 мм

контроля качества материала более 200 заготовок, относящихся к серийной продукции; результаты дополнительных исследований свойств углеродных материалов; анализ исполнения технологических процессов.

Исследование контроля качества материала серийной продукции включает определение:

- кажущейся плотности,
- пределов прочности при сжатии и растяжении,
- модуля упругости динамическим методом,
- ТКЛР до 2800 °С,
- теплопроводности в области комнатных температур.

Кажущаяся плотность. Плотность и открытую пористость определяли гидростатическим способом. Методика аттестована в пределах значений открытой пористости от 5 до 35 %.

Предел прочности при сжатии $\sigma_{сж}$ определяли на образцах размерами 20×20×30 мм. Метод основан на определении $\sigma_{сж}$ как частного от деления величины разрушающей образец нагрузки на первоначальную площадь поперечного сечения. Принцип метода заключается в приложении к образцу сжимающей нагрузки при постоянной скорости перемещения активной траверсы испытательной машины до разрушения образца и измерения этой величины.

Предел прочности при растяжении $\sigma_{рт}$ определяли на образцах-лопатках размерами 100×25×10 мм. Метод основан на определении $\sigma_{рт}$ как частного от деления величины разрушающей образец нагрузки на первоначальную площадь поперечного сечения рабочей части образца. Принцип метода заключается в приложении к образцу растягивающей нагрузки при заданной скорости перемещения активной траверсы испытательной машины до разрушения и измерения этой величины.

Модуль упругости определяли на образцах-лопатках размерами 150×20×20 мм динамическим методом. Принцип метода заключается в определении собственной резонансной частоты продольных колебаний образца, установленного между двумя пьезоэлектрическими преобразователями, один из которых 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.

ТКЛР до 2800 °С определяли методом непосредственного измерения удлинения образца, которое проводили горизонтальным микроскопом. По графику зависимости относительного удлинения от температуры измерения рассчитывали средний ТКЛР в заданных интервалах температу-

ры. Температуру опыта измеряли оптическим пирометром. Испытания проводили в лабораторной электровакуумной печи в среде аргона. Для уменьшения ошибки оптического измерения температуры из-за неполноты излучения серого тела и вследствие излучения граней разработана специальная форма края образца. Абсолютная ошибка методики в итоге находится в пределах $\sim 0,1 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$.

Теплопроводность в области комнатных температур. Среднюю величину теплопроводности измеряли методом стационарного осевого теплового потока. Метод основан на сравнении теплопроводности исследуемого образца с теплопроводностью эталонных материалов. Для устранения конвекции в измерительной кювете испытания проводили в вакууме $\sim 240 \text{ Па}$. Максимальная расчетная погрешность эксперимента с учетом измерительных устройств и различия термосопротивлений эталона и исследуемых образцов принималась в пределах 7–10 °С.

Дополнительно исследовали изменение удельного электросопротивления и параметры кристаллической решетки графита. Рентгенофазовый анализ проводили 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° и экспозицией в точке 11 с. Преимущественная ориентация углеродного материала приводит к малой интенсивности рефлексов типа $hk0$, поэтому для определения параметра a дополнительно снимали рефлекс (110) с экспозицией 600 с. Обработку полученных данных осуществляли в программе полного профильного уточнения TOPAS. Инструментальную функцию описывали с помощью метода фундаментальных параметров, уточнение параметров ячейки и размеров кристаллитов проводили методом разложения Паули. В качестве модели описания дифрактограмм использовали фазу с пространственной группой $R\bar{6}_3/mmc$ с начальными параметрами ячейки $a = 0,246 \text{ нм}$ и $c = 0,67 \text{ нм}$, размером кристаллитов 200 нм. При таком подходе положение всех пиков связано одними параметрами ячейки, а их интенсивности — независимы, что является преимуществом при ориентации кристаллитов.

Перенос тепла в УГМ [7] происходит тепловыми колебаниями со звуковыми скоростями v кристаллической решетки — фононами, уподобляемыми квазичастицам вещества, движущимся в ба-

зисных плоскостях кристаллитов (по длине кристаллита L_a).

$$\lambda = \frac{1}{3} C_V v [L], \quad (3)$$

где λ — теплопроводность; C_V — удельная теплоемкость; L — длина свободного пробега фононов.

У материалов с аморфной или мелкокристаллической структурой размер бездефектных областей мал ($L_a \approx 2,0 \div 3,0$ нм). Так же мала длина свободного пробега фононов, которая несколько более размера самого кристаллита и, строго говоря, не равна последней. В процессе термической обработки λ углеродных материалов увеличивается более чем в 10 раз. Увеличение теплопроводности материала происходит вследствие уплотнения вещества, роста бездефектных областей кристаллической решетки, а также за счет уменьшения количества аморфного углерода, расположенного по границам упорядоченных областей. В связи с этим происходит уменьшение сопротивления колебаниям фононной системы. Степень графитации по Франклин, оценка, основанная на измерении среднего межплоскостного расстояния [7], пропорциональна уменьшению доли аморфного углерода.

Анализ стабильности производства проводился в соответствии с требованиями ГОСТ ИСО 9001 и ГОСТ РВ 15.002–2003. В результате определили, что средний уровень теплопроводности заготовок колеблется от 56 до 66 Вт/(м·К), в этот диапазон попадает более 82 % заготовок. От 4,6 до 12,5 % заготовок имели средний уровень теплопроводности не менее 44 и не более 74 Вт/(м·К). Среднее значение стандартного отклонения экспериментального определения теплопроводности на 16 образцах (по 8 определений в плоскостях XY

и XZ) 4,86 Вт/(м·К). Устойчивость объективности измерения средней величины теплопроводности определяли с 1992 по 2009 г. Произведенное увеличение числа испытанных образцов вдвое не отразилось на уровне стандартного отклонения. Это является показателем качества методического обеспечения.

За время обработки и по настоящий период нет оснований изменять методическое обеспечение измерения теплопроводности из-за потери точности и качества проведения этих определений. Влияние отдельных факторов выясняли сопоставлением результатов испытаний заготовок, изготовленных по отдельным программам, связанным с изменением сырья и технологических условий. Таким образом, установлено, что применение исходных каменноугольных пеков различных заводов-изготовителей России и Украины не оказывает влияния на уровень физико-механических и теплофизических свойств высокоплотного композиционного материала. Например, из таблицы следует, что тип выбранной углеродной нити повлиял на теплопроводность в существенно большей степени, чем способ сборки каркаса.

Температура промышленной высокотемпературной обработки углеродной нити марки ВМН-4а из полиакрилонитрила (~2400 °С) существенно выше, чем температура обработки углеродной нити марки УКН-5000 из полиакрилонитрила (~1600 °С). Предельная технологическая температура изготовления композиционного материала Десна Т-1 (~2170 °С) не нивелировала исходное различие физического состояния углеродных наполнителей. Повышение температуры обработки углеродной нити от 1600 до 2400 °С (на 800 °С) может привести к росту теплопроводности материала Десна Т-1 на 21 Вт/(м·К), т. е. на 2,625 Вт/(м·К) на каждые 100 °С повышения температуры обработки углеродной нити. Однако подобное отклонение температуры обработки на предприятии — изготовителе нити УКН-5000 невозможно из-за отсутствия необходимого тепло-технического оборудования. Реальный разброс фактической температуры обработки углеродной нити УКН-5000 составляет по отдельным филаментам ± 100 °С (определено методом измерения термоэлектродвижущей силы), в среднем по нити ± 60 °С. Вариация температуры обработки исходного углеродного волокна от 1500 до 1700 °С может изменить показатель теплопроводности на величину ~3,225 Вт/(м·К). Однако в случае появления различий на этапе сборки каркаса отклонение средней величины теплопроводности составит также примерно 3 Вт/(м·К).

Анализом диаграмм Шухерта по ГОСТ РВ 15.002–2003 установлено, что вариация уровня

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

Углеродная нить	Каркас	Уравнение теплопроводности
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	»	$\lambda_z = 22,02 + \frac{9272}{T, K};$ $\lambda_z = 22,1 + \frac{9170}{T, K}$

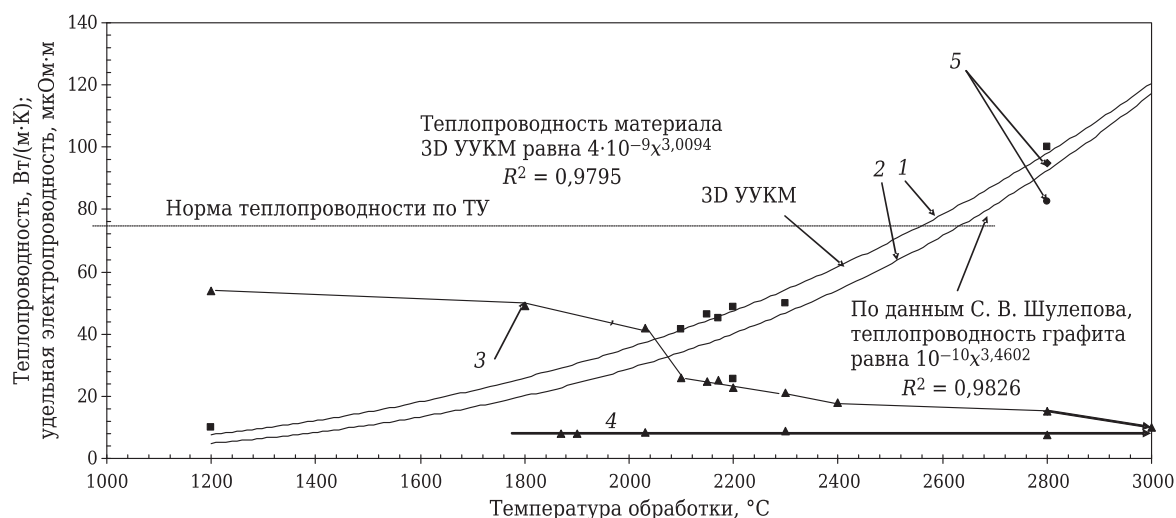


Рис. 2. Зависимость средней величины теплопроводности и удельного электросопротивления от температуры обработки углеродных материалов: 1 — теплопроводность 3D УУКМ; 2 — теплопроводность УГМ; 3 — удельная электростопроводность УГМ и УУКМ; 4 — удельное электростопроводность углеродного волокна из полиакрилонитрила; 5 — теплопроводность образцов кокса из каменноугольного пека, предварительно полученного по технологии изостатической карбонизации

кажущейся плотности материалов от 1,89 до 1,98 г/см³ дает изменение теплопроводности на величину 1,1 Вт/(м·К) на каждую +0,01 г/см³. В штатном интервале уровней кажущейся плотности материалов Десна от 1,90 до 1,98 г/см³ можно ожидать повышения средней величины теплопроводности примерно на 9,9 Вт/(м·К).

Традиционным технологическим приемом управления теплопроводностью УГМ является вариация предельной температуры обработки. При применении углеродных волокон и углеродных матриц на основе каменноугольных пеков, повышении плотности материала более чем на 2 г/см³ и при предельной температуре обработки до 2800 °С достижима теплопроводность УУКМ 690 Вт/(м·К) [8]. При повышении температуры обработки средний размер кристаллита возрастает в несколько раз.

Связь теплопроводности с температурой обработки графитов [9] и 3D УУКМ на основе коксов из каменноугольного пека, исследованная нами в рамках настоящей работы, показана на рис. 2. В зависимости от температуры обработки уровень теплопроводности для УУКМ несколько выше, чем для УГМ. Причина этого заключается в высокой теплопроводности (~120 Вт/(м·К)) наполнителя, обусловленной его более высокой текстурированностью (~0,85 против ~0,3–0,5 [10] для изотропных УГМ). Из рис. 2 также следует, что повышение температуры обработки композита от 2100 до 2300 °С может привести к росту теплопроводности материала Десна Т-1 примерно на 10 Вт/(м·К), т. е. увеличение на 0,20 Вт/(м·К) на каждые 100 °С повышения температуры обработки. Уровень метрологической точности воспроиз-

ведения предельной технологической обработки заготовок в электровакуумных печах существенно точнее (± 15 °С). Таким образом, это не может стать причиной нестабильного воспроизведения средней величины теплопроводности. Анализ сопоставления уровней электросопротивления и теплопроводности (см. рис. 2) показывает, что в достаточно широком температурном интервале наблюдается известное для различных УГМ следование закону Видемана – Франца в форме $\lambda\rho = \text{const} \approx 1023 \pm 155$ [9]. Это дает возможность использования в производственной практике мобильного, достаточно обоснованного и точного межоперационного контроля качества УУКМ, как это принято для широкого круга УГМ, в форме, например, $\lambda = 135,09 - 3,8545\rho$ при коэффициенте парной корреляции $R^2 = 0,9068$.

Из формулы (3) следует, что теплопроводность УГМ зависит от скоростей звука в нем, скорости передачи кинетической энергии в теле и тепловых колебаний ν по длине фонона. Модуль упругости материала Десна Т-1 определяли динамическим методом по изменению скорости прохождения ультразвука на длине образца 120 мм и по данным определения кажущейся плотности ($E_{\text{динамич}} = \rho\nu^2$).

Полученные результаты контроля теплопроводности представлены на рис. 3 в виде зависимости от уровня модуля упругости. Вариация модуля упругости составила 41–60 ГПа при метрологической погрешности определения 3 %. Следовательно, можно утверждать, что имеется физическая причина такого широкого интервала значений модуля упругости и, соответственно, теплопроводности. При увеличении модуля упругости

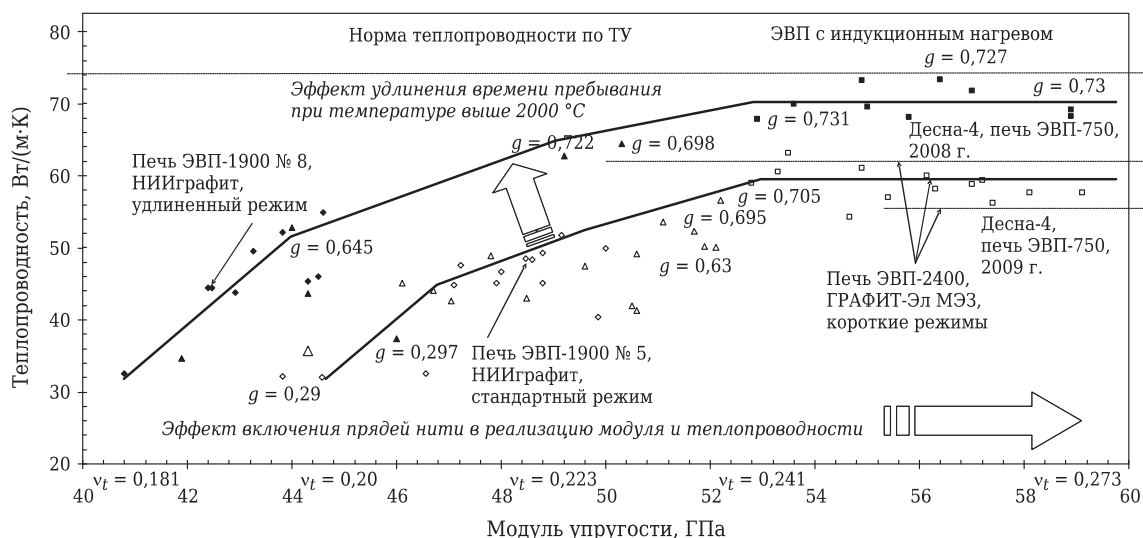


Рис. 3. Зависимость средней величины теплопроводности от реализованного модуля упругости: g — степень графитации по Франклин; v_t — эффективное объемное наполнение волокном

на 10 ГПа теплопроводность повышается почти на 30 Вт/(м·К) в случае предельной степени графитации от 0,3 до 0,7. При степени графитации материала от 0,645 до 0,73 скачок уровня теплопроводности еще больше — от 30 до 73 Вт/(м·К). Последний уровень по действующей документации практически равен предельно допустимому, так как среднее значение из 16 определений не более 74 Вт/(м·К).

Анализ выполнения технологической документации показал, что меньшие значения модуля упругости фиксируются в заготовках, в которых определен относительно заниженный уровень прибыли массы на втором процессе изостатической карбонизации. Однако фактическая эффективность первого, третьего и последующих процессов изостатической карбонизации практически не вносит никаких изменений в получаемые результаты. По всей вероятности, именно на втором процессе, когда уровень кажущейся плотности повышается от 1,59 до 1,65 г/см³, прибылью углеродной массы обеспечивается механическая связь композитных стержней между собой. В этой части процесса формирования углеродной матрицы все большие объемные доли углеродного волокна включаются в передачу механической деформации пропорционально прибавке углеродного вещества матрицы. Аналогичная структурная модель формирования уровня теплопроводности УУКМ трехмерной структуры на основе углеродной матрицы из каменноугольного пека рассмотрена в работе [11]. При этом отмечается, что расположение «лепестков» углеродной матрицы параллельно и непосредственно по поверхности

углеродных филаментов обеспечивает этим материалам теплопроводность выше уровня меди.

Следующий скачок теплопроводности на 10–12 Вт/(м·К) реализуется при фактическом удлинении времени пребывания заготовки в температурном интервале от 2000 до 2200 °С. В силу конструктивных особенностей электровакуумных печей (объем графитовой оснастки, способ коммутации нагревателей) их эффективная теплоемкость может различаться в несколько раз. В результате режим нагрева и охлаждения может удлиняться или сокращаться на 6–12 ч. Как установлено, в области температур обработки 1900–2200 °С среднее межплоскостное расстояние и соответствующая ему степень графитации могут меняться на 10–20 % от номинальных значений в зависимости от фактического времени пребывания в горячей зоне печи (в целом $\Delta\lambda \sim 12$ Вт/(м·К) за ~ 180 мин):

$$d_{0,02}2100 = 3,4514\tau^{-0,0033}, \text{ при } R^2 = 0,9746,$$

$$d_{0,02}2200 = 3,4345\tau^{-0,003}, \text{ при } R^2 = 0,9558,$$

где $d_{0,02}$ — среднее межплоскостное расстояние, Å (1 Å = 0,1 нм); τ — время, мин.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Установлено ранжирование факторов, определяющих уровень средней величины теплопроводности материала Десна Т-1, 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 интервале от 1900 до 2200 °С (~12 Вт/(м·К));
- температура обработки композиционного материала 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 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 соответствие связи электропроводности ρ и теплопроводности λ закону Видемана — Франца $\lambda\rho = \text{const}$.

Библиографический список

1. **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.
2. **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.] // Там же. — С. 151–152.
3. **Бабкин, М. Ю.** Оценка термостойкости графитированных электродов / М. Ю. Бабкин // Современное состояние и перспективы развития электродной продукции, конструкционных и композиционных углеродных материалов : сб. докл. межд. конф. — Челябинск : Энциклопедия, 2010. — С. 202–205.
4. **Кинджери, В. Д.** Измерения при высоких температурах / В. Д. Кинджери. — М. : Metallurgizdat, 1963. — С. 236.
5. **Шебанов, С. М.** Кинетика формирования коэффициента теплопроводности углепластика в процессе карбонизации при производстве углерод-углеродных композитов / С. М. Шебанов // Оборонный комплекс — научно-техническому прогрессу России. — 2007. — № 2. — С. 80–85.
6. **Lalit, M. Manocha** / High performance carbon-carbon composites / M. Manocha Lalit // Sahana. — 2003. — Vol. 28. P. 1, 2. February/April. — P. 349–358.
7. **Шулепов, С. В.** Физика углеродных материалов / С. В. Шулепов. — Челябинск : Metallurgiya, Челябинское отделение, 1990. — 336 с.
8. **Фитцер, Э.** Углеродные волокна и углекомпозиаты / Э. Фитцер, Р. Дифендорф, И. Калнин [и др.] ; пер. с англ. под ред. Э. Фитцера. — М. : Мир, 1988. — 336 с.
9. **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. : Metallurgiya, 1975. — 336 с.
10. http://ieeexplore.ieee.org/xpl/freeabs_all.jsp?arnumber=730696. **Golecki, I.** Properties of high thermal conductivity carbon-carbon composites for thermal management applications / I. Golecki, L. Xue, R. Leung [at al.] // High-temperature electronic materials, devices and sensors conference, 22–27 feb. 1998. — San Diego, CA, USA
11. <http://fgmdb.kakuda.jaxa.jp/SSPSHTML/e-004st4.html>. **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 [at al.] // Carbon. — 1993. — Vol. 31. — P. 1001–1004. ■

Получено 10.12.12

© М. Ю. Бамборин, С. А. Колесников, 2013 г.

НАУЧНО-ТЕХНИЧЕСКАЯ ИНФОРМАЦИЯ



23–25 апреля 2013 г.
г. Дубай, ОАЭ

ALUMINIUM DUBAI 2013

Международная выставка алюминиевой промышленности:
оборудование, технологии, продукция из алюминия

Основные тематические разделы:

- Производство алюминия, первичных и вторичных продуктов из алюминия
- Оборудование и технологии для выдавливания, прессы
- Формование, литье, технологии отливки
- Структура и свойства алюминиевых сплавов
- Прокат, прокатные сплавы
- Переработка, коррозия, защита

www.profiexpo.ru