

УГЛЕРОДНЫЕ КОМПОЗИЦИОННЫЕ МАТЕРИАЛЫ ПОВЫШЕННОЙ ЧИСТОТЫ

*И.В. Гурин, В.А. Гурин, Ю.А. Грибанов, Я.В. Кравцов,
А.Н. Буколов, В.В. Гуйда, В.В. Колосенко*

*Национальный научный центр «Харьковский физико-технический институт»,
Харьков, Украина*

E-mail: igor@kipt.kharkov.ua; тел./факс +38(057)335-39-83

Разработаны методика и оборудование для высокотемпературного вакуумно-термического рафинирования материалов при температурах до 3000 °С. Показана эффективность приведенной методики для рафинирования порошков природных и промышленных графитов.

В современной энергетике все большее место занимает производство электроэнергии на атомных станциях. Повышение надежности ядерных реакторов в эксплуатации, их экономичности и долговечности невозможно без разработки новых конструктивных материалов, которые должны иметь целый комплекс определенных свойств, зачастую, уникальных. Материалы на основе углерода использовались в конструкции первых ядерных реакторов и до сих пор не утратили своей перспективности для использования в реакторах различных типов [1]. Низкий атомный номер и уникальные теплофизические свойства, высокая температура сублимации, стойкость к механическим и термическим ударам, высокая химическая стойкость обуславливают преимущества материалов на основе углерода. Среди требований, которые предъявляются к углеродным материалам в ядерной энергетике, одну из основных ролей играет высокая чистота материала.

При производстве промышленного графита основное загрязнение происходит за счет внесения примесей с исходным сырьем (коксом, пеком и т. д.). Естественная очистка материала на стадии графитации (высокотемпературной обработки при 2200...3000 °С) позволяет получать материалы с зольностью 0,1...0,02%. Для получения материалов более высокой чистоты используется обычно дополнительная термообработка с применением хлор- и фторсодержащих реагентов. Такая термообработка позволяет получать графитовые материалы класса ОСЧ с зольностью на уровне 10^{-3} ... 10^{-4} % [2].

Композиционным материалам с матрицей, полученной при газофазном осаждении пироуглерода, исходно присуща внутренняя чистота. Проведенные

эксперименты показали, что пироуглерод, осажденный из газовой фазы, имеет чистоту не хуже спектрально-чистого графита, а основные примеси в материал вносятся с наполнителем.

Содержание наполнителя в композициях на основе пироуглеродной матрицы варьируется обычно 0,2...1 г/см³, что при конечной плотности композита 1,45...1,9 г/см³ обеспечивает повышение чистоты материала не менее чем в два раза. Для получения более чистых материалов – необходимо проводить рафинацию наполнителя.

Для очистки наполнителей в композиционных материалах была разработана методика вакуумно-термической рафинации углеродных материалов при температурах 2850...2900 °С.

Высокотемпературная обработка углеродных материалов в вакууме позволяет удалить примеси путем испарения, но может привести к изменению структуры и морфологии углеродных материалов вследствие графитации [3] порошка.

При выборе технологического режима рафинирования углеродных материалов от примесей влияния температуры и давления на скорость испарения в первом приближении можно оценить по летучести индивидуальных элементов примесей [4].

В табл. 1 приведены скорости испарения элементов-примесей, которые часто встречаются в углеродных материалах, и скорости испарения графита в зависимости от температуры и давления ниже 133 Па [5]. Из данных табл. 1 видно, что при 1000...2300 °С в вакууме скорость испарения примесей значительно выше скорости испарения углерода, поэтому такие примеси могут быть удалены при термообработке в вакууме.

Таблица 1

Скорость испарения элементов-примесей и графита в зависимости от температуры и давления ниже 133 Па [5]

Элемент	Скорость испарения W, г/(см ² ·с), при температуре, °С						
	1000	1500	1600	1800	1900	2000	2300
Fe	$6,92 \cdot 10^{-9}$	$1,5 \cdot 10^{-4}$	$6,05 \cdot 10^{-4}$	$6,14 \cdot 10^{-3}$	$1,67 \cdot 10^{-2}$	$4,13 \cdot 10^{-2}$	0,41
Ni	$2,41 \cdot 10^{-9}$	$8,99 \cdot 10^{-5}$	$3,74 \cdot 10^{-4}$	$4,27 \cdot 10^{-3}$	$1,22 \cdot 10^{-2}$	$3,17 \cdot 10^{-2}$	0,35
Ca	0,16	–	–	–	–	–	–
Si	$8,42 \cdot 10^{-10}$	$3,73 \cdot 10^{-5}$	$5,84 \cdot 10^{-4}$	$1,89 \cdot 10^{-3}$	$5,49 \cdot 10^{-3}$	$1,45 \cdot 10^{-3}$	$1,69 \cdot 10^{-1}$
Al	$1,57 \cdot 10^{-3}$	$4,52 \cdot 10^{-3}$	$1,33 \cdot 10^{-2}$	$8,36 \cdot 10^{-2}$	0,18	0,38	2,34
С (графит)	$1,10 \cdot 10^{-21}$	$6,89 \cdot 10^{-13}$	$1,08 \cdot 10^{-11}$	$1,18 \cdot 10^{-9}$	$8,91 \cdot 10^{-9}$	$5,63 \cdot 10^{-3}$	$5,99 \cdot 10^{-6}$

Это предопределяет применение для рафинирования углеродных материалов вакуумных электропечей с нагревательными блоками из углеродных композиционных материалов.

Электротермическое рафинирование углеродных материалов в вакууме по сравнению с реакциями в среде активных газов имеет ряд преимуществ. Нет необходимости в использовании активных газов и сложного технологического оборудования для работы с ними, отсутствует загрязнение воздуха и окружающей среды.

Основным недостатком вакуумного электротермического метода рафинирования является необходимость нагрева материалов до более высоких температур.



Работа при таких температурах предполагает использование специальных материалов, способных выдерживать температурные режимы технологического процесса. К таким материалам относятся углерод-углеродные материалы, полученные с использованием газозащитных (прежде всего термоградиентных) методов уплотнения [6].

Для реализации процессов высокотемпературного вакуумно-термического рафинирования была использована одна из газозащитных установок пиролиза типа АГАТ. Установка была оснащена специально изготовленной технологической оснасткой для реализации высокотемпературной обработки с непрямым нагревом. На рис. 1 представлен внешний вид установки и эскиз технологической оснастки.

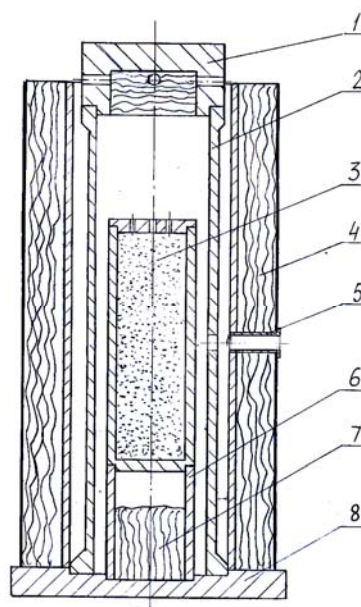


Рис. 1. Внешний вид и эскиз технологической оснастки для высокотемпературной вакуумно-термической обработки материалов. На эскизе: 1 – крышка тигля; 2 – нагреватель; 3 – тигель; 4 – теплоизолирующий экран; 5 – окно терпары; 6 – подставка; 7 – теплоизоляция; 8 – графитовая плита

Оснастка представляет собой высокотемпературную печь вертикального типа с цилиндрическим нагревателем 2 и теплоизолирующим экраном 4, внутри которого расположен тигель для образцов 3. Высота подставки 6 и её диаметр выбраны таким образом, чтобы в рабочей зоне нагревателя ($\varnothing 85$ мм, $H=250$ мм) можно было обеспечить равномерное температурное поле для нагрева тигля объемом $\sim 0,5$ л до температуры 3000 °С.

Внутренние стенки камеры типа АГАТ, охлаждаемые водой, выступают в качестве холодильника-конденсатора для примесей удаляемых при проведении процесса рафинации. После каждого процесса налет со стенок удаляется механически.

Все элементы технологической оснастки изготовлены из углеродных материалов (ЭГ-0, ГСП, УУКМ и углеродного войлока). Это не мешает испарению большинства примесей, находящихся в графите, если учесть, что скорость испарения углерода при высоких температурах ($2800...3000$ °С) значительно ниже скорости испарения большинства примесей (см. табл. 1). Нагреватель и тигель изго-

товлены из графита ГСП собственного производства, дополнительно покрыты слоем пироуглерода.

В конструкции разработанной оснастки наиболее нагруженным является нагреватель. Он изготовлен из высокоплотного графита на пироуглеродной связке.

Внешний вид нагревателя, изготовленного по этой технологии, показан на рис. 2. Как видно, нагреватель равномерно покрыт пироуглеродной пленкой, что свидетельствует о его равномерном нагреве.

На этом рисунке также показан внешний вид теплового экрана разработанной установки. Мы остановились на одноступенчатом составном тепловом экране. Тепловой экран представляет собой тонкостенную обечайку из углерод-углеродного материала, на внешнюю поверхность которого намотан углеродный войлок. Для предотвращения пылеобразования при эксплуатации экрана на наружную поверхность войлока для защиты наматывали углеродную ткань Урал-Т22. В боковой стенке теплового экрана сделано отверстие для пирометрического

контроля температуры. Для предотвращения зарастания отверстия во время проведения процесса внутрь вставлена углерод-углеродная трубка. Экран представляет собой цельную конструкцию, что значительно облегчает сборку-разборку технологической оснастки.



Рис. 2. Внешний вид нагревателя и теплового экрана для высокотемпературной вакуумно-термической обработки

Эффективность экрана достаточна для получения температур на нагревателе ≥ 3000 °С, при этом наружная поверхность экрана разогревается до 450...500 °С. Выгорание экрана при проведении процессов высокотемпературной обработки не происходит.

Также составной частью оснастки является и графитовый тигель (см. поз. 3, рис. 1). Тигель изготовлен из плотного графита ГСП, имеет крышку с отверстиями для выхода газообразных примесей из рабочего объема. Для удержания очищаемого порошка внутри тигля под крышкой помещен слой рафинированного углеродного войлока. Внешний вид тиглей приведен на рис. 3.



Рис. 3. Внешний вид тиглей

Для изучения эффективности высокотемпературного обжига, как метода рафинирования порошка графита от степени нагрева и длительности вы-

держки, было проведено больше 20 экспериментов. Эксперименты проводились при фиксированных температурах: 1500, 2200, 2600 и 2800 °С.

Длительность выдержки при каждой фиксированной температуре изменялась с шагом 15 мин и составляла 15, 30, 45, 60, 75 мин. Эффективность процесса в каждом эксперименте определялась гравиметрическим анализом на зольность; сжигание навески порошка графита производилось в воздушной атмосфере при температуре 900 °С.

Результаты эксперимента приведены в табл. 2.

Таблица 2

Зольность порошка графита после процессов рафинирования при температуре 1500 °С

Номер эксперимента	Режим			Зольность, %
	Температура, °С	Длительность выдержки, мин	Длительность выхода на режим, мин	
1	1500...1560	15	50	0,08
2	1500...1560	30	57	0,07
3	1500...1560	45	54	0,11
4	1500...1560	60	50	0,07
5	1500...1560	75	60	0,06
6	1500...1550	90	56	0,05

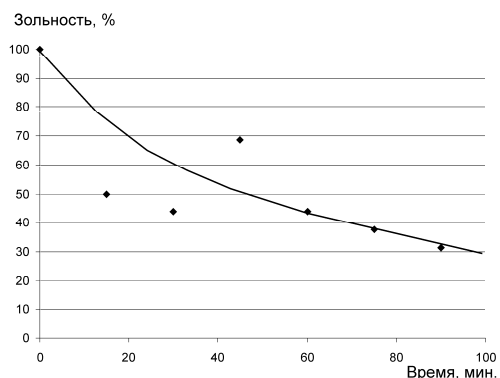


Рис. 4. Относительная зольность материала после процесса вакуумно-термического рафинирования при 1500 °С

Как видно из данных рис. 4, относительная эффективность процесса вакуумно-термического рафинирования при 1500 °С существенно зависит от длительности процесса и через 90 мин составляет ~30%.

В дальнейшем были проведены эксперименты по исследованию эффективности вакуумно-термического рафинирования при 2200 °С. Результаты экспериментов при этой температуре представлены в табл. 3.

Относительная зольность материала после процесса вакуумно-термического рафинирования при 2200 °С показана на рис. 5. Как видно, связь между длительностью и эффективностью процессов вакуумно-термического рафинирования при температуре 2200 °С не наблюдается. Средняя относительная эффективность процесса составляет 26%.

Таблица 3

Зольность порошка графита после процессов рафинирования при температуре 2200 °С

Номер эксперимента	Режим			Зольность, %
	Температура, °С	Длительность выдержки, мин	Длительность выхода на режим, мин	
7	2200...2240	15	66	0,03
8	2200...2240	30	68	0,04
9	2200...2250	45	68	0,056
10	2200...2240	60	66	0,027
11	2200...2250	75	68	0,047
12	2200...2260	90	73	0,050

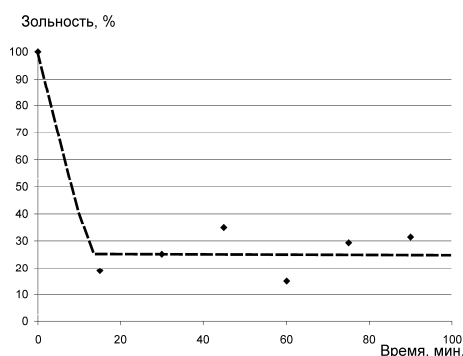


Рис. 5. Относительная зольность материала после процесса вакуумно-термического рафинирования при 2200 °С

Результаты экспериментов по определению эффективности процессов вакуумно-термического рафинирования при температуре 2600 °С приведены в табл. 4.

Таблица 4

Зольность порошка графита после процессов рафинирования при температуре 2600 °С

Номер эксперимента	Режим			Зольность, %
	Температура, °С	Длительность выдержки, мин	Длительность выхода на режим, мин	
13	2600...2630	15	70	0,05
14	2600...2640	30	76	0,03
15	2600...2660	45	75	0,03
16	2200...2260	60	70	0,02
17	2600...2650	75	103	0,04
18	2600...2650	90	90	0,06

При температуре 2600 °С вначале происходит существенное уменьшение зольности материала, а потом – увеличение (рис. 6). По-видимому, это связано с механизмом сублимации-конденсации графита, если брать во внимание, что при этой температуре и выдержке более 1 ч мы наблюдали начало роста пленок пирографита на поверхности тигля.

Относительная зольность материала после процесса вакуумно-термического рафинирования при температуре 2600 °С в течение 60 мин уменьшилась до 12,5%.

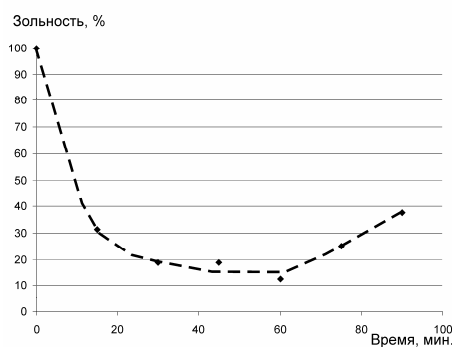


Рис. 6. Относительная зольность материала после процесса вакуумно-термического рафинирования при 2600 °С

Результаты экспериментов по определению эффективности процессов вакуумно-термического рафинирования при температуре 2800 °С показаны в табл. 5. Принимая во внимание скорость выгорания нагревателей при этой температуре, продолжительность процессов была уменьшена.

Из табл. 4 и 5 видно, что увеличение температуры с 2600 до 2800 °С приводит к существенному повышению скорости процессов рафинирования.

Таблица 5

Зольность порошка графита после процессов рафинирования при температуре 2800 °С

Номер эксперимента	Режим			Зольность, %
	Температура, °С	Длительность выдержки, мин	Длительность выхода на режим, мин	
25	2800...2830	15	88	0,05
26	2800...2850	23	88	0,04

Следует заметить, что эксперименты по рафинированию мы проводили с порошком, загрязненным температуростойкими примесями, входящими в состав асбеста; при использовании других порошковых материалов эффективность процессов рафинирования может быть выше. Так в табл. 6 приведены данные по вакуумно-термическому рафинированию порошка графита ЭГ-0, собранного при проточке блока графита и порошка природного графита марки «П». Зольность исходных порошков для ЭГ-0 и «П» составляла соответственно 0,16 и 15%.

Таблица 6

Зольность материалов после вакуумно-термической обработки порошков ЭГ-0 и природного графита марки «П»

Материал	Масса порошка, г	Масса золы, г	Зольность, %
Порошок графита (ЭГ-0) после рафинации при 2870 °С	37,87	-(<0,001)	<2·10 ⁻³
Порошок природного графита «П» после рафинации	33,00	-(<0,001)	<3·10 ⁻³

В обоих случаях после вакуумно-термической обработки при 2800 °С были получены материалы с зольностью на уровне $10^{-3}\%$, что свидетельствует о применимости методики для удаления большинства примесей (см. табл. 6).

На рис. 7 показаны результаты исследования влияния температуры на чистоту (зольность) материалов при вакуумно-термической рафинации в сравнении с традиционными (вакуумно-термической и хлортермической обработками).

С использованием разработанной методики были получены наполнители с чистотой $(2...3) \cdot 10^{-3}\%$, которые позволяют изготавливать углеродные композиты с зольностью $\geq 1 \cdot 10^{-3}\%$, что соответствует классу ОСЧ-7-3.

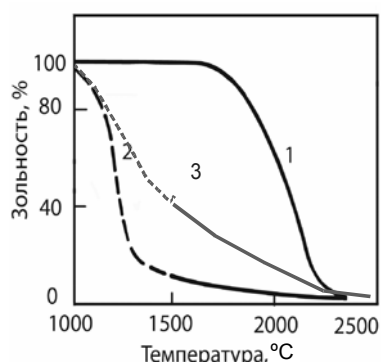


Рис. 7. Эффективность различных методов рафинации углеродных материалов:
1 – термическая; 2 – хлортермическая;
3 – вакуумно-термическая обработки

ВЫВОДЫ

Разработаны методика и оборудование для высокотемпературного вакуумно-термического рафинирования материалов при температурах до 3000 °С. Проведенные эксперименты показали, что эффек-

тивное рафинирование материалов происходит при температуре 2600 °С и длительности процесса 30...60 мин. Дальнейшее увеличение длительности процесса рафинирования и температуры до 2800...2900 °С не приводит к заметному повышению чистоты материала, при этом заметно снижается ресурс технологической оснастки.

Показана эффективность приведенной методики для рафинирования порошков природных и промышлененных графитов. На этих материалах была получена чистота на уровне $10^{-3}\%$, при начальной зольности – на уровне 0,16...15%. Показана также эффективность методики для рафинирования материалов, загрязненных высокотемпературными примесями и входящих в состав асбеста. На таких материалах получена чистота на уровне $10^{-2}\%$.

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. А.Н. Вяткин, А.Н. Деев, В.Н. Нагорный и др. // *Ядерный графит*. М.: «Атомиздат», 1967.
2. *Nuclear Graphite* / ed. R.E. Nightingale. Academic Press, New York-London, 1962, p. 22-53.
3. В.С. Островский, В.И. Виргильев, В.И. Костиков и др. *Искусственный графит*. М.: «Металлургия», 1986, 261 с.
4. Р.Б. Котельников, С.Н. Башлыков, З.Г. Голиакиборов и др. *Особо тугоплавкие элементы и соединения*: Справочник. М.: «Металлургия», 1969, 212 с.
5. С.В. Дэшман // *Научные основы вакуумной техники*. М.: «Мир», 1964, 280 с.
6. В.А. Гурин, В.Ф. Зеленский. Газофазные методы получения углеродных и углерод-углеродных материалов // *ВАНТ. Серия «Физика радиационных повреждений и радиационное материаловедение»*. 1999, №4(76), с. 13-31.

Статья поступила в редакцию 19.06.2013 г.

ВУГЛЕЦЕВІ КОМПОЗИЦІЙНІ МАТЕРІАЛИ ПІДВИЩЕНОЇ ЧИСТОТИ

І.В. Гурін, В.А. Гурін, Ю.А. Грібанов, Я.В. Кравцов, А.Н. Буколов, В.В. Гуйда, В.В. Колосенко

Розроблено методику та устаткування для високотемпературного вакуумно-термічного рафінування матеріалів при температурах до 3000 °С. Показано ефективність наведеної методики для рафінування порошків природних і промислових графітів.

HIGH PURITY CARBON COMPOSITE

I.V. Gurin, V.A. Gurin, Yu.A. Gribanov, Ya.V. Kravtsov, A.N. Bukolov, V.V. Guyda, V.V. Kolosenko

The technique and equipment for high-vacuum thermal refining of materials at temperatures up 3000 °С. The effectiveness of the methodology here for refining powders of natural and industrial graphites.