

УДК 622.646.023:536.24

ФУНКЦІОНАЛЬНІ ХАРАКТЕРИСТИКИ ПІРОЛІТИЧНОГО ГРАФІТУ

В. О. СКАЧКОВ, В. І. ІВАНОВ, О. Р. БЕРЕЖНА, Т. М. НЕСТЕРЕНКО

Запорізький національний університет

Виконано експериментальні дослідження функціональних характеристик об'ємного та пластинчатого піролітичного графіту. Встановлено вплив швидкості потоку реакційних газів під час осадження високотемпературного піролітичного графіту на швидкість його зростання, міжплощинну відстань і висоту кристалітів. За експериментальними результатами побудовано залежності границі міцності на згин від мікроструктурних деформацій, міжплощинної відстані та висоти кристалітів. Досліджено ерозійну стійкість піролітичного графіту у високоенергетичних газових потоках за відновного, окиснювального та нейтрального потенціалів.

Ключові слова: *піролітичний графіт, мікроструктурна деформація, міжплощинна відстань, висота кристалітів, границя міцності на вигин, ерозійна стійкість.*

Structural features of lamellar and volume pyrolytic graphite are considered. The influence of reaction gas flow rate during deposition of high temperature pyrolytic graphite in the flow-type thermochemical reactors on its growth rate, size of interplanar spacing and height of crystallites is determined. Dependences of ultimate bending strength of pyrolytic graphite on microstructural deformations, interplanar spacing and height of crystallites are obtained. Erosion resistance of pyrolytic graphite in high-power gas flows in the conditions of reducing, oxidizing and neutral potentials is investigated.

Keywords: *pyrolytic graphite, microstructural deformation, interplanar distance, height of crystallites, bending strength, erosion resistance.*

Вступ. Піролітичний графіт має низку унікальних властивостей, зокрема, високу термо- та ерозійну стійкість аж до температури 3300 К у нейтральному середовищі або вакуумі, значний рівень анізотропії у напрямі атомних вуглецевих поверхонь і перпендикулярно до них, а також незмочуваність розплавами металів, у тому числі розплавом кремнію. Зазначені характеристики піролітичного графіту обумовлюють його застосування в атомній, напівпровідниковій та інших галузях промисловості.

Високотемпературний піролітичний графіт різної структури, одержаний осадженням з газової фази за температури 2500...2700 К, належить до матеріалів, які є найстійкіші до зовнішніх умов експлуатації. За підвищення температури його міцність у площині осадження збільшується, сягаючи максимуму 320...350 МПа за температури 3100 К. Модуль пружності піролітичного графіту в площині осадження не має максимуму та несуттєво знижується за температури випробування вище ніж 1800 К [1].

Під час осадження пластинчатого піролітичного графіту атомні площини вуглецю розташовуються паралельно до поверхні осадження (підкладки) [2–4]. Його властивості у площині осадження є ізотропними, а у напрямі перпендикулярному до зазначеної площини суттєво відрізняються, що вказує на його приналежність до трансверсально-ізотропного середовища [5].

Структура та властивості піролітичного графіту залежать від технологічних параметрів газозфазних процесів, які відбуваються у проточних реакторах термохімічного типу [6–8].

Раніше досліджено [9] залишкові термоструктурні напруження у пластинчатому піролітичному графіті та встановлено залежність механічних характеристик від залишкових мікронапружень. Комплексне дослідження вуглецевих матеріалів за умов високої температури наведено у праці [10].

Мета роботи – оцінити кінетичні параметри осадження піролітичного графіту, визначити його рентгеноструктурні характеристики, а також встановити їх вплив на функціональні властивості пластинчатого та об'ємного піролітичного графіту.

Методики досліджень. Визначали міжплощинну відстань d_{002} , висоту кристалітів L_c і рівень залишкових мікроструктурних деформацій ϵ методом рентгеноструктурного аналізу на дифрактометрі ДРОН-2У (в $\text{CuK}\alpha$ -випромінюванні, довжина хвилі $0,154 \cdot 10^{-9}$ м).

Міжплощинну відстань d_{002} обчислювали за формулою Брегга–Вульфа

$$d_{002} = \lambda / (2 \sin \theta), \quad (1)$$

де λ – довжина хвилі; θ – кут дифракції.

Розміри кристалітів піролітичного графіту визначали за шириною дифракційних ліній з використанням формули Селякова–Шеррера:

$$L_a = \lambda \cdot A_a / (\beta \cdot \cos \theta); \quad (2)$$

$$L_c = \lambda \cdot A_c / (\beta \cdot \cos \theta), \quad (3)$$

де L_a , L_c – розміри кристалітів у площині 002 і 004 відповідно; A_a , A_c – сталі ($A_a = 1,84$; $A_c = 0,89$); β – ширина дифракційних ліній на половині висоти максимуму рентгенограми.

Границю міцності на згин зразків піролітичного графіту вивчали методом триточкового згину на машині FP-100.

Досліджували ерозійну стійкість пластинчатого та об'ємного піролітичного графіту у високоенергетичних газових потоках, які складаються з пропану (C_3H_8), кисню (O_2) та продуктів їх хімічної взаємодії (CO_2 , H_2O), з відновним, окиснювальним і нейтральним потенціалом.

Відновний (N^R) та окиснювальний (N^O) потенціали газових потоків обчислювали за формулами

$$N^R = (Q_{\text{C}_3\text{H}_8} - 0,2 Q_{\text{O}_2}) / (Q_{\text{C}_3\text{H}_8} + 1,2 Q_{\text{O}_2}); \quad (4)$$

$$N^O = (Q_{\text{O}_2} - 5 Q_{\text{C}_3\text{H}_8}) / (2 Q_{\text{C}_3\text{H}_8} + Q_{\text{O}_2}), \quad (5)$$

де $Q_{\text{C}_3\text{H}_8}$, Q_{O_2} – об'ємна витрата пропану та кисню відповідно.

Нейтральний потенціал відповідає стехіометрії згорання пропану в середовищі кисню.

Виготовляли не менше трьох зразків для визначення ерозійного зносу для кожного режиму, який задавали необхідним відносним потенціалом відновного, окиснювального та нейтрального типів. Витрату пропану та кисню визначали за графіками, які подані на рис. 1.

Масове ерозійне зношування обчислювали за формулою

$$I_M = (m_0 - m_k) / (F \cdot \tau), \quad (6)$$

де I_M – масове зношування, $\text{g}/(\text{mm}^2 \cdot \text{s})$; m_0 , m_k – маса зразка до та після випробувань, g ; F – площа зразка, mm^2 ; τ – тривалість режиму, s .

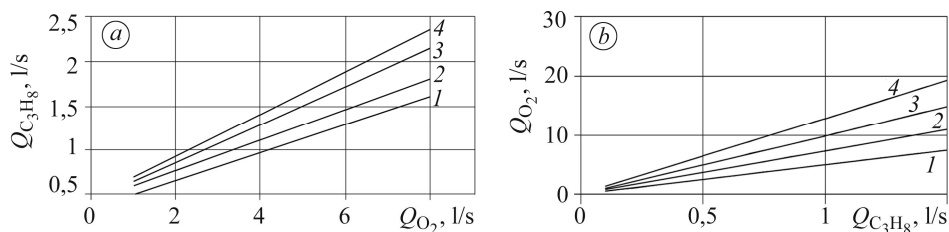


Рис. 1. Витрата кисню та пропану для різних значень відновного (а) та окиснювального (b) потенціалів: 1 – N^R , $N^O = 0$; 2 – 0,05; 3 – 0,1; 4 – 0,15.

Fig. 1. Loss of oxygen and propane for different values of reducing (a) and oxidizing (b) potentials: 1 – N^R , $N^O = 0$; 2 – 0.05; 3 – 0.1; 4 – 0.15.

Результати досліджень. Дослідний режим осадження піролітичного графіту реалізовано за температури 2500 К за лінійної швидкості реакційних газів у межах $(80...220) \cdot 10^{-4}$ м/с та їх концентрації $(0,1...3,2) \cdot 10^{-6}$ mol/l.

Встановлено, що границя міцності на згин σ_{flex} зразків пластинчатого піролітичного графіту має лінійну, стрімко зростаючу залежність від мікроструктурної деформації ϵ (рис. 2a), лінійне зниження зі збільшенням міжплощинної відстані d_{002} (рис. 2b) та екстремальну залежність від висоти кристалітів L_c (рис. 2c).

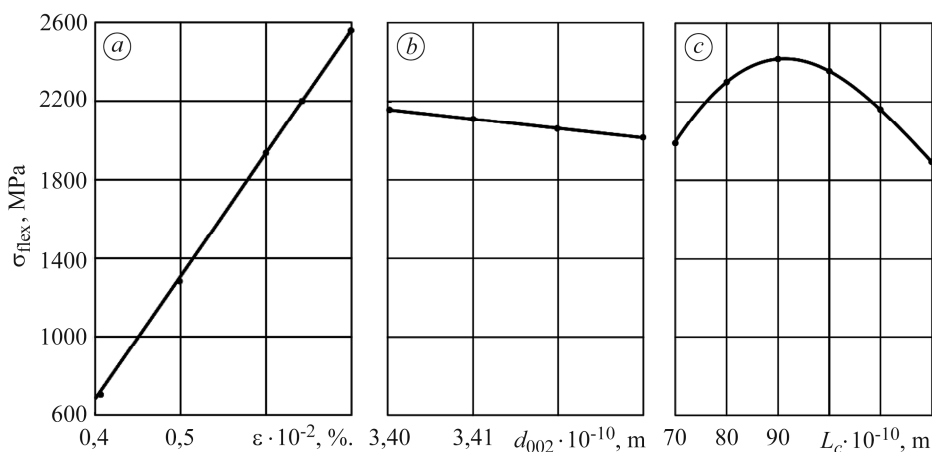


Рис. 2. Залежності границі міцності на згин піролітичного графіту від мікроструктурної деформації (a), міжплощинної відстані (b) та висоти кристалітів (c).

Fig. 2. Dependences of ultimate bending strength of pyrolytic graphite on microstructure deformation (a), interplanar spacing (b) and height of crystallites (c).

Максимальне значення міцності на згин піролітичного графіту відповідає висотам кристалітів у межах $(92...93) \cdot 10^{-10}$ м, що зумовлено конкуруючою залежністю міцності піролітичного графіту від геометричних параметрів кристалітів і міцності міжкристалічних меж.

Залежність висоти кристалітів піролітичного графіту від швидкості потоку реакційних газів у реакторі проточного типу екстремальна (рис. 3, крива 1). Максимальне значення висоти кристалітів $266 \cdot 10^{-10}$ м за швидкості потоку реакційних газів $140 \cdot 10^{-4}$ м/с. Залежність міжплощинної відстані піролітичного графіту від швидкості потоку реакційних газів неоднозначна (рис. 3, крива 2). За швидкості потоку від $80 \cdot 10^{-4}$ до $160 \cdot 10^{-4}$ м/с міжплощинна відстань збільшується на $0,5 \cdot 10^{-12}$ м, від $160 \cdot 10^{-4}$ м/с до $200 \cdot 10^{-4}$ м/с – знижується на $0,7 \cdot 10^{-12}$ м, а за подальшого збільшення швидкості залишається практично сталою.

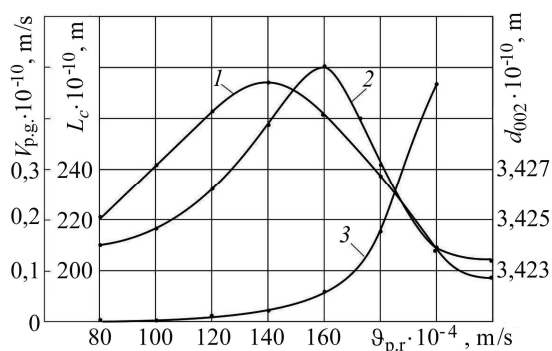


Рис. 3. Вплив швидкості потоку реакційних газів у реакторі на висоту кристалітів L_c (1), міжплощинну відстань d_{002} (2) і швидкість осадження піролітичного графіту $V_{p.g.}$ (3).

Fig. 3. Influence of reacting gas velocities in the reactor on the height of crystallites L_c (1), interplanar spacing d_{002} (2) and rate of pyrolytic graphite deposition $V_{p.g.}$ (3).

Слід відзначити нелінійну залежність швидкості осадження піролітичного графіту від швидкості потоку реакційних газів (рис. 3, крива 3): від $140 \cdot 10^{-4}$ до $200 \cdot 10^{-4}$ m/s швидкість осадження піролітичного графіту нелінійно зростає від $0,03 \cdot 10^{-8}$ до $0,192 \cdot 10^{-8}$ m/s. За подальшого збільшення швидкості потоку реакційних газів швидкість осадження піролітичного графіту зростає практично лінійно.

На міцнісні характеристики піролітичного графіту суттєво впливають залишкові мікроструктурні деформації ϵ . Своєю чергою, залишкові мікроструктурні деформації залежать від висоти кристалітів L_c , міжплощинної відстані d_{002} та товщини об'ємного піролітичного графіту [11].

Регресійне рівняння, яке визначає рівень залишкових мікроструктурних деформацій, подамо у вигляді квадратичного полінома:

$$\epsilon = 1,7615 + 0,0013 L_c + 0,33 d_{002} - 0,0666 h + 0,516 \cdot 10^{-5} L_c^2 - 0,136 d_{002}^2 + 0,711 \cdot 10^{-3} h^2 - 0,0014 L_c \cdot d_{002} + 0,52 \cdot 10^{-4} L_c \cdot h + 0,0081 h \cdot d_{002}, \quad (7)$$

де h – товщина піролітичного графіту.

Результати випробувань зразків пластинчатого та об'ємного піролітичного графіту на ерозійну стійкість у високотемпературних газових потоках за окиснювального (O), нейтрального (N) і відновного (R) потенціалів наведено у таблиці.

Швидкість зменшення маси піролітичного графіту в газових потоках з різними енергетичними потенціалами

Напрямок потоку, degree	Швидкість потоку, m/s	Потенціал потоків, %			Швидкість зменшення маси піролітичного графіту, 10^{-6} g/(cm ² ·s)		
		R	N	O	пластинчатий	об'ємний	ВВКМ ПВ [9]
45	18,2	–	–	10	0,218	0,195	27,7
45	18,1	15	–	–	0,184	0,176	21,3
45	17,7	10	–	–	0,192	0,186	16,0
45	15,6	–	0	–	0,211	0,180	15,9
90	15,6	–	0	–	0,143	0,168	17,6
90	19,1	–	–	15	0,131	0,139	20,5
90	17,7	10	–	–	0,121	0,149	16,3
90	18,1	15	–	–	0,118	0,136	10,5
90	15,6	–	–	10	0,127	0,132	19,4

Температура газового потоку за відновного потенціалу 1900 ± 50 K, нейтрального – 2300 ± 20 K і окиснювального – 2000 ± 50 K.

В умовах окиснювального потенціалу швидкість зменшення маси знаходиться в межах $(0,127...0,217) \cdot 10^{-6} \text{ g/(cm}^2 \cdot \text{s)}$ для пластинчатого піролітичного графіту та в межах $(0,132...0,195) \cdot 10^{-6} \text{ g/(cm}^2 \cdot \text{s)}$ для об'ємного. За відновного потенціалу для пластинчатого піролітичного графіту – $(0,118...0,192) \cdot 10^{-6} \text{ g/(cm}^2 \cdot \text{s)}$, для об'ємного – $(0,136...0,186) \cdot 10^{-6} \text{ g/(cm}^2 \cdot \text{s)}$. За нейтрального потенціалу для пластинчатого піролітичного графіту вона становить $(0,143...0,211) \cdot 10^{-6} \text{ g/(cm}^2 \cdot \text{s)}$, а для об'ємного – $(0,168...0,1806) \cdot 10^{-6} \text{ g/(cm}^2 \cdot \text{s)}$.

Для порівняння подано швидкості зменшення маси вуглець-вуглецевого композита, пориста структура якого ущільнена з газової фази (ВВКМ ПВ) – вона більша, ніж для піролітичного графіту, практично в сто разів.

ВИСНОВКИ

Вивчено залежності границі міцності на згин піролітичного графіту від мікроструктурної деформації, міжплощинної відстані та висоти кристалітів. Встановлено її лінійну залежність від мікроструктурної деформації та міжплощинної відстані та нелінійну – від висоти кристалітів з максимальним значенням міцності 24 МПа за висоти $(92...93) \cdot 10^{-10} \text{ m}$. Виявлено нелінійні залежності впливу швидкості потоку реакційних газів у реакторах під час осадження піролітичного графіту на швидкість його осадження, міжплощинну відстань і висоту кристалітів. Експериментально визначено межі швидкостей втрати маси піролітичного графіту за відновного, нейтрального та окиснювального потенціалів високотемпературного газового потоку. Встановлено, що швидкість втрати маси піролітичного графіту майже в сто разів нижча, ніж вуглець-вуглецевих композитів, ущільнених піролітичним вуглецем з газової фази.

1. *Свойства конструкционных материалов на основе углерода: Справ. / Под ред. В. М. Соколова. – М.: Машиностроение, 1975. – 335 с.*
2. *Федосеев Д. В., Жучков Р. К., Гривцов А. Г. Гетерогенная кристаллизация из газовой фазы. – М.: Наука, 1978. – 100 с.*
3. *Марьясин И. А., Теснер П. А. Кинетика роста углеродной поверхности в интервале температур 1400–1700°C // Докл. АН СССР. – 1961. – **140**, № 6. – С. 1121–1124.*
4. *Городецкий А. Е., Теснер П. А., Лукьянчук В. М. Структура тонких пленок пироуглерода, полученных из метана // Докл. АН СССР. – 1972. – **203**, № 6. – С. 1336–1338.*
5. *Лехницкий С. Г. Теория упругости анизотропного тела. – М.: Наука, 1977. – 416 с.*
6. *Гурин В. А., Зеленский В. Ф. Газофазные методы получения углеродных материалов // Вопр. атомной науки и техники. – 1999. – Вып. 4 (76). – С. 13–31.*
7. *Исследование особенностей термоградиентного газофазного уплотнения пироуглеродом пористых сред с использованием сжиженных углеводородных газов / И. В. Гурин, О. Г. Капленко, В. В. Гуйда, В. В. Колосенков // Вопр. атомной науки и техники. – 2004. – № 3. – С. 152–155.*
8. *Кристаллическая структура пирографита и каталитически осажденного углерода / В. А. Гурин, С. В. Габелков, Н. С. Полтавцев, И. В. Гурин // Вопр. атомной науки и техники. – 2006. – № 4. – С. 195–199.*
9. *Бережная О. Р., Скачков В. А., Панова В. О. Влияние высокотемпературных газовых потоков на стойкость углеродных композиционных материалов // 7-ая Междунар. конф. “Space Technologies. Present and Future”. – Днепр: Южмаш, 2019. – С. 92.*
10. *Скачков В. А., Иванов В. И., Карпенко А. В. Разработка математической модели разложения углеводородов в изотермических реакторах проточного типа // Современные проблемы и пути их решения в науке, транспорте, производстве и образовании. – Одесса: ИМФ Украины, 2007. – Т. 3. – С. 62–64.*
11. *Скачков В. А., Иванов В. И. Исследование остаточного напряженного состояния в пластинчатом пирографите // Современные проблемы и пути их решения в науке, транспорте, производстве и образовании. – Одесса: ИМФ Украины, 2008. – Т. 4. – С. 43–45.*

Одержано 14.01.2019