

УДК 678.5:661.66

¹М.В. Бурмистр, д.х.н.
²А.И. Бурия, к.т.н.
³В.В. Байгушев

УГЛЕРОД – УГЛЕРОДНЫЕ КОМПОЗИТЫ ДЛЯ ПРИМЕНЕНИЯ В ЭЛЕКТРОТЕХНИЧЕСКОМ ОБОРУДОВАНИИ

¹Украинский государственный химико-технологический университет, г. Днепропетровск.

²Днепропетровский государственный аграрный университет email; chem@dsau.dp.ua

³Классический приватный университет, г. Запорожье

Выполнен сравнительный анализ величин удельной прочности при высокой температуре конструкционных высокотемпературных материалов: С–С композитов; тугоплавких металлов; карбидов, нитридов, оксидов тугоплавких металлов. Определены температуры длительной эксплуатации высокотемпературных материалов в электропечах сопротивления и индукционных установках по предельным скоростям испарения и началу взаимодействия с электроизоляционной керамикой. Предложены пути повышения окислительной стойкости и снижения скорости испарения в вакууме для С–С композитов.

Ключевые слова: углеродное волокно, углеродная матрица, композит, свойства.

Вступление

В Украине с 1985 г началось промышленное производство нового класса высокотемпературных материалов – углерод - углеродных (С-С) композитов. За этот период совместно с Государственным заводом «Углекомпозит», г. Запорожье, Харьковским государственным авиационным производственным предприятием, г. Харьков, ННЦ «Харьковский физико-технический институт», лабораторией полимерных композитов Днепропетровского государственного аграрного университета было освоено производство нескольких марок композиционных материалов данного класса. По имеющейся у нас информации, промышленной технологией производства углерод–углеродных композитов владеют несколько стран, которые являются лидерами мировой экономики это США, Франция, Англия, Япония и Россия.

Анализ исследований и публикаций. Цель исследования

Цель настоящей работы заключается в сравнительном анализе свойств освоенных в отечественной и мировой практике марок углерод-углеродных композитов и известных высокотемпературных материалов для эксплуатации при температурах более 1473 К, применительно к оснастке электротермического оборудования.

Результаты исследований и их обсуждение

Основные эксплуатационные свойства изделий из углерод-углерода связаны с различного вида прочностными, коррозионостойкими и износостойкими параметрами. При разработке новых высокотемпературных материалов одной из определяющих задач является снижение массы изделий, отнесённой к единице мощности или производительности электротермических установок. В качестве таких установок широкое распространение получило оборудование для вакуумной обработки стали и сплавов с технологическим уровнем температур более 1450 К, а также установки для высокотемпературных процессов направленной кристаллизации металлов и сплавов.

Для сравнительной оценки свойств различных высокотемпературных материалов, применяемых в электротермическом оборудовании чаще всего используют: удельные прочностные характеристики при температурах 1473–2873 К; удельное электрическое сопротивление материалов в диапазоне температур 293–2873К; скорости испарения в вакууме при 2273 – 3073 К. Для определения предельной температуры длительной эксплуатации (не менее 10000 часов) вакуумного электротермического оборудования нами использованы данные о начале взаимодействия с электроизоляционной термостойкой керамикой.

Данные о зависимости удельной прочности некоторых температурных материалов на растяжение от температуры приведены в табл. 1. [1]

Удельную прочность на растяжение, изгиб и сжатие определяли как отношение предела прочности при соответствующем нагружении к кажущейся плотности. Значения выбирались, как максимальные для данного вида вещества, образующего данный материал.

Поскольку возникновение изгибающих нагрузок характерно для подавляющего числа машин и механизмов и, в частности, электротермического оборудования, была проведена сравнительная оценка зависимости удельной прочности на изгиб от температуры [1] (табл. 2). Для металлов W, Nb, Ta и Hf $\sigma_{изг}$ определяли по данным [2], используя максимальные значения.

Таблица 1
Зависимость удельной прочности на растяжение* от температуры для высокотемпературных материалов.

Т - ра, К	Наименование высокотемпературных материалов						
	С-С Пиро- углерод	С-С Стекло- углерод	Графит ППГ	W, Nb, Ta, Hf	Карбиды	Оксиды	Нитриды
1473	7,65	4,0	2,05	2,6	6,6	3,0	1,16
1873	8,55	4,8	2,3	1,0	2,9	2,3	0,92
2273	9,45	5,4	2,62	0,36	2,6	0,2	0,68
2673	10,1	6,0	2,92	0,26	2,4		0,44
2873	10,5	6,0	3,0	0,1	1,4		0,21

* $\sigma_{р.уд.} = \sigma_p / \rho$ [кМ], σ_p – предел прочности на растяжение, ρ - кажущаяся плотность выбранных материалов.

Таблица 2
Зависимость удельной прочности на изгиб* от температуры для высокотемпературных материалов

Т - ра, К	Наименование высокотемпературных материалов						
	С-С Пиро- углерод	С-С Стекло- углерод	Графит МПП-6	W, Nb, Ta, Hf	Карбиды	Оксиды	Нитриды
1473	9,6	5,5	1,6	1,3	37,5	6,0	8,1
1873	11,55	6,6	1,7	0,5	19,0	3,2	7,8
2273	12,3	7,3	1,75		5,33	0,15	3,94
2673	12,7	7,5	1,75		2,7		0,32
2873	12,7	7,6	1,8		2,5		

* $\sigma_{изг.уд.} = \sigma_{изг} / \rho$ [кМ]

В высокотемпературных агрегатах и печах достаточно часто встречаются сжимающие нагрузки материала. В основном эти нагрузки характерны для опорных столов и деталей поддерживающих футеровку печей. Данные о зависимости удельной прочности на сжатие от температуры приведены в табл. 3. Значения выбирались, как максимальные для вещества, образующего данный материал. Для металлов W, Nb, Ta, Hf $\sigma_{сж}$ определялось по данным [2], использовали максимальное значение.

В общем объеме производства электротермических установок преимущественно применяются электрические печи сопротивления и индукционные установки. Особые требования в данных установках предъявляется к материалам для изготовления электронагревателей, которые испытывают предельные для данного агрегата температуры, наиболее сильное воздействие печной среды и наибольшие термические напряжения при охлаждении печи.

Одним из наиболее важных параметров при выборе материала нагревателя является удельное электрическое сопротивление [2]. В зависимости от требований к точности нагрева стоимость технических средств автоматики может составлять от 15 до 25 % от стоимости всего агрегата. Характер и величина изменения удельного электрического сопротивления материала нагревателя определяет сложность, объем средств программирования и возможности управления температурным режимом, который задан технологическим процессом. Зависимость удельного электрического сопротивления для различных материалов, которые применяются в настоящее время, приведены в табл. 4.

Из приведенных данных видно, что увеличение удельного электрического сопротивления в интервале температур 293 – 2873 К для материалов на основе углерода составляет не более чем 40%, для вольфрама – в 16, для тантала – в 8,1 раза, для карбидов тугоплавких металлов от 2,8 – до 10 раз.

Таблица 3

Зависимость удельной прочности на сжатие* от температуры для высокотемпературных материалов

Т - ра, Т, К	Наименование высокотемпературных материалов						
	С-С Пиро- углерод	С-С Стекло- углерод	Графит МПГ-6	W, Nb, Ta, Hf	Карбиды	Оксиды	Нитриды
1473	9,4	4,9	3,9	1,5	10,3	6,0	35,3
1873	10,8	5,6	4,2	1,0	4,7	3,2	6,4
2273	12,2	5,9	4,3	0,2	3,3	0,5	3,94
2673	12,7	6,1	5,0		0,5		0,5
2873	12,8	6,1	5,0				

* $\sigma_{сж.уд.} = \sigma_{сж}/\rho$ [кМ]

Таблица 4

Зависимость удельного электрического сопротивления от температуры[2]

Т-ра, К	Удельное электрическое сопротивление [мкОм·м] высокотемпературных материалов								
	С-С Пироуглерод	С-С Стекло- углерод	Графит ГМЗ	Ta	W	ZrC	TaC	NbC	HfC
293	8,2	10,2	10,5	0,13	0,055	0,5	0,22	0,51	0,39
873	8,0	10,4	8,5	0,40	0,21	1,0	0,6	0,74	0,73
1273	9,0	10,8	9,2	0,55	0,33	1,38	0,88	0,90	1,04
1673	9,3	11,4	10,2	0,69	0,46	1,74	1,15	1,06	1,35
2073	9,8	11,8	10,8	0,8	0,59	2,1	1,5	1,22	1,60
2473	10,0	12,2	11,7	0,93	0,73	2,46	1,8	1,38	1,91
2873	11,6	12,3	12,5	1,05	0,88	2,82	2,2	1,54	2,26

Комплексной характеристикой влияния показателей, приведенных в табл. 5, на эффективную эксплуатацию высокотемпературных материалов в составе высокотемпературного агрегата является максимальная температура эксплуатации в течение не менее 10000 часов. В данной характеристике сосредоточено влияние практически всех действующих факторов, и это является общепринятым с позиции экономической целесообразности использования высокотемпературных материалов.

В табл. 5 представлены данные о температуре плавления или разложения применяемых материалов и температура начала химического взаимодействия с материалом изоляторов, на которых устанавливается нагреватель. Температура начала химического взаимодействия с материалом изолятора является параметром, который определяет возможность применения данного материала. Так, например, для вольфрама с удельным электрическим сопротивлением (0,055 - 0,88) мкОм·м для обеспечения необходимой плотности тока в соответствии с требуемым уровнем температур нагреватель изготавливается в виде тонкой проволоки. Конструкция такого нагревателя требует его подвески на стенках агрегата с помощью изоляторов (высокотемпературной керамики). В тоже время, нагреватель из С - С композита, имея удельное электрическое сопротивление (10,2 – 12,3) мкОм·м, т.е. в 185-14 раз большую по сравнению с вольфрамом величину, может изготавливаться в виде сплошного цилиндра. Данная конструкция вообще не требует изоляторов, и нагреватель устанавливается прямо на токоподводах.

В качестве изоляторов в наших исследованиях использовали оксид алюминия, оксид циркония, нитрид кремния, борид циркония.

Таблица 5.

Эксплуатационные характеристики высокотемпературных материалов в электрических печах. [1, 2]

Наименование	Наименование высокотемпературных материалов						
	С-С Пиро- углерод	С-С Стекло- углерод	Графит	W	Ta	ZrC	TaC
Температура плавления, (разложения), К	3873	3873	3873	3653	3269	3803	4153
Температура реакции с изоляторами, К	N	N	N	2473	2473	2173	2473
Скорость испарения при 2473К, кг/м ² ·с (вакуум)	0,39·10 ⁻⁶	0,39·10 ⁻⁶	2,7·10 ⁻⁶	0,02·10 ⁻⁹	0,84·10 ⁻⁹	7·10 ⁻⁶	0,2·10 ⁻⁶
Температура длительной эксплуатации, К (не менее 10 ⁴ часов)	2473	2473	2273	2473	2473	2173	2473

Примечание: N – изоляторы не требуются.

Недостатками, присущими всем материалам на основе углерода является низкая окислительная стойкость при нагреве на воздухе и высокая скорость испарения в вакууме. Окисление искусственного графита независимо от способа получения начинается при 673 К, при этом более плотные марки графита окисляются в 2-3 раза медленнее.

Высокую окислительную стойкость при нагреве на воздухе углеродные материалы будут иметь при использовании жаростойких покрытий. Так, покрытие из карбида кремния рассчитано на длительное применение на воздухе при температуре 1623 К.

Для уменьшения скорости испарения в вакууме широкие перспективы имеют покрытия из тугоплавких металлов – вольфрама и тантала. Скорости испарения данных элементов при 2873К составляют: для вольфрама – $4,28 \cdot 10^{-8}$ кг/м²·с, а для тантала – $5,56 \cdot 10^{-7}$ кг/м²·с. При этом скорости испарения изделий из С-С композитов с покрытием из вольфрама или тантала уменьшаются в 800 - 900 раз при принятых в табл. 5 температурах длительной эксплуатации 2473 К.

Выводы

Проведенный сравнительный анализ свойств высокотемпературных материалов показывает перспективность применения углерод-углеродных материалов в электротермическом оборудовании. Следует выделить такие особенности этих композитов:

1. По удельным характеристикам прочности на растяжение, изгиб и сжатие С-С композиты значительно превосходят известные тугоплавкие соединения при температурах более 2273 К, а при температурах более 2473 К – более чем в 3 раза.

2. Благодаря более стабильному удельному электрическому сопротивлению существенно снижается стоимость систем автоматического управления, что придает конкурентные преимущества С-С композитам.

3. Покрытия из карбида кремния увеличивают окислительную стойкость С - С композитов, сохраняющуюся при 1623 К длительное время.

4. При нанесении покрытий из вольфрама и тантала на С-С композиты увеличивается ресурс их работы в вакууме при температуре более 2473 К

Список литературных источников

1. Свойства, получение и применение тугоплавких соединений. Справочник изд. /Под. ред. Косолаповой Т. Я. – М.: Металлургия, 1986. 928 с.

2. Электротермическое оборудование. Справочник / Под общей ред. Альтгаузена А.Л. М.: Энергия, 1980. – 416 стр.

3. Буря А.И., Байгушев В.В., Бурмистр М.В Углерод - углеродные композиты – новое направление в разработке высокотемпературных материалов на основе углерода. Композитные материалы. – Том 2. – №1. – 2008. –С.62-67.