

М. Ю. Бамборин (✉), д. т. н. С. А. Колесников

ОАО «НИИГрафит», Москва, Россия

УДК 661.66.2+661.66.3: 66.040.2.001.5

ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНОЙ ОБРАБОТКИ НА ОКИСЛИТЕЛЬНУЮ СТОЙКОСТЬ УГЛЕРОД-УГЛЕРОДНЫХ КОМПОЗИЦИОННЫХ МАТЕРИАЛОВ

Исследовано изменение скорости реакции окисления образцов четырехмерно армированных углерод-углеродных композиционных материалов с одинаковым уровнем кажущейся плотности и различными температурами графитации. Установлено ранжирование факторов, определяющих скорость реакции окисления материала. Определены рентгеноструктурные показатели углерод-углеродных композитов с различной скоростью реакции окисления.

Ключевые слова: высокотемпературная обработка, углерод-углеродные композиты, скорость реакции окисления, структурные характеристики, огневые стендовые испытания.

Углерод-углеродные композиционные материалы (УУКМ) представляют собой гетерогенную структуру, состоящую из волокон, матрицы и пор. Изменения в структуре углеродного материала происходят под влиянием высоких температур и времени изотермической выдержки, отражаются в изменениях физических и химических свойств. Высокотемпературная обработка (ВТО) заготовок является технологическим вариантом регулирования не только пористости, истинной плотности, электропроводности углеродного материала, но и скорости окисления и других его химических свойств [1, 2].

Высокотемпературная обработка при определенных технологических условиях и времени изотермической выдержки заготовок, последующая карбонизация заготовок являются важными технологическими этапами, влияющими на дальнейшие структурные, физические и химические свойства углеродных композитов [3–5].

Цель проведенной работы — исследование влияния высокотемпературной обработки на уровень окислительной стойкости УУКМ. Объектами исследования служил композит четырехмерного армирования на основе углеродной нити из полиакрилонитрильного (ПАН) волокна и углеродной матрицы из кокса каменноугольного пека. Карбонизацию выполняли в печах под давлением. Принципиальная технологическая схема изго-

товления УУКМ описана ранее [6, 7]. Необходимо отметить, что после заключительного цикла пропитки и карбонизации под давлением заготовки проходили ВТО при 2170 °С, что достаточно для достижения истинной плотности углеродного материала (до 2,1 г/см³). Затем заготовки подвергали заключительной ВТО при различных температуре и времени изотермической выдержки.

МЕТОДИКИ ИССЛЕДОВАНИЯ

Температурная обработка. Высокотемпературную обработку образцов УУКМ проводили в камере (диаметр 40 и длина 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 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.

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

Параметры кристаллической решетки графита. Рентгенофазовый анализ проводили по



М. Ю. Бамборин
E-mail: bamborin_m@hotmail.com

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 в 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. 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) оценивали размер области когерентного рассеяния (ОКР) вдоль оси c , по рефлексу (110) — вдоль оси a . Положение рефлексов на шкале 2θ связано с межплоскостным расстоянием уравнением Вульфа – Брэгга:

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

где d — межплоскостное расстояние; n — целое число.

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

Степень графитации компонентов УУКМ рассчитывали по формуле

$$g = \frac{d_{\tau} - d_{002}}{d_{\tau} - d_{\text{пр}}} = \frac{3,44 - d_{002}}{0,0086}, \quad (3)$$

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.

Скорость реакции окисления (СРО) в кинетическом режиме. Определение скорости окисления образцов углеродных материалов в токе кислорода воздуха и диоксида углерода проводили по методике МИ 00200851-330–2010. Скорость окисления в кинетическом режиме, т. е. скорость потока окислителя, чаще всего воздуха, не превышает 10^{-6} кг/(м²·с). Скорость потока окислителя в реакторе достигает 100 м/с. Коэффициент тепломассообмена для аналогичных условий рекомендуется принимать $\sim 0,1$ кг/(м²·с) [8]. Потерю массы определяли взвешиванием навески в форме крупки частиц размерами 3–6 мм.

Скорость окисления находили с учетом удельной поверхности материала, определяемой методом адсорбции азота с применением прибора ASAP 2020. Температуру в реакторе контролировали с применением термопреобразователей. Масса исследуемой навески составляла малую часть реактора, длительность одного опыта составляла не более 2 ч, поэтому можно считать, что температура поверхности образца соответствует регистрируемой термопреобразователем с погрешностью не большей, чем погрешность комплекса мерительного оборудования, и составляет $\sim 7\%$.

Скорость реакции окисления в диффузионном режиме.

В модельном газогенераторе испытывали образцы в форме вкладыша горловины сопла газогенератора, проходное отверстие сопла 18 мм. Скорость продуктов сгорания в критическом сечении ~ 1050 м/с при давлении в камере сгорания 0,6 МПа. Окислительный потенциал рабочего газа 0,064. Коэффициент тепломассообмена для критического сечения горловины сопла принят равным 5 кг/(м²·с). Температура в камере горения ~ 3560 К. Давление в камере горения $\sim 0,6$ МПа. Фактическое давление при проведении опытов достигало максимума за время ~ 1 с, к концу работы давление снижалось в зависимости в том числе и от скорости разгара горловины, в отдельных опытах — в 2 раза. Для использованного горючего адиабатический коэффициент принят 1,13, показатель степенного закона горения топлива 0,331, молекулярная масса продуктов сгорания ~ 18 кг/моль. Максимальная продолжительность опыта ~ 20 с.

Общий вид вкладышей горловины сопла газогенератора представлен на рис. 1. Как видно, испытываемый материал в графитовой обойме подвергся интенсивной эрозии. Скорость окисления находили расчетным путем с учетом измеренного линейного уноса диаметра проходного сечения за время работы газогенератора и кажущейся плотности материала.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ

Исследования изменения скорости реакции окисления проводили на углеродном материале с одинаковым уровнем кажущейся плотности. Как видно из данных таблицы и зависимости рис. 2, скорость реакции окисления уменьшается с ростом температуры термической обработки.

Изменение СРО можно разделить на три температурных этапа (см. рис. 2). Так, повышение температуры термической обработки на каждые $(100 \pm 30)^\circ\text{C}$ начиная от 2170 до 2500°C приводит к понижению скорости реакции окисления композиционного материала в среднем на $0,3\text{--}0,4$ г/(г·с), в диапазоне от 2600 до 2800°C — к понижению в среднем $0,6\text{--}0,7$ г/(г·с), а при температурах свыше 2800°C данный показатель понижается на $0,15$ г/(г·с). Как

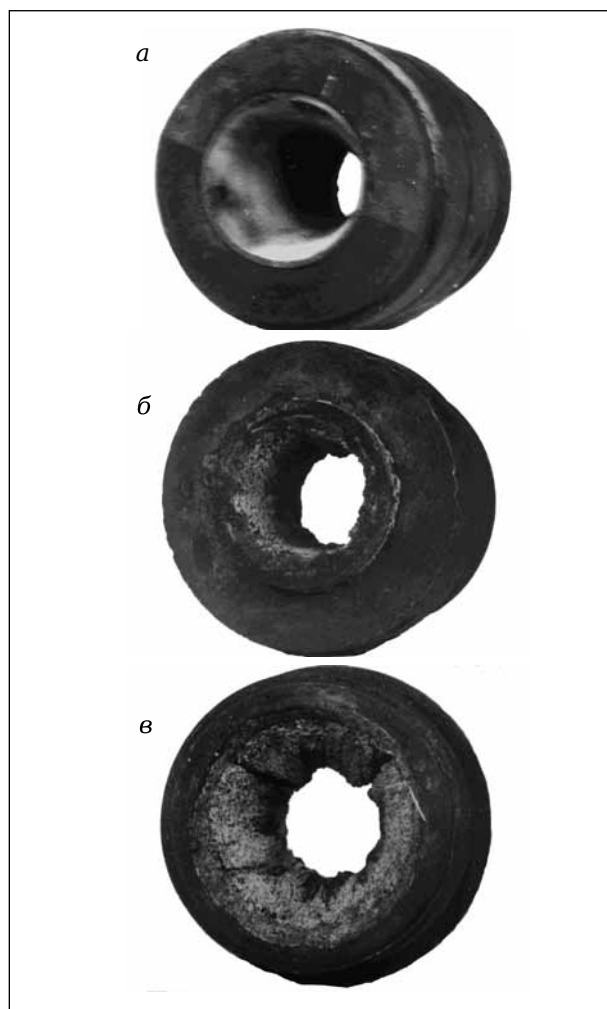


Рис. 1. Общий вид вкладыша горловины сопла газогенератора: а — исходное состояние; б — разгар с наименьшей скоростью; в — разгар с наибольшей скоростью; внутренний диаметр в исходном состоянии 18 мм

видно из таблицы, стабильность понижения показателя скорости реакции окисления в первом диапазоне температур и в двух других связано с изменением степени графитации углеродного волокна и углеродной матрицы.

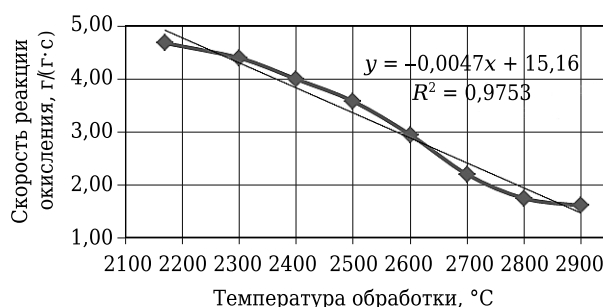


Рис. 2. Зависимость скорости реакции окисления образцов УУКМ от температуры термической обработки

В первом диапазоне это связано с изменением степени графитации углеродной матрицы, так как углеродное волокно в данных условиях начинает графитироваться при 2500 °C. Если произвести сравнение показателей при 2170 °C (CPO = 4,68 г/(г·с), $g_m = 70\%$) и при 2500 °C (CPO = 3,58 г/(г·с), $g_m = 82\%$, $g_b = 8\%$), то повышение температуры на 330 °C понижает на 1,1 г/(г·с) скорость реакции окисления.

Во втором диапазоне понижение CPO происходит в большей степени, углеродная матрица стала менее графитированной, однако существенные структурные изменения были зафиксированы в углеродном волокне, оно начало графитироваться. Это показывает сравнение показателей при 2600 °C (CPO = 2,95 г/(г·с), $g_m = 83\%$, $g_b = 12\%$) и при 2800 °C (CPO = 1,75 г/(г·с), $g_m = 88\%$, $g_b = 23\%$).

В третьем температурном диапазоне (выше 2800 °C) значительных изменений CPO не произошло. Это связано с приближением максимума возможного совершенствования структуры углеродной матрицы. Понижение CPO на 0,15 г/(г·с) произошло за счет увеличения g_b до 29 %.

Обработка результатов таблицы позволяет получить аппроксимацию зависимости скорости окисления при 500 °C в проточной установке от степени графитации основной массы углерод-

Характеристика УУКМ, прошедших температурную обработку от 2170 до 2900 °C с выдержкой 1 ч*

Образец	ВТО, °C	Углеродное волокно			Матрица				ρ , кг/м³	v , г/(г·с)	S , м²/г
		d_{002} , нм	g_b , %	L_c , нм	d_{002} , нм	g_m , %	L_c , нм	L_a , нм			
1	2170	0,345	—	6,9	0,338	70	36	33	1,870	4,68	0,24
2	2300	0,345	—	6,9	0,338	75	40	32	1,870	4,40	0,19
3	2400	0,345	—	6,9	0,338	79	45	36	1,870	4,00	0,29
4	2500	0,343	8	7,1	0,337	82	53	40	1,870	3,58	0,17
5	2600	0,343	12	7,3	0,337	83	50	41	1,870	2,95	0,34
6	2700	0,343	16	8,1	0,337	86	50	42	1,870	2,20	0,39
7	2800	0,341	23	9,4	0,336	88	50	45	1,870	1,75	0,40
8	2900	0,341	29	11,2	0,336	90	59	48	1,870	1,61	0,42

* g_b — степень графитации волокна; g_m — степень графитации матрицы; ρ — кажущаяся плотность; v — скорость реакции окисления; S — удельная поверхность.

ного вещества композита (углеродная матрица) в виде

$$\dot{m} = 332 \exp^{-0,058g} \quad (4)$$

при коэффициенте парной корреляции $R^2 = 0,8696$ и числе образцов $N = 8$.

Аналогичную по форме экспоненциальную зависимость скорости окисления воздухом конструкционного высокоплотного графита ВПП при температуре $\sim 900^\circ\text{C}$ от содержания неупорядоченного углерода $\sim (1 - g)$ установили ранее [9]:

$$\dot{m} = 4E - 0,9 \exp^{0,124(1-g)} \quad (5)$$

при $R^2 = 0,9981$ и $N = 23$.

При испытании образцов высокоплотного УУКМ с трехмерным армированием, прошедшего технологическую обработку в указанном выше модельном газогенераторе с различной предельной температурой, установлена зависимость константы скорости уноса K , $\text{кг}/(\text{м}^2 \cdot \text{с})$, от кристаллографического состояния углеродного вещества, оцениваемого степенью графитации g , %, также в форме экспоненциального выражения

$$K = 0,0103 \exp^{-0,0192g} \quad (6)$$

при коэффициенте парной корреляции $R^2 = 0,8682$ и $N = 12$.

Однородный облик зависимости скорости окисления от степени кристалличности углеродного вещества как в кинетическом, так и в диффузионном режимах, вероятно, означает, что и в диффузионной области окисления сохраняется роль следующих процессов на поверхности горения:

- адсорбция молекул окислителя на внешней поверхности и доступной поверхности пор;
- образование активных комплексов с электроположительными областями поверхности;
- временное существование комплекса до инициации его разрушения за счет кинетической энергии движения молекул адсорбированного газа;
- образование оксидов углерода;
- десорбция оксидов углерода.

Определение скорости окисления относительно просто организовать. Для этого требуются относительно низкие температуры. Результаты испытания могут служить эффективным приемом ранжирования углеродных огнеупорных композитных материалов и конструкционных графитов.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Проведены сравнительные испытания окислительной стойкости углерод-углеродных огнеупорных композиционных материалов в кинетическом (температура $\sim 500^\circ\text{C}$) и диффузионном (температура $\sim 3670^\circ\text{C}$) режимах.

Получены однородные зависимости скорости окисления от состояния кристалличности углеродного вещества — скорость окисления снижается с увеличением степени графитированности по экспоненциальному закону.

Определение скорости окисления в условиях относительно низких температур при достаточно просто организуемых испытаниях может быть эффективным приемом ранжирования углеродных огнеупорных композитных материалов и конструкционных графитов.

Библиографический список

1. **Нагорный, В. Г.** Свойства конструкционных материалов на основе графита : справочник / В. Г. Нагорный, А. С. Котосов, В. С. Островский [и др.] ; под ред. В. П. Соседова. — М. : Металлургия, 1975. — 336 с.
2. **Шулепов, С. В.** Физика углеродных материалов / С. В. Шулепов. — Челябинск : Металлургия, Челябинское отделение, 1990. — 336 с.
3. **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. — С. 187–218.
4. **Разумов, Л. Л.** Исследование свойств композиционного углерод-углеродного материала, термообработанного при повышенных температурах / Л. Л. Разумов, С. К. Ключев, А. Б. Комаров // Цветные металлы. — 1987. — № 10. — С. 67–70.
5. **Коломиец, В. А.** Освоение технологии производства графитов типа МПГ на основе сланцевого кокса в ОАО «Новочеркасский электродный завод» : автореф. дис. ... канд. техн. наук. М., 2003. — 27 с.
6. **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.
7. http://ieeexplore.ieee.org/xpl/freeabs_all.jsp?arnumber=730696
8. **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, 22–27 feb. 1998. — San Diego, CA, USA.
9. Справочник по теплообменникам : в 2 т. Т. 2 / пер. с англ. под ред. О. Г. Мартыненко и др. — М. : Энергоатомиздат, 1987. — 352 с.
10. **Чередник, Е. М.** К вопросу взаимодействия реакционной способности углеродных материалов с их кристаллической структурой / Е. М. Чередник, Ю. Е. Смирнов, В. Г. Нагорный [и др.] // Химия твердого топлива. — 1979. — № 4. — С. 29–33. ■

Получено 19.03.14

© М. Ю. Бамборин,

С. А. Колесников, 2014 г.