

# КРАТКИЕ СООБЩЕНИЯ

УДК 621.539

## ИССЛЕДОВАНИЕ ОСОБЕННОСТЕЙ ТЕРМОГРАДИЕНТНОГО ГАЗОФАЗНОГО УПЛОТНЕНИЯ ПИРОУГЛЕРОДОМ ПОРИСТЫХ СРЕД С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ СЖИЖЕННЫХ УГЛЕВОДОРОДНЫХ ГАЗОВ

*И.В. Гурин, В.В. Гуйда, О.Г. Капленко, В.В. Колосенко  
ННЦ “Харьковский физико-технический институт”,  
г. Харьков, Украина*

Проведены исследования по уплотнению пироуглеродом пористых преформ с использованием сжиженных углеводородных газов. Экспериментально подтверждена возможность использования как природного газа, так и сжиженного пропан-бутана в качестве среды для уплотнения. Показано, что необходимый объемный расход углеводородных газов при уплотнении обратно пропорционален содержанию атомов углерода в молекулах углеводорода. Предложено программированное повышение расхода газа и метод его расчета с учетом реально необходимого для уплотнения преформ конкретных размеров.

### ВВЕДЕНИЕ

Углерод-углеродные композиционные материалы (УУКМ) – это материалы с уникальными свойствами. При плотности менее  $2 \text{ г/см}^3$  они обладают удельной прочностью и модулем упругости в 2...5 раз большими, чем у большинства обычных конструкционных материалов и сплавов, во всяком случае, при температурах выше  $700...1000 \text{ }^\circ\text{C}$ . УУКМ превосходят металлы и сплавы по усталостной прочности, термостойкости, виброустойчивости, шумопоглощению, ударной вязкости [1]. Эти материалы имеют высокую теплопроводность, химическую стойкость, характеризуются постоянством размеров при резких перепадах температур. При нагреве до  $2000 \text{ }^\circ\text{C}$  в инертной атмосфере у них даже возрастают прочность и модуль упругости. Поэтому УУКМ используют в качестве конструкционных, жарозащитных, антифрикционных, радио- и электротехнических материалов, что позволяет снизить массу конструкций, повысить ресурсы и мощности машин и агрегатов, создать принципиально новые узлы, детали и конструкции в химической, горнорудной, металлургической промышленности, машиностроении, на транспорте, для изготовления спортивного снаряжения. Биологическая совместимость углерода позволяет изготавливать имплантаты для замены травмированных суставов и костей.

В ННЦ ХФТИ исследования в области получения УУКМ начались в 1961 году [2,3]. Были разработаны оригинальные термоградиентные методы уплотнения пористых сред пироуглеродом с использованием резистивного нагрева. Также был разработан метод газофазного уплотнения с использованием радиально движущейся зоны пиролиза, который до сих пор не имеет аналогов. Суть метода состоит в том, что при резистивном нагреве уплотняемой заготовки в вакуумной камере по радиусу устанавливается градиент температуры с максимумом в центре. Если в центре заготовки температура достигла значения, при котором подаваемый газ (метан) разлагается, то там будет осаждаться углерод и происходить процесс уплотнения. Концентрация углеводородного газа при этом минимальна в центре заготовки, где идет терморазложение  $\text{CH}_4$  на углерод и водород, и максимальна на поверхности изделия.

В рамках межправительственного соглашения между Украиной и Китаем о научно-техническом сотрудничестве ученые из Пекинского института материалов и технологий решили освоить методы получения УУКМ, разработанные в ННЦ ХФТИ. На некоторых предприятиях и научных центрах КНР отсутствует магистральная подача газа, поэтому китайская сторона обратилась к нам с просьбой исследовать возможность использования сжиженных пропан-бутановых смесей.

Таблица 1

Характеристики некоторых углеводородов

Наименование и химическая формула	Молекул. масса, г/моль	Содержание С, %	Плотность газ. фазы, $\text{кг/м}^3$ , при н.у.	Площадь поперечного сечения молекулы, $\text{Å}^2$	Содержание С в $1 \text{ м}^3$ , кг при н.у.	Плотность жидкой фазы, $\text{кг/м}^3$ , при н.у.	Стоимость $1 \text{ м}^3$ газа, грн.
Метан $\text{CH}_4$	16,043	74,868	0,716	4,84	0,536	0,416	0,23
Пропан $\text{C}_3\text{H}_8$	44,097	81,713	2,003	11,62	1,649	0,528	
Бутан $\text{C}_4\text{H}_{10}$	58,124	82,658	2,702	15,0	2,233	0,601	
Топливный пропан-бутан*				15,0	1,952		5,45

\*содержит: пропан и пропилен (44,14 %); бутан и бутилен (55,36 %); метан, этан, этилен (0,49 %).

Некоторые характеристики углеводов приведены в табл. 1, из которой следует, что при термодеструкции 1 м<sup>3</sup> метана получается 0,536 кг углерода, а термодеструкция 1 м<sup>3</sup> смеси пропан-бутана дает 1,952 кг углерода, т.е. почти в 4 раза больше. Размер молекул газов [4] отличается не сильно, тем самым открытые поры преформы средним размером 1 мкм доступны как молекулам метана, так и пропан-бутана.

Основная цель наших исследований состояла в определении оптимального режима уплотнения углерод-графитовых материалов до плотности ~ 1,75 г/см<sup>3</sup> с использованием пропан-бутановой смеси (ПБС). Для этого, прежде всего, мы ставили цель сравнить скорость осаждения пироуглерода из метана и ПБС, оценить необходимое количество газа в техпроцессе получения материала; исследовать возможность ускорения процесса с использованием ПБС вследствие большего содержания углерода в молекуле пропана и бутана и меньшего содержания водорода по сравнению с метаном.

## ИССЛЕДОВАНИЯ И КРАТКОЕ ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

**Тестирование исходных преформ.** Поставленные КНР преформы из полиакрил-нитрильного углеродного волокна имели форму цилиндра. Они были пронумерованы нами (№ 1-7) и тестированы на кажущуюся плотность  $\rho_k$ , открытую пористость  $\Pi_0$  и пикнометрическую плотность  $\rho_n$  [5]. Средняя кажущаяся плотность преформ составила 0,459 г/см<sup>3</sup>, открытая пористость равнялась 74,03 %, пикнометрическая плотность составляла 1,766 г/см<sup>3</sup>. Преформы № 1-4 имели диаметр 72 x 40 мм и длину ~ 100 мм, преформы № 5,6 и 7 были диаметром ~ 45 мм и длиной ~ 120 мм.

**Прогнозируемая максимально возможная плотность образцов после уплотнения пироуглеродом.** Максимально возможную кажущуюся плотность материала  $\rho_k^{\text{макс}}$  после газо-фазного уплотнения пироуглеродом рассчитывали по результатам тестирования и ранее предложенному [6] уравнению:

$$\rho_k^{\text{макс}} = \left(1 - \frac{C_H}{\rho_H}\right) \cdot \rho_{\text{Pyc}} \cdot \chi + C_H \quad (1)$$

где  $C_H$  – удельное содержание наполнителя в исходной преформе, г/см<sup>3</sup>;  $\rho_H$  – пикнометрическая плотность наполнителя, г/см<sup>3</sup>;  $\rho_{\text{Pyc}}$  – пикнометрическая плотность пироуглеродной матрицы, г/см<sup>3</sup>;  $\chi$  – коэффициент заполнения пироуглеродом существующих в исходной преформе открытых пор (пустот). В соответствии с кластерной теорией порога проницаемости [7], в пористых средах поры перестают сообщаться друг с другом, когда их содержание становится менее 15...17 %. Поэтому коэффициент заполнения открытых пор  $\chi$  (величина, обратная порогу проницаемости) находится в пределах 0,85...0,83;  $\rho_{\text{Pyc}}$  по результатам предыдущих исследований [6]

составляет 2,10...2,15 г/см<sup>3</sup>. Легко можно проверить, что рассчитанная таким образом  $\rho_k^{\text{макс}}$  составляет ~ 1,78 г/см<sup>3</sup>.

**Предварительная оценка скоростей реакций осаждения пироуглерода в порах из природного газа и сжиженной смеси пропан-бутана.** Для проведения этих исследований использовались два одинаковых образца из промышленного графита марки ЭГ-0 в виде труб диаметром ~ 60 x 50 мм, длиной 219,8 мм,  $\rho_k = 1,572$  г/см<sup>3</sup>,  $\Pi_0 \approx 25$  %,  $\rho_{\text{пикн}} = 2,1$  г/см<sup>3</sup>. Один образец уплотнили в установке пиролиза АГАТ – 1.6 в потоке природного газа при температуре наружной поверхности  $T_k = 900 \pm 10$  °C в течение 3-х ч. Нагрев осуществляли резистивно, прямым пропусканием тока. Поток природного газа поддерживали на уровне 3,3 м<sup>3</sup>/ч, общий расход газа составил примерно 9,7 м<sup>3</sup>. После завершения процесса трубу взвесили, привес составил 9,05 г, при этом  $\rho_k$  возросла с 1,572 до 1,620 г/см<sup>3</sup>. Второй образец уплотняли пироуглеродом в той же установке в потоке пропан-бутана. Поток газа составлял 0,9 м<sup>3</sup>/ч, общий расход равнялся 2,9 м<sup>3</sup>. Остальные параметры процесса были идентичными предыдущим. Привес образца составил 29,54 г,  $\rho_k$  возросла с 1,572 до 1,72 г/см<sup>3</sup>. Таким образом, при 900 °C скорость реакций осаждения пироуглерода из пропан-бутана оказались в 3,3 раза выше, чем из природного газа. Причем расход газообразного бутан-пропана был в 3,45 раза меньше. Результаты этих исследований свидетельствуют о том, что скорость осаждения пироуглерода из бутан-пропана выше, по нашему мнению, вследствие более высокого содержания углерода в молекулах ПБС.

**О коэффициенте полезного использования углеводородного газа (КПИУГ).** При разработке теоретической модели термоградиентного газофазного уплотнения пироуглеродом пористых сред уравнения взаимной диффузии углеводородного газа в зону пиролиза и образующегося водорода из зоны пиролиза в газовый поток, омывающий уплотняемую преформу, решались при таком граничном условии, что концентрация углеводородного газа на внешней поверхности преформы равна единице [8]. Многолетние экспериментальные результаты свидетельствуют, что идеализированная модель справедлива при КПИУГ, по крайней мере, до 20 %. Вопрос о КПИУГ стал актуальным при использовании сжиженных углеводородных газов, транспортируемых в баллонах или цистернах, а также в связи с экологическими проблемами. Ниже предлагается уравнение для расчетов и экспериментальных исследований по оптимизации КПИУГ при уплотнении цилиндрических преформ.

$$V_{\text{газа}} = \frac{0,314 \cdot L \cdot \Delta \ell \cdot (\rho_k - \rho_0) \cdot (2 \cdot \ell + \Delta \ell)}{\eta \cdot \theta} \cdot [\text{м}^3], \quad (2)$$

где  $L$  – длина цилиндра, см;  $\Delta \ell$  – толщина слоя, см;  $\ell$  – радиус уплотняемого слоя, см;  $\rho_k$  – конечная ка-

жущаяся плотность материала,  $\text{г/см}^3$ ;  $\rho_0$  – исходная плотность преформы,  $\text{г/см}^3$ ;  $\eta$  – содержание углерода в  $1 \text{ м}^3$  используемого углеводородного газа,  $\text{кг}$ ;  $\theta$  – процент использования газа.

Использование данного уравнения позволяет программированно повышать расход газа с учетом реально необходимого для преформ конкретных размеров при реализации радиально движущейся зоны пиролиза.

**Исследования особенностей уплотнения преформ КНР в природном газе и пропан-бутане.** Все образцы (№ 1-7) уплотнялись методом радиально движущейся зоны пиролиза в установке пиролиза АГАТ-1.6 по стандартной схеме, принятой в ННЦ ХФТИ [8]. Схема сборки образцов в установке пиролиза представлена на рис. 1.

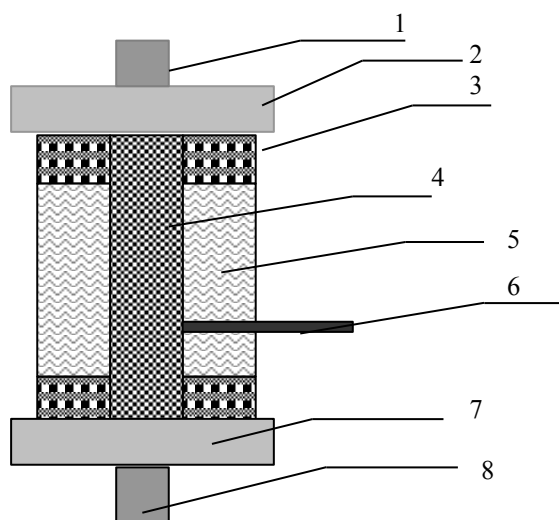


Рис. 1. Схема сборки образцов в установке пиролиза:  
1,8 – медные водоохлаждаемые токоподводы;  
2,7 – графитовые проставки; 3 – углеродная ткань;  
4 – графитовый или молибденовый стержень;  
5 – образец (преформа); 6 – термомпара

Для уплотнения образцов № 1-4 в качестве нагревателя использовался графитовый стержень диаметром 40 мм, а образцы № 5-7 собирались по аналогичной схеме, но в качестве нагревателя использовался молибденовый стержень диаметром 6 мм.

Графитовый нагреватель или молибденовый стержень (4) помещался внутрь образца (5) по центру, затем зажимался между двумя токоподводами (1,8) через графитовые проставки (2,7). В случае, когда в качестве нагревателя использовался молибденовый стержень, он вставлялся в ранее просверленное отверстие в графитовых проставках. Слои углеродной ткани (3) высотой по 35 мм наматывались на торцы графитового нагревателя (4) до диаметра, соответствующего наружному диаметру преформ (5). Это осуществлялось для теплоизоляции их торцов и исключения градиента температур по оси преформ при уплотнении. Перемещаемая по радиусу сборки термомпара (6) предназначена для контроля температуры в зоне пиролиза, периодического измерения градиентов температуры по радиусу преформ и в потоке омывающего их газа.

В данных экспериментах зону пиролиза перемещали по радиусу преформ со скоростями  $V_{з.п.} = 0,25 \text{ мм/ч}$  и  $1 \text{ мм/ч}$ .

Из предыдущих исследований [2,8] известно, что при скорости  $V_{з.п.} = 0,25 \text{ мм/ч}$  практически всегда обеспечивается предельно высокая плотность материалов после уплотнения; при  $V_{з.п.} = 1 \text{ мм/ч}$  (так называемые быстрые методы) обеспечить высокую плотность материала удается далеко не всегда. При использовании пропан-бутана расход газа и КПИУГ контролировался тщательно и варьировался в пределах от 10 до 40 %, КПИУГ природного газа находился в пределах  $\sim 1,5 \%$ . Режимы процессов и результаты тестирований образцов после уплотнения представлены в табл. 2.

Эксперименты проводились по разным режимам. На конечную плотность влияли различные факторы: температура и скорость движения зоны пиролиза, расход газа, состав газа (природный газ или пропан-бутан).

Таблица 2

Режимы экспериментов и результаты тестирований

Тип газа	$T_K, ^\circ\text{C}$	$V_{з.п.}, \text{мм/ч}$	$V_{газа}, \text{М}^3/\text{ч}$	$\Sigma \text{газа}, \text{М}^3$	$\Sigma \text{время}, \text{ч}$	КПИГ, %		$\rho_k, \text{г/см}^3$	$\Pi_0, \%$	$\rho_{п}, \text{г/см}^3$
						Теор.	Факт.			
ПБ	900	0,25	0,056	4,3	76	10	7	1,814	6,2	1,93
ПБ	1000	1	0,180	3,7	20	10	9	1,797	6,5	1,92
ПБ	1000	1	0,036...0,072	1,4	23	40	22	1,690	10,2	1,88
ПГ	1000	1	6,3	158,7	25	1,5	0,7	1,790	5,9	1,90
ПБ	1000	1	0,094...0,629	6,3	19	5	5,3	1,808	6,8	1,94
ПГ	1000	1	5	134,6	26	1,5	1,9	1,815	5,3	1,92

## ВЫВОДЫ

1. Проанализированы свойства некоторых углеводородов, потенциально пригодных для газофазного осаждения пироуглерода. Показано, что размеры молекул даже тяжелых углеводородов

не могут быть препятствием для их диффузионного проникновения в открытые микронные и субмикронные поры уплотняемых пористых сред.

2. Экспериментально подтверждено, что необходимый объемный расход углеводородных газов при уплотнении, по крайней мере, обратно пропорционален содержанию атомов углерода в молекулах.
  3. С целью уменьшения расхода углеводородных газов и вредных выбросов в атмосферу воздуха предложено программное повышение расхода газа с учетом реально необходимого для преформ конкретных размеров и метод его расчета.
  4. Исследования подтвердили возможность использования ПБС для получения УУКМ с высокой плотностью.
  5. Эксперимент № 3 показал, что для получения высокой плотности материала не имеет смысла использовать газ с КПИУГ больше 40 %.
  6. Доказана необоснованность сомнений специалистов КНР в возможности получения высокоплотных углерод-углеродных материалов при использовании сжиженных углеводородов в качестве сырья для пироуглерода; созданы условия для развития сотрудничества ННЦ ХФТИ с КНР по термоградиентным газофазным технологиям.
- Работа выполнена при поддержке гранта Министерства образования и науки Украины, договор № М/356 – 2003 от 06.08.2003 г. в соответствии с приказом Министерства образования и науки Украины от 09.06.2003 г. № 355.

## ЛИТЕРАТУРА

1. Химическая энциклопедия. Том 1. «Советская энциклопедия», 1990, с. 443.
2. В.А. Гурин, В.Ф. Зеленский. Газофазные методы получения углеродных и углерод-углеродных материалов // *Вопросы атомной науки и техники. Серия: «Физика радиационных повреждений и радиационное материаловедение»*. 1998, в. 4 (70), с. 83 – 85.
3. В.А. Гурин, В.Е. Иванов, В.Ф. Зеленский, М.Г. Колендовский. Объемное уплотнение графитов пироуглеродом // *Труды I-ой конференции по пироуглероду*. М., 1963, с. 267 – 272.
4. Л. Полинг. *Общая химия*. М.: «Мир», 1974.
5. ГОСТ 2211-65. *Методы определения плотности*.
6. ГОСТ 2409-80. *Метод определения кажущейся плотности, открытой и общей пористости*.
7. В.А. Гурин, И.В. Гурин. Углерод-углеродные композиционные материалы фрикционного назначения // *Вісник дніпропетровського університету*. 2000, в. 4, с. 25 – 31.
8. А.Л. Эфрос. *Физика и геометрия беспорядка*. М.: «Наука», 1982, 176 с.
9. В.А. Гурин, И.В. Гурин, С.Г. Фурсов. Исследование газофазного уплотнения пироуглеродом пористых сред методом радиально движущейся зоны пиролиза // *Вопросы атомной науки и техники. Серия: Физика радиационных повреждений и радиационное материаловедение*. 1999, в. 4 (76), с. 32 – 45.

## ДОСЛІДЖЕННЯ ОСОБЛИВОСТЕЙ ТЕРМОГРАДІЄНТНОГО ГАЗОФАЗНОГО УЩІЛЬНЕННЯ ПІРОВОГЛЕЦЕМ ПОРИСТИХ СЕРЕДОВИЩ З ВИКОРИСТУВАННЯМ СКРАПЛЕНИХ ВУГЛЕВОДНЕВИХ ГАЗІВ

*І.В. Гурін, В.В. Гуйда, О.Г. Капленко, В.В. Колосенко*

Проведені дослідження по ущільненню піровуглецем пористих преформ із використанням скраплених вуглеводневих газів. Експериментально підтверджена можливість застосування як природного газу, так і скрапленого пропан-бутану як середовище для ущільнення. Показано, що необхідна об'ємна витрата вуглеводневих газів при ущільненні обернено пропорційна змісту атомів вуглецю в молекулах вуглеводню. Запропоновано програмоване підвищення витрати газу та метод його розрахунку з урахуванням реально необхідного для ущільнення преформ конкретних розмірів.

## RESEARCH OF FEATURES TER OF THE THERMAL-GRADIENT GASPHASE DENSIFICATION OF THE POROUS PREFORMS BY THE PYROCARBON USING LIQUEFIED HYDROCARBON GASES

*I.V. Gurin, V.V. Gujda, O.G. Kaplenko, V.V. Kolosenko*

The researches on seal пироуглеродом osculiferous (porous) преформ with usage of liquefied hydrocarbon gases are conducted. Possibility of using both natural gas, and liquefied a propane - butane is affirmed as medium for seal experimentally. Is rotined, that the indispensable volume-flow of hydrocarbon gases at seal is inversely proportional to the contents of atoms of Carboneum in moluculas of hydrocarbon. The programmed increase of gas flow rate and method of his(its) calculation with allowance for substantially indispensable for seal преформ of the concrete sizes is offered.