

Д. т. н. С. А. Колесников (✉), Л. В. Ким, к. т. н. В. А. Воронцов,
к. т. н. А. К. Проценко, к. т. н. Е. Г. Чеблакова

Госкорпорация «АО «Росатом», ЗАО «Наука и инновация»,
АО «НИИГрафит», Москва, Россия

УДК 666.762.81:621.3.035.2

ИССЛЕДОВАНИЕ ФОРМИРОВАНИЯ ТЕПЛОФИЗИЧЕСКИХ ХАРАКТЕРИСТИК ОБЪЕМНО-АРМИРОВАННЫХ УГЛЕРОД-УГЛЕРОДНЫХ КОМПОЗИЦИОННЫХ МАТЕРИАЛОВ

Исследованы теплофизические характеристики: теплопроводность, теплоемкость и температуропроводность углерод-углеродных композиционных материалов объемного армирования. Предложена структурная модель формирования уровней теплопроводности при 300 и 2500 К. Результаты расчетов подтверждаются в практике производства и исследований свойств материалов. Показано, что анизотропия уровней теплопроводности приводит к неоднородному тепловому состоянию фрагментов рабочей поверхности огнеупорных углеродных композитов. Установлено, что формирование структуры рабочей поверхности углерод-углеродной огнеупорной стенки связано с неоднородностью теплового состояния компонентов композита. Предложены подходы к увеличению стойкости рабочих поверхностей огнеупорных углеродных материалов.

Ключевые слова: углерод-углеродные композиционные материалы, удельная теплоемкость, теплопроводность, температуропроводность, структурная ячейка композита, углеродная матрица, углеродные армирующие филаменты, горячая стенка огнеупорной конструкции из углерод-углеродных композиционных материалов.

ВВЕДЕНИЕ

Современные углерод-углеродные композиционные материалы (УУКМ) находят все большее применение в составе огнеупорных конструкций. Уровень механических характеристик, в первую очередь прочности и модуля упругости, существенно повышен благодаря эффективному способу формирования углеродной матрицы — изостатической карбонизации при давлениях до 100 МПа и температуре до 750 °С. В результате достигается комплекс повышенных показателей свойств: прочностные и упругие характеристики на уровне алюминиевых сплавов при жаростойкости конструкционных графитов.

Анализ работоспособности высокотемпературных узлов всегда основывается на результатах расчета теплового состояния изделия. Углеродные материалы с различной кристаллической и надмолекулярной структурой существенно разнятся теплофизическими и физико-механическими характеристиками. Теплофизические характеристики, в том числе температурный коэффициент линейного расширения, теплопроводность, теплоемкость и темпе-

ратуропроводность, определяют теплонапряженное состояние конструкции, детали и отдельные ее части, и в первую очередь рабочих поверхностей. Термонапряженное состояние углеродных конструкций, например огнеупорной оснастки проведения закалочных операций в электровакуумных печах [1, 2], во многих случаях ограничивает их работоспособность.

Огнеупорные свойства углеродных конструкционных материалов в значительной мере ограничиваются также окислением рабочих поверхностей деталей из них. Скорость окисления в существенной степени определяется температурой горячей стенки изделия. В составе УУКМ одновременно содержатся компоненты с различной степенью совершенства кристаллической и надмолекулярной структур углеродного вещества и, соответственно, с различной сопротивляемостью окислению.

Скорость окисления связана с температурой экспоненциальной зависимостью с высокой энергией активации (~41000 калл/моль). Поэтому изменение температуры поверхности даже на 100–200 °С приводит к вариации скорости уноса углеродной стенки на доли миллиметра в секунду.

При увеличении или уменьшении теплопроводности материалов в пределах порядка величины снижается или повышается температура



С. А. Колесников
E-mail: Skolesnikov02@mail.ru

«горячей» стенки. В результате [3] унос стенки от окисления уменьшается или увеличивается в несколько раз для материалов с разной теплопроводностью так, что в ряде случаев [4] вводится понятие о «быстрой» и альтернативно «медленной» кинетике окисления для углеродных материалов одинакового химического состава.

Цель настоящей работы — исследование формирования теплофизических характеристик высокоплотных УУКМ в связи со структурой армирования и анализ возможности повышения при этом огнеупорности рабочих поверхностей углеродных высокотемпературных узлов.

МЕТОДИЧЕСКАЯ ЧАСТЬ

Экспериментальной базой исследования служила совокупность результатов контроля качества модельного одномерно-армированного и многомерно-армированных углерод-углеродных высокоплотных материалов [5]. Основными фрагментами технологии изготовления высокоплотных УУКМ являются последовательные процессы изостатической карбонизации, получившей в иностранной литературе обозначение «High pressure – high temperature» [6], число их достигает пяти. Необходимый статистический объем контроля теплофизических характеристик получен при контрольных испытаниях сотен заготовок серийной продукции [5]. Заготовки представляют собой толстостенные кольца, из которых механической обработкой изготавливаются целевые изделия и образцы при приемосдаточных испытаниях по действующей технической документации.

Определение плотности материала

Измерение кажущейся плотности γ_k проводили двумя способами: на устройстве «GeoРус 1360» (изготовлено фирмой «Micromeritics», США) и по методике АО «НИИГрафит» МИ 00200851-162-2009.

Измерение величин истинной плотности γ_n проводили двумя способами: на устройстве «AccuРус 1340» (изготовлено фирмой «Micromeritics», США) и по методике МИ 00200851-329-2010. Для ряда исследуемых образцов определяли кажущуюся γ_k и пикнометрическую γ_n плотности и открытую пористость $P_{отк}$ в соответствии с методикой ГОСТ 2409–80, используя в качестве замещающей среды изооктан эталонный с низким поверхностным натяжением ($\sigma = 18,77 \cdot 10^{-3}$ Н/м, 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 %.

Определение теплопроводности λ при (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 теплоприемник и охлаждаемый водой цилиндрический корпус. 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 теплопроводности в интервале 1200–3000 К

Для измерения теплопроводности графитов и УУКМ использовали стационарный метод радиального теплового потока. Рассматривается отрезок условно бесконечно длинного стержня, который нагревается пропусканием электрического тока. Устанавливается равновесие тепловой энергии, выделяемой в образце и передаваемой во внешнее пространство. Температурный перепад на рабочем участке образца не превышает 5–10 град, осевой тепловой поток при этом составляет менее 1 % по сравнению с радиальным. Максимальная относительная погрешность измерения теплопроводности в интервале 1200–3000 К составляет ± 14 %.

Определение удельного электрического сопротивления ρ

Удельное электрическое сопротивление определяли на образцах углеродного материала с механически обработанной ровной поверхностью (R_z не более 60). Метод основан на измерении величины электрического сопротивления в приповерхностном слое углеродного материала при помощи датчика вихревого тока, создающего на поверхности материала возбуждение, сила которого различна в местах изменения структуры материала.

Определение удельной теплоемкости УУКМ c_p

Применяемый в АО «НИИГрафит» контрольно-измерительный прибор «Термофлэш 2200» (Thermoflash), созданный фирмой «Holometrix,

Inc.» (США), предназначен для измерения температуропроводности a и удельной теплоемкости c_p таких материалов, как керамика, композиты, графит, полимеры и термостойкие металлы и сплавы при температурах измерения от 20 до 2000 °С. Принцип действия прибора основан на измерении импульсных характеристик высокоэнергетического лазерного луча, который предварительно фокусируется на образце. Прибор может быть использован для контроля качества материалов (например, для выявления неоднородности и пустот), а также анализа тепловых характеристик. Конструктивное решение прибора таково, что после загрузки образца и ввода измеряемых параметров он может работать полностью в автоматическом режиме, при этом присутствия оператора не требуется.

В качестве эталона использовали графит марки РОСО (США) — базы стандартов к прибору «STA 449 F 1 Jupiter» (Германия).

Определение величины c_p проводили с помощью данного прибора на образцах материалов Десна Т-1, 4КМС-Л, КМ-ВМ-2D (как образец-свидетель), КМС-3М, Десна-4, ПГ-УПВ-1 и графита МПГ-7 в виде таблеток диаметром 5 и толщиной 1 мм. Величину a определяли на образцах в виде кусочка размерами 3×4 мм и толщиной 1 мм для КВ-МВ-2D, или 4×4×1 мм для КМ-ВМ-4D, используя отношение количества теплоты, необходимой для нагревания образца-стандарта (использован сапфир) и образца исследуемого материала.

Измерения проводили в интервале от 300 до 900 К в инертной атмосфере (аргон) со скоростью нагревания 10 град/мин методом дифференциальной сканирующей калориметрии.

Коэффициент температуропроводности a , м²/с, углеродных веществ рассчитывали согласно выражению

$$a = \lambda / (C_p \cdot \rho), \quad (1)$$

где λ — теплопроводность, Вт/(м·К); C_p — удельная теплоемкость при постоянном давлении, кДж/(кг·град); ρ — плотность, кг/м³.

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° и экспозицией в точке 11 угловых се-

кунд. 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. По рефлексу (002) оценивали размер области когерентного рассеяния вдоль оси c , по рефлексу (110) — вдоль оси a . Положение рефлексов на шкале 2θ связано с межплоскостным расстоянием (d_{002}) уравнением Вульфа – Брегга.

Степень графитации компонентов УУКМ рассчитывали из сопоставления межплоскостных расстояний в турбостратной структуре (0,344 нм), в структуре природного графита (0,3354 нм) и в структуре исследуемого компонента УУКМ.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ

Исследование формирования уровня теплопроводности УУКМ при 300 К

На рис. 1 представлена структура УУКМ трехмерного армирования. Три ортогональных направления армирования обозначены как X, Y и Z. Основной массив результатов получен для материала Десна Т-1, в котором объемное содержание углеродного волокна одинаково во всех трех направлениях. Как видно на рис. 2, одномерно-армированные стержни из углеродного волокна соединяются в единый материал ячейки слоями углеродной матрицы. Наслоения углеродной матрицы формируются в результате неоднократных повторений процессов изостатической карбонизации. В объеме матрицы всегда содержится некоторое количество пор и трещин. Пory и трещины являются следствием удаления газообразных продуктов при карбонизации и термообработке, а также возникают из-за полиморфных изменений плотности углеродного вещества и реализации внутренних напряжений между анизотропным углеродным

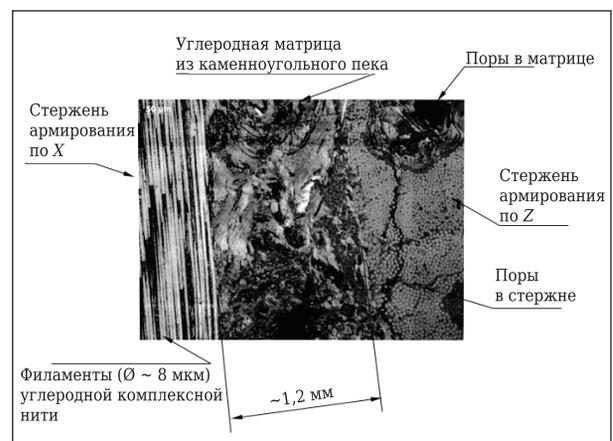


Рис. 1. Структура образца УУКМ с углеродной матрицей между стержнями армирования

волоконном и относительно изотропной матрицей. Перечисленные структурные особенности материала определяют его как механические, так и теплофизические свойства.

В процессе исследования формирования теплофизических свойств УУКМ при отработке технологии на первом этапе исследовали изменение свойств одномерно-армированного УУКМ. Одномерно-армированный композит является базовой структурной основой материала заготовок и затем детали. В табл. 1 приведены некоторые экспериментальные результаты.

Высокомодульное углеродное волокно получают из полиакрилонитрила с направленным деформированием — вытяжкой в процессе высокотемпературной обработки. Достижимая при этом ориентация графеновых слоев вдоль оси волокна (филамента) является причиной высоких модуля упругости и скорости звука и низкого электрического сопротивления в этом направлении. В результате расчетная величина теплопроводности углеродного волокна, которая в углеродных материалах пропорциональна плотности, удельной теплоемкости и скорости передачи энергии фоновой волны в твердом теле, в несколько раз превышает теплопроводность изотропного углеродного вещества (в табл. 1 — кокс пека). Исследование теплофизических свойств филаментов углеродных волокон из прекурсоров на основе волокон гидратцеллюлозных и из полиакрилонитрила проведено также в работе [7]. Абсолютные уровни теплопроводности углерод-

ных волокон из вискозы составляли до четверти уровня теплопроводности волокон из полиакрилонитрила. Экспериментальные результаты прямого определения теплопроводности углеродных волокон разной природы [7] подтверждают абсолютный уровень теплопроводности волокон из полиакрилонитрила, представленный в табл. 1. При повышении температуры обработки, а также при увеличении плотности образцов получающихся УУКМ теплопроводность образцов ожидаемо возрастает.

Экспериментальные и расчетные результаты, приведенные в табл. 1, использовали для прогнозирования теплопроводности трехмерно-армированного УУКМ. При этом использовали структурную модель, представленную на рис. 2. Структурная ячейка УУКМ состоит из перекрещивающихся прямоугольных параллелепипедов, содержащих однонаправленные стержни из углеродных филаментов. Диаметр стержня с точностью $1,2 \pm 0,02$ мм равен стороне прямоугольника размером $1,2 \pm 0,125$ мм. Диаметр стержня и размер ячейки армирования композита задаются инструментально при их изготовлении. Остальной объем прямоугольной ячейки заполнен углеродной матрицей. Наиболее крупный ее объем в форме куба с ребром 1,2 мм находится в перекрестье ячеек X, Y и Z.

Стержень содержит 15000 филаментов (в материале Десна Т-1 конструкционная нить УКН-5000 собрана в три сложения) каждый диаметром $\sim 7,2 \cdot 10^{-3}$ мм. Истинная плотность

Таблица 1. Экспериментальные и расчетные физические, теплофизические и электрофизические свойства одномерно-армированного УУКМ и исходного углеродного волокна

Технологическая операция и вид углеродного материала	Кажущаяся плотность, г/см ³	Скорость звука, 10 ⁻³ м/с	Удельное электрическое сопротивление, мкОм·м	Расчетная теплопроводность*1, Вт/(м·К)
Углеродное волокно:				
исходное	1,67	11,7	12,2	98
после ВТО*2 при температуре, °С:				
2100	1,73	12,6	10,2	118
2400	1,78	13,2	10,0	120
2800	1,82	14,1	9,6	125
Кокс пека после ВТО*2 при температуре, °С:				
750	1,23	—	3000	0,4
1000	1,35	2,3	92,5	13,0
2100	1,45	1,5	31,5	28,0
2400	1,45	1,6	23,0	52,0
2800	1,40	1,7	13,0	92,0
2800	1,45			
Микрообразец композита (1D) после ВТО при 2100 °С и циклов ИЗСТ*3:				
1	1,30	7,6	18,7	64
2	1,61	8,0	13,0	92
3	1,75	8,5	12,2	98
4	1,80	8,9	12,0	100
5	1,87	9,3	10,0	120

*1 $\lambda_{\text{расчетная}} = \frac{1200 \text{ Вт/(м·К)} \cdot \text{мкОм·м}}{\rho, \text{ мкОм·м}}$, где 1200 Вт/(м·К)·мкОм·м коэффициент для УУКМ из работы [10]; ρ — удельное электрическое сопротивление, мкОм·м.

*2 Процесс ВТО при атмосферном давлении.

*3 ИЗСТ — цикл «пропитка пеком (280 °С, 0,05 МПа) + изостатическая карбонизация (750 °С, 80 МПа) + ВТО (2150 °С).

углеродного вещества филаментов $\sim 1,76 \text{ г/см}^3$.
 Общая площадь всех филаментов $S_{\text{фил}} = 15000 \cdot (\pi/4) \cdot (7,2 \cdot 10^{-3})^2 = 0,61 \text{ мм}^2$.

Углеродная матрица распределена в объеме каркаса из углеродных филаментов. В трехмерно-армированном композиционном материале, кроме ортогонально направленных друг к другу направлений X, Y и Z (см. рис. 2, а), характерным является направление по диагонали куба (см. рис. 2, б). В остальных направлениях по объему материала показатели его свойств, очевидно, будут иметь промежуточные значения. Углеродная матрица, как отмечено выше, в результате неоднократного повторения операций пропитка пеком – изостатическая карбонизация – высокотемпературная обработка имеет характерную многослойную структуру. Экспериментально установленная открытая пористость $P_{\text{отк}} (V_{\text{пор}})$ материалов [5], как правило, $\sim 5 \%$.

Доля площади стержня в квадратном сечении структурной ячейки армирования $V_{\text{ст}} = 0,785$ (окружность, вписанная в квадрат), остальное $V_{\text{к.1}} = 0,215$ — углеродная матрица. Легко определить, что содержание в долях площади филаментов в сплошном материале стержня $V_f \approx 0,568$. В таком случае содержание в долях сплошной площади коксовой углеродной матрицы в параллелепипеде ячейки $V_{\text{к.2}} \approx 0,432$. Истинную плотность кокса каменноугольного пека $\gamma_{\text{и.к}}$, полученного изостатическим способом и затем термообработанного при $2170 \pm 30 \text{ }^\circ\text{C}$, нашли экспериментально. Показатель составляет $2,15 \pm 0,05 \text{ г/см}^3$.

Кажущуюся плотность стержня в ячейке армирования $\gamma_{\text{арм.ст}} \approx 1,88 \text{ г/см}^3$ получили из оценок объемных долей компонентов по аддитивности из выражения

$$\gamma_{\text{арм.ст}} = \gamma_f \cdot V_f + \gamma_{\text{и.к}} \cdot V_{\text{к.1}} \cdot (1 - V_{\text{пор}}). \quad (2)$$

Экспериментально установлено, что полученная оценка кажущейся плотности стержня хорошо соответствует плотности модельного одномерно-армированного УУКМ, которую нашли равной $1,87 \pm 0,01 \text{ г/см}^3$. Аналогично для ячейки УУКМ из следующего выражения:

$$\gamma_{\text{ячейки}} = [\gamma_f \cdot V_f + \gamma_{\text{и.к}} \cdot V_{\text{к.1}} \cdot (1 - V_{\text{пор}})] \cdot V_{\text{ст}} + \gamma_{\text{и.к}} \cdot V_{\text{к.2}} \cdot (1 - V_{\text{пор}}) \quad (3)$$

получаем по аддитивности кажущуюся расчетную плотность $1,92 \text{ г/см}^3$, практически совпадающую с ординарным уровнем плотности продукции [5] — $1,91\text{--}1,93 \text{ г/см}^3$.

Рентгенофазовый анализ параметров кристаллической решетки образцов УУКМ позволил оценить уровни теплофизических свойств микроструктурных объектов материала. Для углеродной матрицы экспериментально нашли $d_{002} \approx 0,339 \text{ нм}$ и степень графитирования $\sim 60 \%$. В таком случае для расчета приняли теплопроводность углеродной матрицы из каменноуголь-

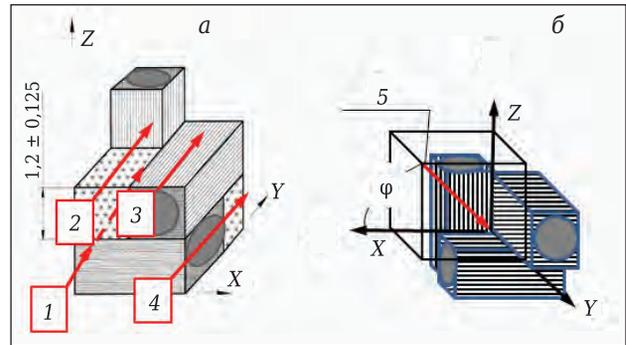


Рис. 2. Структурная ячейка трехмерно-армированного УУКМ, рассматриваемая в работе: а — исходная ортогональная ячейка; 1–4 — условные направления теплового потока от горячей стенки (см. по тексту); б — схема ячейки после удаления фрагмента коксового включения; 5 — диагональ в кубической ячейке; φ — угол между диагональю в кубической ячейке и ее ребром

ного пека с предельной температурой обработки $\sim 2200 \text{ }^\circ\text{C}$ примерно равную $120 \text{ Вт/(м}\cdot\text{К)}$ [8]. Для углеродных волокон УКН-5000 экспериментально нашли $d_{002} \approx 0,347 \text{ нм}$, графитирования, как превращения в структуру с гексагональным объемным построением графеновых структур, нет. Структура филамента волокна на основе полиакрилонитрила с технологической температурой обработки $\sim 1600 \text{ }^\circ\text{C}$ [9] в поперечном направлении соответствует карбонизованному углеродному веществу с теплопроводностью $\sim 18 \text{ Вт/(м}\cdot\text{К)}$.

Теплопроводность в направлении 5 на рис. 2 можно рассчитать по аддитивности по схеме преодоления параллельных термических сопротивлений последовательно из выражений:

$$\lambda_{\text{арм.ст}}^{\parallel} = \lambda_f \cdot V_f + \lambda_{\text{к}} \cdot V_{\text{к}} \cdot (1 - V_{\text{пор}}), \quad (4)$$

$$\lambda_{\text{арм.яч}}^{\parallel} = [\lambda_f \cdot V_f + \lambda_{\text{к}} \cdot V_{\text{к.1}} \cdot (1 - V_{\text{пор}})] \cdot V_{\text{ст}} + \lambda_{\text{к}} \cdot V_{\text{к.2}} \cdot (1 - V_{\text{пор}}), \quad (5)$$

где λ_f — теплопроводность углеродного волокна, $\sim 118 \text{ Вт/(м}\cdot\text{К)}$; $\lambda_{\text{к}}$ — теплопроводность углеродной матрицы, $\sim 120 \text{ Вт/(м}\cdot\text{К)}$; V_f , $V_{\text{к.1}}$, $V_{\text{к.2}}$ и $V_{\text{пор}}$ — объемная доля соответственно волокна — $0,568$, коксовой матрицы в стержне — $0,432$, коксовой матрицы в ячейке за пределами объема стержня — $0,215$ и пористости в коксовой матрице — $0,05$.

В результате расчетный уровень теплопроводности армирующего стержня в направлении армирования с учетом теплопроводности нити из табл. 1 и по аддитивности аналогично выражению (2) при температуре $\sim 300 \text{ К}$ составит $\sim 116 \text{ Вт/(м}\cdot\text{К)}$. Близкий уровень теплопроводности подтвержден на макрообразцах. На отдельных образцах диаметром 10 и высотой 15 мм экспериментально при 300 К получены величины: 114,0, 124,5, 120,9, 118,3 и 117,0 при средней величине $119,0 \text{ Вт/(м}\cdot\text{К)}$.

Расчетный уровень теплопроводности при температуре ~ 300 К структурной ячейки композита, включающей в себя стержень, в направлении армирования (см. направление 5 на рис. 2) также составит ~116 Вт/(м·К).

Теплопроводность стержня в ячейке композита в направлениях 1, 2, как и в направлении 4 (см. рис. 2), при температуре ~ 300 К может быть найдена из известного выражения для многослойной стенки

$$\lambda_{ст}^{\perp} = \frac{1}{\frac{V_{к.ст} \cdot (1 - V_{пор})}{\lambda_k} + \frac{V_{ф.ст}}{\lambda_f^{\perp}}} \quad (6)$$

где $\lambda_{ст}^{\perp}$ — теплопроводность через многослойную стенку; $V_{к.ст}$ — содержание в долях сплошной площади кокса в стержне; $V_{ф.ст}$ — содержание в долях площади филаментов в стержне; λ_k, λ_f — теплопроводность углеродной матрицы и углеродных филаментов в поперечном направлении.

Абсолютная величина расчетного уровня теплопроводности стержня армирования в этом направлении примерно равна 28,6 Вт/(м·К). Теплопроводность ячейки композита, включающей стержень, в поперечном направлении за счет местных прослоек коксовой матрицы за пределами объема стержня ($V_{к.2} \approx 0,215$) может возрасти до 34,3 Вт/(м·К). Расчетные усредненные уровни теплопроводности ортогональной структуры трехмерно-армированного композита находятся из аддитивности параллельно размещенных структурных фрагментов (см. рис. 2) из выражения

$$\lambda_{арм.ст}^{\perp} = 0,25 \lambda_f^{\perp} V_f + 0,75 \lambda_{арм.ст}^{\perp} \quad (7)$$

Ограничения для расчетной теплопроводности композиционного материала (четыре структурных фрагмента, см. рис. 2) при комнатной температуре и с учетом пористости по всему объему углеродной матрицы до 5 % составят от 50,4 до 54,7 Вт/(м·К). Меньшая величина соответствует идеально круглой форме сечения стержня армирования, а большая эллипсоидной форме или стержню с местным разделением

углеродной матрицей трех армирующих конструкционных нитей.

На рис. 3 приведены статистические результаты определения уровня теплопроводности в процессе выпуска продукции. Как видно из рисунка, оценочная расчетная величина находится в удовлетворительном соответствии с практикой.

Исследование формирования уровня теплопроводности УУКМ при 2500 К

Изделия из конструкционных графитов и УУКМ эксплуатируются при рабочих температурах на горячей стенке изделия до 2500 К и выше. Представляет интерес получить расчетную оценку уровня теплопроводности для этой области температур эксплуатации. Такой анализ дает возможность оптимизации работоспособности огнеупорных углеродных конструкций.

Как известно, при повышении температуры теплопроводность высококристаллизованных углеродных материалов существенно снижается за счет диффузионного возрастания сопротивления скорости распространения фононных волн. На рис. 4 представлены экспериментальные результаты для конструкционных графитов и УУКМ марки «Десна Т-1». Теплопроводность графитов марок В-1 и ПРОГ-2400 при повышении температуры до 2500 К уменьшилась вчетверо. Эти плотные графитовые материалы получены из каменноугольных пеков, и поэтому изменение их теплопроводности может быть принято для углеродной матрицы УУКМ типа [9].

Для углеродных материалов с низким уровнем кристаллизации, напротив, всегда характерно увеличение теплопроводности при повышении температуры [10]. Так, теплопроводность углеродных волокон на основе полиакрилонитрила или гидратцеллюлозных волокон, как показано в работе [7], увеличивается при повышении температуры до 2800 К в 2–3 раза. Ранее нами [11] для углеродного волокна в УУКМ экспериментально найдено, что уровень межслоевого расстояния $d_{002} \approx 0,39, L_c$

и L_a от 0,0 до 0,4 нм и рентгеновская плотность $\gamma \approx 2,2 \text{ г/см}^3$ указывают на практическое отсутствие кристаллизации (графитирования). Это является следствием относительно невысокой максимальной технологической температуры обработки (~2170 °С) и достаточно малой экспозиции при такой температуре.

Теплопроводность филамента углеродного волокна на основе полиакрилонитрила с технологической температурой обработки ~2100 °С для температуры экс-

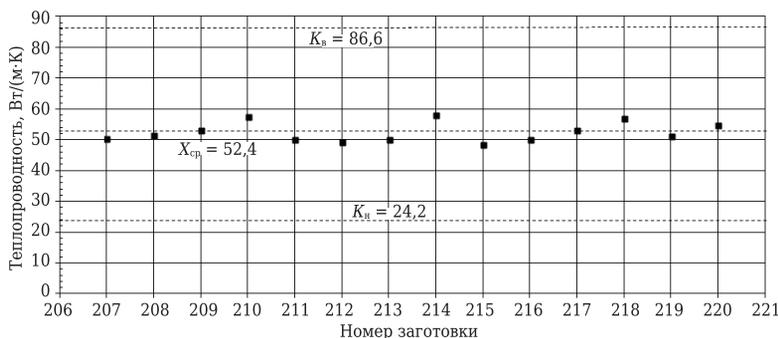


Рис. 3. Статистические результаты определения теплопроводности трехмерно-армированного УУКМ марки Десна Т-1 за отдельный период изготовления; пунктиром показаны высший, низший и средний уровни

платации 2500 К также приняты из работы [9]. В поперечном направлении филамента принят уровень ~ 16 Вт/(м·К), в продольном ~ 100 Вт/(м·К). Теплопроводность коксовой матрицы композита в направлении армирования в соответствии с рис. 4, например для материала ПРОГ-2400 при температуре ~ 2500 К, также составит ~ 28 Вт/(м·К).

Для армирующего стержня в продольном направлении (||) в соответствии с выражением (4) находим теплопроводность при 2500 К ~ 68,3 Вт/(м·К), для ячейки, армированной стержнем, в соответствии с выражением (5) ~ 59,3 Вт/(м·К).

Коэффициент теплопередачи армирующего стержня в поперечном направлении (⊥) также рассчитывается по схеме преодоления последовательно размещенных термических сопротивлений согласно выражению (6). Расчетный уровень теплопроводности стержня в поперечном направлении при 2500 К $\lambda_{ст}^{\perp} \approx 20$ Вт/(м·К), а ячейки $\lambda_{яч}^{\perp} \approx 21,5$ Вт/(м·К). В итоге расчетная теплопроводность композиционного материала при комнатной температуре с учетом пористости по всему объему углеродной матрицы до 5 % в соответствии с выражением (7) составила от 29,8 до 31,0 Вт/(м·К). Меньшая величина, как это показано выше, соответствует идеально круглой форме сечения стержня армирования, а большая — эллипсоидной форме или стержню с местным разделением углеродной матрицей трех армирующих конструктивных нитей.

В табл. 2 приведены полученные нами экспериментальные результаты определения теплопроводности в диапазоне температур 1200–2500 °С. Близкие экспериментальные результаты получены для УУКМ и в работе [12]. Как видно, предположение об анизотропии и существенном различии теплофизических свойств компонентов УУКМ при их аддитивном участии в теплопередаче позволяет иметь расчетные характеристики, хорошо согласующиеся с экспериментальными результатами.

При анализе полученных расчетных уровней теплопроводности следует отметить сохранение и при 2500 К двукратного различия этого показателя для отдельных компонентов

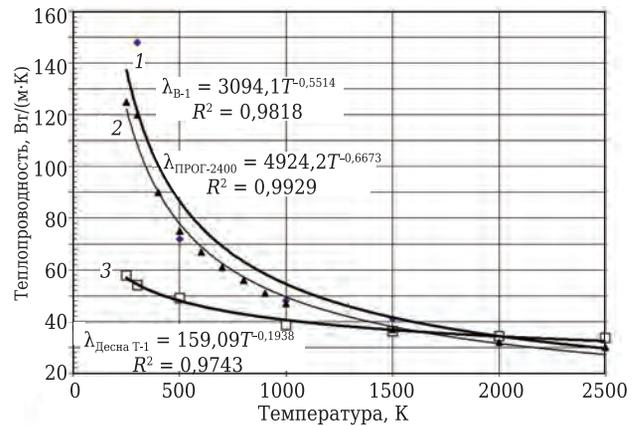


Рис. 4. Экспериментальные результаты определения теплопроводности в рабочих интервалах температур для огнеупорных конструкций из конструкционного графита В-1 (1); конструкционного графита ПРОГ-2400 (2) и УУКМ марки Десна Т-1 (3) с предельной технологической температурой обработки ~ 2800, ~ 2600 и ~ 2470 К соответственно

материала в элементарной ячейке. Применение более текстурированных углеродных волокон, например на основе полиакрилонитрила с технологической температурой обработки до 3000 К (волокон марки ВМН-5М) или углеродных волокон на основе каменноугольных мезофазных пеков, приведет к увеличению анизотропии теплофизических свойств. Кроме того, на уровне теплопроводности при повышенных температурах может оказывать корректирующее влияние термическое расширение. В результате термического расширения при нагреве, как экспериментально найдено, с уровнем среднего температурного коэффициента линейного расширения в направлениях армирования X, Y и Z не менее $3,5 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ и до $5,8 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ в трех промежуточных направлениях ($\varphi \pm 45^\circ$) пористость углеродного материала возрастает до 7–10 %. В результате найденный расчетный уровень теплопроводности может понизиться.

Для многокомпонентного композиционного материала теплопроводность λ_{ii} аддитивно изменяется для промежуточных направлений между основными осями армирования. Для это-

Таблица 2. Экспериментальные результаты определения теплопроводности в диапазоне 1200–2500 °С трехмерно-армированного УУКМ

Номер образца КМС-3М	Теплопроводность λ , Вт/(м·К), при температуре, °С				
	1200	1500	1800	2000	2500
Заготовка № 298					
1	26,0	27,9	29,8	31,7	34,2
2	27,0	27,9	28,8	29,6	30,8
3	25,2	25,2	25,2	25,1	25,1
Среднее	26,1	27,0	27,9	28,8	30,0
Заготовка № 299					
1	24,5	25,7	26,8	28,0	29,6
2	40,6	37,4	34,1	30,9	26,6
3	43,1	41,8	40,5	39,2	37,4
Среднее	36,1	35,0	33,8	32,7	31,2

го случая известно [13] следующее расчетное выражение:

$$\lambda_{ii} = \lambda_m V_m + \sum_1^i \cos^2 \varphi \lambda_{\parallel} V_i + \sum_1^i \sin^2 \varphi \lambda_{\perp} V_i, \quad (8)$$

где λ — теплопроводность соответственно матрицы (м) и для армирующих элементов в продольном (||) и поперечном (⊥) направлениях; i — номер оси армирования, для трехмерно-армированного УУКМ соответственно 1 — по X, 2 — по Y и 3 — по Z (см. рис. 2); V_i — объемная доля содержания армирующего компонента материала; φ — угол направления теплового потока в системе координат схемы армирования, для трехмерно-армированного композита средний угол в осях координат (для луча по диагонали куба 57°).

При наличии в перекрестье ячеек коксовой ячейки расчетная теплопроводность — 31,5 Вт/(м·К). В отсутствие коксовой частицы получен расчетный уровень в этом направлении теплопроводности для температуры поверхности ~ 2500 К 38,7 Вт/(м·К), что превышает усредненный уровень ортогональных направлений.

Исследование теплоемкости в интервале температур от 300 до 900 К

Для расчета коэффициента температуропроводности по указанной выше методике провели экспериментальное определение коэффициента теплоемкости исследуемых выше материалов. Как известно, теплоемкость углеродных материалов в области температур от 300 до 900 К изменяется в 2 раза, а при более высоких температурах (до 3000 К) изменение существенно меньше, теплоемкость повышается не более чем на 10–15 %. Результаты экспериментальных измерений коэффициента теплоемкости C_p , кДж/(кг·К), аппроксимировали выражениями типа

$$C_p = A \ln(T) - B. \quad (9)$$

Выражения с коэффициентами найдены в виде:

– для трехмерно-армированного материала марки Десна Т-1

$$C_p = 0,9306 \ln(T, K) - 4,5409$$

при коэффициенте корреляции $R^2 = 0,984$;

– для четырехмерно-армированного материала марки 4КМС-Л

$$C_p = 0,9583 \ln(T, K) - 4,6657$$

при $R^2 = 0,998$;

– для двухмерно-армированного материала марки КМ-ВМ-2Д

$$C_p = 0,7505 \ln(T, K) - 3,4259$$

при $R^2 = 0,998$;

– для трехмерно-армированного материала марки КМС-3М

$$C_p = 0,7885 \ln(T, K) - 3,6925$$

при $R^2 = 0,977$.

Для сравнения провели определение коэффициента теплоемкости для трех конструкционных графитов марки В-1, УПВ-1 и МПГ-7 с более высокой технологической температурой изготовления и получили соответственно:

$$C_p = 0,8137 \ln(T, K) - 3,8762$$

при $R^2 = 0,968$;

$$C_p = 0,8231 \ln(T, K) - 3,8929$$

при $R^2 = 0,995$;

$$C_p = 0,7876 \ln(T, K) - 3,7137$$

при $R^2 = 0,983$.

Кроме того, определили коэффициент теплоемкости композиционного материала типа С-SiC (УККМ) на основе трехмерно-армированного УУКМ, в составе которого содержится до 35 % карбида кремния:

$$C_p = 0,4259 \ln(T, K) - 1,7596$$

при $R^2 = 0,998$.

Из углеродных материалов первые два имеют некоторое отличие от стандартных графитов. Это может быть результатом меньшей степени трехмерной кристаллизации углеродных компонентов материала. При 2500–2800 К завершение графитационных процессов в углеродном веществе занимает десятки секунд. Типовая зависимость удельной теплоемкости от температуры, которая в настоящем интервале температур аппроксимируется как $C_p = 0,8890 \ln(T, K) - 4,3438$ при $R^2 = 0,975$, заимствована из работы [8], в которой обобщен опыт исследований формирования теплофизических свойств конструкционных графитов.

Среднее значение коэффициента А для всей совокупности углеродных материалов составило 0,8427 при стандартном отклонении 0,0745. Для коэффициента В получено среднее значение 4,0189 при стандартном отклонении 0,445. Как видно, значения удельной теплоемкости трехмерно-армированных УУКМ отличаются от справочных данных в пределах одного стандартного отклонения.

Поэтому для случаев применения деталей огнеупорного назначения из исследованных УУКМ при рабочих температурах ~ 2500 К без существенных ошибок можно использовать зависимость удельной теплоемкости от температуры, приведенную в работе [8].

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Из полученных экспериментальных и расчетных данных следует ожидание существенного различия местных уровней теплопроводности участков рабочей поверхности огнеупорной стенки из углеродного композиционного материала.

Для оценки темпа нагрева и скорости прогрева по глубине различных материалов можно воспользоваться критерием Пекле, который, как правило, используется в качестве характеристики отношения передачи тепла конвекцией к передаче тепла теплопроводностью. Критерий Пекле

$$Pe = \frac{U_0 l}{a}, \quad (10)$$

где a — коэффициент температуропроводности (см. формулу (1)), m^2/c^2 ; U_0 — скорость звука в данном случае в углеродном материале (для конструкционных графитов ~ 3000 м/с, для трехмерно-армированного УУКМ на основе высокомодульных углеродных волокон до 5000 м/с (см. также данные табл. 1); l — размер детали по ее толщине от горячей стенки (в рассматриваемом случае 0,03 м).

Критерий Pe можно использовать в качестве оценки отношения характерного времени передачи тепла конвекцией в обтекающем потоке t_1 к характерному времени перераспределения тепла теплопроводностью в объеме стенки твердого материала t_2 , если представить его в виде

$$Pe = \frac{t_1}{t_2}, \quad (11)$$

$$\text{где } t_1 = \frac{l^2}{a}; t_2 = \frac{l}{U_0}.$$

При этом разнообразии материалов будет учитываться только коэффициент температуропроводности a , так как условия тепловой нагрузки от конвективного потока одни и те же.

Для большинства УУКМ зависимости удельной теплоемкости и плотности от температуры таковы, что для качественной оценки критерия Пекле эти значения можно считать постоянными. В то же время для теплопроводности λ зависимость от температуры существенна. Поэтому в случае нестационарных интенсивных тепловых нагрузок на обтекаемой поверхности по толщине материала могут возникнуть значительные градиенты температур.

Из численного сравнения уровней критерия Пекле для двух материалов (ПРОГ-2400 и УУКМ) при температуре стенки ~ 2500 К можно получить предварительный анализ теплового состояния огнеупорных деталей при эксплуатации. До такой температуры модуль упругости и показатели прочности графитов и УУКМ максимальны, сохраняется упругий характер деформирования.

Для конструкционного графита со средним уровнем плотности имеем

$$a = \frac{\lambda}{C_p \rho} = \frac{30}{2100 \cdot 1700} = 8,4 \cdot 10^{-6},$$

$$Pe_{ГМЗ} = \frac{U_0 l}{a} = \frac{3000 \cdot 0,03}{8,4 \cdot 10^{-6}} = 10,7 \cdot 10^6.$$

Для высокоплотного конструкционного графита марки В-1 (ВПП) имеем

$$a = \frac{\lambda}{C_p \rho} = \frac{35}{2100 \cdot 1930} = 8,6 \cdot 10^{-6},$$

$$Pe_{В-1} = \frac{U_0 l}{a} = \frac{3000 \cdot 0,03}{8,6 \cdot 10^{-6}} = 10,5 \cdot 10^6.$$

Для УУКМ рассматриваемого типа (марки Десна Т-1) по длине армирующего стержня (см. рис. 2):

$$a_{\parallel} = \frac{\lambda}{C_p \rho} = \frac{68,3}{2100 \cdot 1870} = 17,3 \cdot 10^{-6},$$

$$Pe_{УУКМ \parallel} = \frac{U_0 l}{a} = \frac{9300 \cdot 0,03}{17,3 \cdot 10^{-6}} = 16,1 \cdot 10^6.$$

Для УУКМ марки Десна Т-1 по длине армирующей ячейки (см. рис. 2)

$$a_{\parallel} = \frac{\lambda}{C_p \rho} = \frac{59,3}{2100 \cdot 1930} = 14,6 \cdot 10^{-6},$$

$$Pe_{УУКМ \parallel} = \frac{U_0 l}{a} = \frac{8000 \cdot 0,03}{14,6 \cdot 10^{-6}} = 16,4 \cdot 10^6.$$

Для УУКМ рассматриваемого типа (марки Десна Т-1) перпендикулярно длине армирующей ячейки (см. рис. 4)

$$a_{\perp} = \frac{\lambda}{C_p \rho} = \frac{30,0}{2100 \cdot 1930} = 7,4 \cdot 10^{-6},$$

$$Pe_{УУКМ \perp} = \frac{U_0 l}{a} = \frac{3000 \cdot 0,03}{7,4 \cdot 10^{-6}} = 12,2 \cdot 10^6.$$

Для УУКМ марки Десна Т-1 в направлении диагонали куба армирования

$$a_{\perp} = \frac{\lambda}{C_p \rho} = \frac{38,7}{2100 \cdot 1930} = 9,5 \cdot 10^{-6},$$

$$Pe_{УУКМ \perp} = \frac{U_0 l}{a} = \frac{4800 \cdot 0,03}{9,5 \cdot 10^{-6}} = 15,2 \cdot 10^6.$$

На основании сравнительного анализа можно сделать заключение, что:

- скорость снижения температуры от величины температуры горячей поверхности T_w в поверхностном слое графитов ожидаемо выше, чем у УУКМ в направлении по длине армирующего стержня;

- характерное время распространения теплового импульса (скорость прогрева детали) вглубь материала у графитов следует ожидать меньшим, чем у УУКМ в направлении по длине армирующего стержня;

- характерное время распространения теплового импульса вглубь материала УУКМ перпендикулярно длине армирующего стержня (ячейки композита) и у того же УУКМ в направлении по длине армирующего стержня (ячейки композита) примерно одинаково.

Таким образом, следует ожидать существенно меньшим по абсолютной величине и в то же время более однородным термонапряженное состояние рабочих поверхностей и объемов деталей огнеупорного назначения при изготовлении

их из УУКМ, армированных высокомодульными углеродными волокнами, по сравнению с этими показателями конструкционных графитов.

Использование полученных расчетных и экспериментальных результатов в практике применения огнеупорных УУКМ

Расчетный уровень вариации температуры горячей стенки трехмерно-армированного УУКМ может быть оценен из известного выражения [14]:

$$T_w = T_0 - (T_0 - T_{\text{хол.стенки}}) \left[1 + 0,1 \left(\frac{\alpha \delta}{\lambda} \sqrt{\frac{\tau}{\delta^2}} \right)^3 \right] \exp \left(- \frac{\alpha \delta}{\lambda} \sqrt{\frac{\tau}{\delta^2}} \right); \quad (12)$$

где T_0 — температура в потоке, К; $T_{\text{хол.стенки}}$ — исходная температура тыльной стенки изделия, К; $a \frac{\tau}{\delta^2} = Fo$; $\frac{\alpha \delta}{\lambda} = Bi$; a — коэффициент теплоотдачи, Вт/(м²·с); δ — толщина изделия от горячей стенки, м; τ — время, с; α — коэффициент температуропроводности, м²/с; λ — теплопроводность, Вт/(м²·с).

Расчеты провели для случая, представленного в работе [4], где температура в потоке $T_0 \sim 3800$ К, коэффициент теплоотдачи 10000 Вт/(м²·с), толщина стенки 0,03 м. Температура тыльной холодной стенки изделия примерно до 10 с остается на исходном уровне $T_L \sim 300$ К. В расчете использовали найденные выше величины теплопроводности. Коэффициенты температуропроводности для различных участков материала и направлений теплового потока зависят от уровня плотности. Например, кажущаяся плотность стержня армирования ~ 1870 , коксовой матрицы ~ 2150 и ячейки, как и в среднем материала, ~ 1930 кг/м³. Из выра-

жения (12) в таком случае получается, что примерно на 5-й секунде расчетная температура поверхности T_w достигает ~ 2500 К. Известно [15], что температура рабочих поверхностей огнеупорных деталей T_w на сотни градусов меньше температуры в потоке T_0 . Причиной этого является недостаточная вязкость газовой среды и ее возрастание с повышением температуры.

Результаты оценочных расчетов на временной интервал $\tau \sim 5$ с приведены на рис. 5 на вертикали ($X = 0$), соответствующей температурному режиму горячей стенки. В соответствии с изложенными выше принципами ожидаемо подтверждается неоднородное тепловое состояние поверхности. Различие расчетной температуры отдельных участков может составить сотни градусов. Из данных рис. 5 следует относительно интенсивный отток тепла от горячей стенки в глубину материала по длине армирующей ячейки. Внешняя температура в горячем сечении одномерно-армированной ячейки существенно меньше температуры, усредненной по поверхности. В реальных деталях для трехмерно-армированного композита такое относительное размещение армирующих стержней реализуется только в 4 противоположных точках по окружности. Вторым характерным направлением с относительно большим уровнем теплопроводности, как отмечено выше, для оттока тепла является направление по диагонали куба в структуре армирования. Можно показать, что здесь уровень ожидаемой температуры горячей поверхности практически равен усредненной величине. Однако ожидаемое различие участков по поверхности с градиентами температур на 200–300 град сохраняется.

Нами [16] проведено исследование зависимости скорости окисления углеродных материалов разной структуры для УУКМ в температурном интервале до 2800 °С. При приведенной на рис. 5 разности температур отдельных участков углеродной поверхности в соответствии с результатами работы [16] скорости окисления углеродных фрагментов могут различаться на порядок величины. На рабочей поверхности детали (см. рис. 2) столь высокая разность местных температур приведет к опережающему разрушению изотропного коксового фрагмента после его относительно ускоренного окисления, поэтому состояние может переформатироваться по сравнению с исходным. Относительного переформатирования следует ожидать и в направлении выявления структур с большим теплоотводом энергии с поверхности в объем детали.

Практика применения огнеупорных деталей из УУКМ соответствует настоящей модели. На рис. 6 показаны исходные поверхности деталей огнеупорного назначения и деталей после воздействия высокотемпературного окислительного потока.

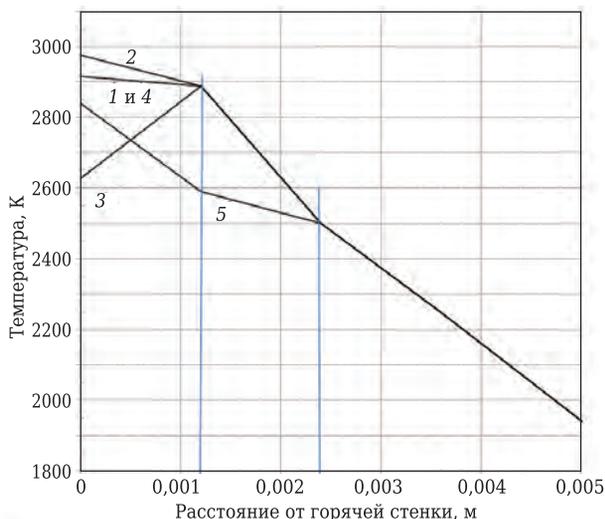


Рис. 5. Расчетное изменение температуры по толщине стенки из трехмерно-армированного УУКМ по направлениям: 1 — поперечное в стержне; 2 — поперечное в ячейке; 3 — продольное в ячейке; 4 — по диагонали куба армирования стержнями; 5 — изменение температуры по глубине материала после ее усреднения на расстоянии расчетной границы на длине единичной ячейки

Как видно, рабочая поверхность приобрела геометрическую форму, заметно отличающуюся от исходной. Состояние поверхности свидетельствует о полном окислении углеродной матрицы, которая сглаживала внешние контуры после механической обработки детали. В целом сформировалась характерная геометрическая форма «кольчуги» из углеродных армирующих стержней. Можно ожидать, что особенности этой формы будут значительно зависеть от схемы армирования (3D, 4D, 5D или 4DL и др.), геометрических размеров стержней, а также от теплопроводности исходного углеродного волокна. Оптимизация структуры материала и деталей управлением теплофизических свойств может быть применена для повышения их работоспособности в огнеупорных конструкциях.

Действительно, в работе [17] для перспективных огнеупорных конструкций демонстрируется оптимизация работоспособности горячей стенки изделия за счет вариации схемы армирования (относительное увеличение или уменьшение числа пряжей волокна, перпендикулярных горячей поверхности) и за счет предпочтительного выбора высокотеплопроводных углеродных волокон из мезофазного каменноугольного пека перед волокнами из полиакрилонитрила. Углеродные волокна из мезофазных каменноугольных пеков, как известно, характеризуются уровнем теплопроводности при 300 К до 200 Вт/(м·К) и до 120 Вт/(м·К) при 2500 К [8].

Фактическая теплопроводность УУКМ из имеющихся в РФ углеродных волокон из полиакрилонитрила может быть повышена высокотемпературной технологической обработкой до 2800 °С. Так, исследованные в настоящей работе одномерно-армированные стержни после их высокотемпературной обработки до 2800 °С при комнатной температуре показали экспериментально измеренные величины теплопроводности 260 ± 9 Вт/(м·К) и удельного электрического сопротивления $\sim 5,4$ мкОм·м.

По мере удаления от горячей стенки температура по объему материала усредняется за счет теплообмена между сопутными направлениями структурных фрагментов. Из простого уравнения теплового баланса для тепловых потоков в направлениях 1–4 (см. рис. 2) несложно найти, что на глубине до второго ряда структурных элементов армирования тепловое состояние всех компонентов материала выравнивается, как показано на рис. 5. Основной причиной этого является относительно невысокая в нашем случае разность теплопроводности структурных фрагментов на основе углеродного волокна типа УКН-5000. Выравниванию температурных потоков способствует также существенное превышение боковой поверхности армирующего стержня по сравнению с площадью его сечения. Далее по глубине изделия распределение тем-



Рис. 6. Детали из УУКМ: 1 — исходные детали после механической обработки поверхности; 2 — поверхности после эксплуатации; 3 — механически разрушенный образец после определения предела прочности при сжатии

пературы ($T_{x,t}$) можно определить в первом приближении согласно известному выражению

$$T_{x,t} = T_{\text{хол.стенки}} + (T_W - T_{\text{хол.стенки}}) \operatorname{erf} \left[\frac{X}{2 \sqrt{\frac{\lambda}{\rho C_p} \tau}} \right], \quad (13)$$

где X — расстояние от горячей стенки, м, из решения дифференциального уравнения нестационарной теплопроводности для граничного условия 1-го рода; τ — время, с; T_W — температура горячей стенки; $T_{\text{хол.стенки}}$ — температура противоположной поверхности. При этом по длине стержня за пределами 2–3 размеров диаметров армирующих стержней (см. рис. 2) принимаем усредненную теплопроводность и, соответственно, усредненную температуропроводность.

От границы 1-го слоя ячейки ($\sim 1,2$ мм) по толщине изделия различие местных температур между направлением вдоль стержня и его перпендикулярным направлением будет только меньшим, и поэтому распределение температуры может быть принято по средней теплопроводности данного УУКМ. Далее по глубине по мере удаления от горячей стенки усреднение температуры теплового потока по структурным частям ячейки будет происходить на длине, составляющей доли толщины структурного фрагмента (ячейки).

На рис. 5 показаны расчетные зависимости изменения температуры в объеме материала детали от горячей поверхности для участков с различной структурой армирования. Толщина структурных ячеек составляет, как правило, су-

щественно малую часть толщины технических деталей, и поэтому оценочный расчет теплозащитных свойств деталей из УУКМ по всей их толщине можно вести по усредненным показателям теплопроводности и температуропроводности.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Проведен анализ формирования уровня теплопроводности одномерно- и трехмерно-армированных УУКМ. Полученные расчетные результаты удовлетворительно совпадают с экспериментальными данными.

Показано, что на горячей стенке огнеупорных конструкций из УУКМ теплопроводность харак-

теризуется существенной анизотропией почти с трехкратным различием по направлениям.

Подтверждено, что удельная теплоемкость исследованных УУКМ различных схем армирования и углеродных материалов разного кристаллофизического состава, как скалярная величина, может быть принята одинаковой и равной стандартной зависимости для углеродных материалов с предельной технологической температурой выше 1900 К.

Геометрический рисунок рабочей поверхности огнеупорных деталей из армированных УУКМ формируется в результате конкуренции скоростей окисления углеродных компонентов материала поверхности из-за различия их кристаллического состояния, а также из-за различия их теплофизических свойств.

Библиографический список

1. **Елисеев, Ю. С.** Неметаллические композиционные материалы в элементах конструкций и производстве авиационных газотурбинных двигателей : уч. пособие для вузов / Ю. С. Елисеев, В. В. Крымов, С. А. Колесников, Ю. Н. Васильев. — М. : МВТУ им. Н. Э. Баумана, 2007. — 368 с. <http://www.twiprx.com/file/114852/>
2. SGL Group - The Carbon Company. A leading global manufacturer of carbon-based products. Specialty graphites for high-temperature furnaces. http://www.sglgroup.com/cms/common/downloads/products/product-groups/gb/brochures/Specialty_Graphites_for_High_Temperature_Furnaces_e.pdf
3. **Thakre, P.** Mechanical erosion of graphite nozzle in solid-propellant rocket motor / P. Thakre, R. Rawat, R. Clayton, V. Yang // J. Propulsion and Power. — 2013. — Vol. 29, № 3. [http://www.yang.gatech.edu/publications/Journal/JPP%20\(2013,%20Thakre\).pdf](http://www.yang.gatech.edu/publications/Journal/JPP%20(2013,%20Thakre).pdf)
4. **Шишков, А. А.** Рабочие процессы в ракетных двигателях твердого топлива : справочник / А. А. Шишков, С. Д. Панин, Б. В. Румянцев. — М. : Машиностроение, 1988. — 240 с. http://www.studmed.ru/shishkov-aa-rumyancev-bv-gazogeneratorny-raketnyh-sistem_a668b218f1b.html
5. UUKM brands of «Desna-4», 4-KM-VM-4, KM-VM-2D and «Desna T-1» (in Russian). <http://www.Niigrafit.ru>
6. **Manocha, L. M.** High performance carbon-carbon composites / L. M. Manocha // Sadhana. — 2003. — Vol. 28, Parts 1/2. February/April. — P. 349–358. <http://www.ias.ac.in/article/fulltext/sadh/028/01-02/0349-0358>
7. **Pradere, Ch.** Thermal and thermomechanical characterization of carbon and ceramic fibers at very high temperature / Ch. Pradere. <https://tel.archives-ouvertes.fr/file/index/docid/500111/filename/ThesePradere.pdf>
8. **Лутков, А. И.** Тепловые и электрические свойства углеродных материалов / А. И. Лутков. — М. : Металлургия, 1992. — 176 с.
9. **Pathak, S. V.** Enhanced heat transfer in composite materials / S. V. Pathak, Kh. Alam, D. Irwin. https://etd.ohiolink.edu/rws_etd/document/get/ohiou1368105955/inline
10. **Колесников, С. А.** Формирование уровня коэффициента теплопроводности углерод-углеродного композиционного материала / С. А. Колесников, М. Ю. Бамборин, В. А. Воронцов [и др.] // Новые огнеупоры. — 2017. — № 2. — С. 30–38. <http://search.rsl.ru/ru/record/01001568155>
11. **Бамборин, М. Ю.** Исследование влияния высокотемпературной обработки на окислительную стойкость углерод-углеродных композиционных материалов / М. Ю. Бамборин, С. А. Колесников // Новые огнеупоры. — 2014. — № 6. — С. 23–32. <http://newogneup.elpub.ru/jour/article/view/515>
12. **Медведский, А. Л.** Исследование физико-механических свойств 4D углерод-углеродного композиционного материала на макро- и микроуровнях при действии высоких температур / А. Л. Медведский, Ю. В. Корнев, А. С. Курбатов // Электронный журнал «Тр. МАИ». — Вып. № 41. — С. 1–15. www.mai.ru/science/trudy/
13. **Вишняков, Л. Р.** Композиционные материалы : справочник / Л. Р. Вишняков, Т. В. Грудина, В. Х. Кадыров [и др.] ; под ред. Д. М. Карпиноса. — Киев : Наукова думка, 1985. — 294 с.
14. **Исаченко, В. П.** Теплопередача. Издание 4-е переработанное и дополненное / В. П. Исаченко, В. А. Осипова, А. С. Сукомел. — М. : Энергоиздат, 1981. — 415 с.
15. **Thakre, P.** Chemical erosion of carbon-carbon/graphite nozzles in solid-propellant rocket motors / P. Thakre, V. Yang // J. Propulsion and Power. — 2008. — Vol. 24, № 4. — P. 822–833. https://www.researchgate.net/publication/239415312_Chemical_Erosion_of_Carbon-CarbonGraphite_Nozzles_in_Solid-Propellant_Rocket_Motors
16. **Колесников, С. А.** Сопротивление окислению углерод-углеродных композиционных материалов в диапазоне температур диффузионного торможения / С. А. Колесников // Известия вузов. Химия и химическая технология. — 2015. — Т. 58, № 7. — С. 3–5. <https://docviewer.yandex.ru/?url=https%3A%2F%2Frucont.ru%2Ffile.ashx%3Fguid%3Db5e406cf-e1ee-46f4-919a-dec671a8430e&name=file.ashx%3Fguid%3Db5e406cf-e1ee-46f4-919a-dec671a8430e&lang=ru&c=58ba6611ba60>
17. **David, E.** Glass ceramic matrix composite (CMC) thermal protection systems (TPS) and hot structures for hypersonic vehicles / E. David // 15th AIAA Space Planes and Hypersonic Systems and Technologies Conference. <https://ntrs.nasa.gov/archive/nasa/casi.ntrs.nasa.gov/20080017096.pdf> ■

Получено 13.03.17

© С. А. Колесников, Л. В. Ким, В. А. Воронцов, А. К. Проценко, Е. Г. Чеблакова, 2017 г.