

УДК 666.764.4:621.762.01

С.А. Колесников

СОПРОТИВЛЕНИЕ ОКИСЛЕНИЮ УГЛЕРОД – УГЛЕРОДНЫХ КОМПОЗИЦИОННЫХ МАТЕРИАЛОВ В ДИАПАЗОНЕ ТЕМПЕРАТУР ДИФФУЗИОННОГО ТОРМОЖЕНИЯ

(Акционерное общество «НИИГрафит»,
Госкорпорации «Росатом»)
e-mail: Skolesnikov02@mail.ru

В области контроля скорости окисления диффузионными процессами в температурном интервале от 1200 К и до температур сублимации сохраняется и значимая роль свойств углеродного вещества, его структуры и состава. Влияние природы углеродного материала на скорость окисления в диффузионном режиме изучено не достаточно. В настоящее время разрабатываются углеродные конструкционные материалы на базе новых типов прекурсоров углеродных наполнителей и матриц. Недостаточный учет особенностей структуры и состава вещества создает высокую степень риска при применении изделий из этих материалов в ответственных областях техники. Целью настоящей статьи является обобщение экспериментальных исследований определения окислительной стойкости углеродных материалов и предложение для них аппроксимационных зависимостей.

Ключевые слова: конструкционный графит, углерод-углеродные композиционные материалы, удельная скорость окисления, кристаллическая структура, каталитически активные примеси, надмолекулярная структура углеродного вещества, эмпирическая аппроксимация, диффузионный режим окисления

Углеродные конструкционные материалы (УКМ), в том числе углерод – углеродные композиционные (УУКМ), востребованы в современных высокотемпературных агрегатах. При экстремальных температурах при постепенном окислении поверхности, сопровождаемом образованием газообразных продуктов, механические характеристики в объеме материала не снижаются в течение времени, достаточного для эксплуатации изделия.

По результатам исследований механизма окисления углеродных материалов и графита [1,2] выделяют две характерные области:

- преобладание влияния кинетических параметров на скорость окисления (рабочий интервал температур, как правило, от 750 К до 1200 К);
- область ограничения скорости окисления диффузионными явлениями (температурный интервал от 1200 К и до температур сублимации углеродного вещества).

Результатом обширных исследований явилась разработка расчетных моделей прогнозирования скорости окисления в том числе и в диффузи-

онном режиме процесса [3-5]. В современных образцах техники [5-7] рабочие температуры поверхности после относительно коротких времен нагрева соответствуют диффузионному режиму процесса.

Методика [3] применяется при прогнозировании окислительного уноса углеродных узлов сопел ракетных двигателей [5,6]. Методика [5] используется для прогнозирования уноса за счет окисления ведущих кромок гиперзвуковых летательных аппаратов. Расчетные полуэмпирические методы [3,5] основаны на учете интенсивности потока газа (коэффициент массопередачи в $\text{кг/м}^2\cdot\text{с}$), окислительного потенциала рабочего газа (мольная концентрация окислителя), средней молекулярной массы окислителя (в форме ее отношения к молекулярной массе углерода), давления газа (МПа) и описания атомно-молекулярных процессов на поверхности согласно Аррениусу. Для оценки влияния различия структуры углеродных материалов на скорость окисления вводят подгоночные константы, которые определяют решением обратной задачи.

Целью настоящей работы является попытка обобщения экспериментальных данных по окислению углеродных материалов с предложением аппроксимационных зависимостей, учитывающих значимую роль в настоящем процессе свойств углеродного вещества, его структуры и состава.

В работе использованы собственные и литературные результаты определения скорости окисления в лабораторных установках проточного, циркуляционно-проточного типов и лабораторного газо-динамического стенда [8,9]. Окислителями служили O_2 , CO_2 и в некоторых случаях H_2O . Окислительный потенциал во всех опытах соответствовал воздуху ($\approx 0,087$). Все испытания проведе-

ны при атмосферном давлении. Скорость потока окислителя от 1 до 200 м/с (последнее в газодинамическом стенде). При этих условиях скорость массового потока окислителя к поверхности образца находится в пределах $0,12-0,36 \text{ кг/м}^2\cdot\text{с}$. Температура образца в установках окисления определялась термопреобразователями, а в газодинамическом стенде и в высокотемпературных испытаниях в работе [2] – оптическими методами. Удельная поверхность по БЭТ образцов после испытаний не более, чем вдвое превышала исходный уровень. Все результаты получены из убыли массы образцов в процессе испытаний. Скорость окисления с учетом кажущейся плотности каждого материала рассчитана в размерности $\text{кг/м}^2\cdot\text{с}$.

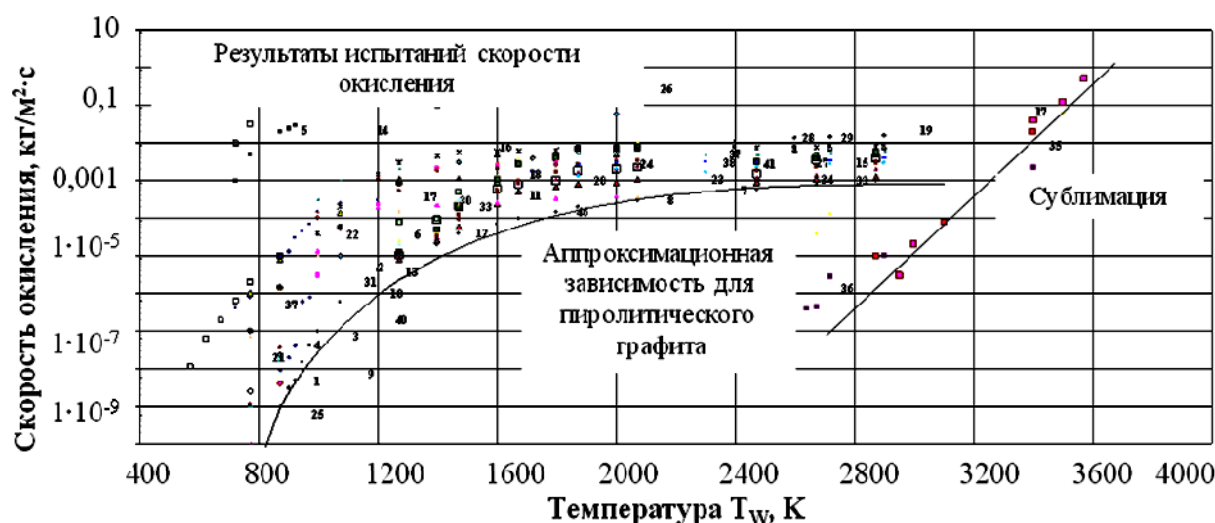


Рис. Экспериментальные результаты испытаний удельной скорости окисления (m , $\text{кг/м}^2\cdot\text{с}$) образцов графита и углерод-углеродных композитов, и аппроксимационная зависимость для эталонного материала на базе пиролитического графита от температуры поверхности (T_w , K): 1 – «ГМЗ» [18, 19]; 2 – «ВПП» [13, 20]; 3 – «ГМЗ» [17]; 4 – пиролитический графит вдоль оси «а» [21]; 5 – технический графит [26]; 6 – пиролитический графит [6]; 7 – «Граурис»; 8 – пиролитический графит вдоль оси «с» [21]; 9 – пиролитический графит «УПВ-1»; 10 – «МПП-8» [21]; 11 – «ВПП-1000» [21]; 12 – «ВПП-2800» [21]; 13 – «СУ-2000» [21]; 14 – «АГ-1500 Б-83» [23]; 15 – УУКМ [24]; 16 – «ГР-28» [2]; 17 – «ГМЗ» [31]; 18 – УУКМ «ТКМ-1000»; 19 – УУКМ «ТКМ-2800 12 % ПУ»; 20 – УУКМ «ТКМ-2800 90 % ПУ»; 21 – УУКМ «КУП ВМ ПУ»; 22 – УУКМ 2Д ПУ [27]; 23 – «Десна Т-1»; 24 – «Десна-4»; 25 – «МПП-7(1)»; 26 – «КМ-ВМ-2Д»; 27 – Технический графит [28]; 28 – УУКМ 3Д ПУ [27]; 29 – «ГР 14» окисление воздухом [2]; 30 – «ГР 14» окисление CO_2 [2]; 31 – «ГР 14» окисление H_2O [2]; 32 – «В-1» [30]; 33 – «УПВ-1» окисление в направлении «с» [20]; 34 – «НИГРАН» [17]; 35 – «В-1» [25]; 36 – «ППГ» [22]; 37 – «ЭГ-0» [31]; 38 – «ЭГ-0-ПУ» [31]; 39 – «ПУ-1000» [31]; 40 – сублимация графита [25]; 41 – сублимация графита [29]; 42 – аппроксимация по выражению (2)

Fig. Experimental results of tests of specific rate of oxidation (m , $\text{kg/m}^2\cdot\text{s}$) of samples of graphite and carbon-carbon composites and an approximation dependence to reference material on the basis of pyrolytic graphite on surface temperature (T_w , K): 1 – "GMZ" [18, 19]; 2 – "WPP" [13, 20]; 3 – "GMZ" [17]; 4 – pyrolytic graphite along the axis of the "a" [21]; 5 – technical graphite [26]; 6 – pyrolytic graphite [6]; 7 – "Grauris"; 8 – pyrolytic graphite along an axis "c" [21]; 9 – pyrolytic graphite "UPW-1"; 10 – "MPG-8" [21]; 11 – "WPP-1000" [21]; 12 – "WPP-2800" [21]; 13 – "SY-2000" [21]; 14 – "AG-1500 B-83" [23]; 15 – UUKM [24]; 16 – "GR-28" [2]; 17 – "GMZ" [31]; 18 – UUKM "TKM-1000"; 19 – UUKM "TKM-2800 12 % PU"; 20 – UUKM "TKM-2800 90 % PU"; 21 – UUKM KUP-VM-PU; 22 – UUKM 2D PU [27]; 23 – "Desna T-1"; 24 – "Desna-4"; 25 – "MPG-7 (1)"; 26 – "KM-VM-2D"; 27 – technical graphite [28]; 28 – UUKM 3D PU [27]; 29 – GR-14 air oxidation [2]; 30 – GR-14 oxidation with CO_2 [2]; 31 – GR-14 oxidation with H_2O [2]; 32 – W-1 [30]; 33 – "UPW-1" oxidation in the direction "c" [20]; 34 – "NIGRAN" [17]; 35 – "W-1" [25]; 36 – "PPG" [22]; 37 – "EG-0" [31]; 38 – "EG-0-PU" [31]; 39 – "PU-1000" [31]; 40 – sublimation of graphite [25]; 41 – sublimation of graphite [29]; 42 – approximation for the expression (2)

Результаты приведены на рисунке в виде зависимости скорости окисления (в $\text{кг/м}^2\cdot\text{с}$) от температуры образца (T_w , K). Полученные собственные результаты испытаний выделены полу-

жирным шрифтом. Материалы «ТКМ» (изотропный углерод-углеродный композит), «Граурис» (двумерно армированный углерод-углеродный композит на основе углеродной ткани из виско-

зы), «КУП-ВМ-ПУ» (двумерно армированный углерод-углеродный композит на основе углеродных волокон из полиакрилонитрила), «УПВ-1» (анизотропный пиролитический графит) и «ПУ» (пиролитический углерод ортотропной структуры) получены с применением пиролитических технологий с газовыми прекурсорами [16]. Объемно армированные углеродным волокном из полиакрилонитрила углерод-углеродные материалы «Десна Т-1», «Десна-4» [10-12], а также двухмерно армированный «КМ-ВМ-2Д» получали с применением изостатической карбонизации из жидких углеводородов – каменноугольных пеков. Конструкционные графиты МПГ, ВПП, В-1, ППГ, ГМЗ, ЭГ-0, НИГРАН и ГР-14 получали на основе каменноугольных пеков и порошков углеродных коксов.

Все исследованные конструкционные материалы обладали плотностью более 1,75...1,8 г/см³, а размеры основного объема пор не превышали 3...5 мкм, что уменьшает вклад внутренней поверхности порового объема в искажение результатов.

Как видно различие скорости окисления при равных температурах процесса может составить до порядка величины в диффузионном режиме и несколько порядков величины в кинетическом режиме. Однако, общая тенденция результатов неизменна.

Аппроксимационную зависимость скорости окисления от температуры провели по нижней границе полученных результатов. В широком интервале температур эта зависимость совпадает со скоростью окисления пиролитического графита в потоке окислителя направленном перпендикулярно поверхности его осаждения (кристаллографическая ось «с»). Зависимость с коэффициентом парной корреляции $R^2=0,9992$ может быть представлена в виде:

$$\dot{m} = \frac{\Omega}{T_w^n} \exp\left(-\frac{41000}{RT_w}\right), \quad (1)$$

где n – из экспериментальных данных аппроксимируется выражением $n=0,0003T_w+0,01334$; Ω – оператор, означающий, что окисление конструкционных графитов и УУКМ при температуре ниже 750...800 К отсутствует (при $T_w < 750...800$ К $\dot{m}=0$).

$$\Omega=855,27\ln T_w-5674$$

Комплекс $\Omega/(T_w)^n$, вероятно, отражает механизмы диффузии окисляющего газа в поровом пространстве и в пограничном слое к поверхности окисления. Относительное замедление возрастания числителя по мере роста температуры может быть связано с уменьшением глубины фронта

окисления в объеме углеродного материала. Традиционно это описывается относительным уменьшением энергии активации по мере повышения температуры выше ≈ 950 К. Относительное возрастание величины знаменателя комплекса по мере роста температуры может быть связано с изменением механизма диффузии окислителя в пограничном слое.

В выражении (1) общий облик зависимости базируется на экспоненциальном выражении по Аррениусу, что означает сохранение роли кинетических механизмов горения до температур сублимации. Такой подход обоснован в фундаментальных работах Е.С. Головиной [2], приоритет которых признан в настоящее время, как в отечественных, так и в современных зарубежных работах по разработке углеродных материалов для ракетной техники.

По представленным результатам испытаний и литературным данным выделяем влияние структурных особенностей и состава на окислительную стойкость конструкционных УГМ и УУКМ.

1. Известно [13,19,22], что две группы углеродных атомов в кристаллите находятся в резко различающихся энергетических условиях – sp_2 и sp_3 гибридизация. Это приводит к различию уровней поверхностной энергии, соответственно $\sim 0,3$ и $\sim 1,9$ мДж/моль, химической и физической активности.

В анизотропном пиролитическом графите скорость окисления в кристаллографическом направлении «а» (вдоль графенового слоя) в 8...9 раз превосходит скорость окисления в поперечном направлении – «с» (по нормали к поверхности графенового слоя) [20,21].

Все другие виды углеродных материалов в силу их технологических особенностей представляют собой смешанные статистические наборы кристаллических структур. При совершенствовании кристаллической структуры углеродных материалов относительная доля углеродных атомов с sp_2 гибридизацией существенно снижается. Степень совершенствования кристаллитов УГМ и УУКМ оценивают измерением среднего междуслового расстояния в кристаллите (d_{002}). Общепринятой количественной мерой этого процесса принята степень графитации $g, \%$. В указанном выше модельном газогенераторе нами испытаны образцы углерод - углеродного композиционного материала «Десна Т-1» с различной предельной температурой технологической обработки с последующим измерением плотности, пористости и степени графитации. В итоге с высокой степенью достоверности установлена только зависимость константы скорости окисления (K , кг/м²·с) от кри-