

УДК 661.22.012.46

И.Л. Синани

I.L. Sinani

Пермский национальный исследовательский политехнический университет
Perm National Research Polytechnic University

В.М. Бушуев

V.M. Bushuyev

Уральский научно-исследовательский институт композиционных материалов, г. Пермь
Ural Scientific Research Institute of Composite Materials, Perm

**ФОРМИРОВАНИЕ ГЕРМЕТИЗИРУЮЩЕГО
ПИРОУГЛЕРОДНОГО ПОКРЫТИЯ НА НЕСУЩЕЙ ОСНОВЕ
ИЗ УГЛЕРОДНОГО КОМПОЗИЦИОННОГО МАТЕРИАЛА**

**THE FORMATION OF CAPSULE PYROCARBON COATING
ON THE SUPPORTING BACKING FROM THE CARBON –
BASE COMPOSITE MATERIAL**

На основе кинетического закона роста пироуглеродного покрытия при изотермическом пиролизе метана определены температурно-временные параметры процесса роста пироуглеродного покрытия на несущей основе из углеродного материала. Предложен механизм формирования столбчатой структуры в процессе роста пироуглеродного покрытия.

Ключевые слова: пироуглеродное покрытие, несущая основа, коррозионностойкие материалы, плотность, столбчатая структура, эффект фракционирования, скорость роста.

The article presents the temperature – time features of growth process of pyrocarbon coating on the supporting backing from the carbon – base composite material defined on the basis of the kinetic law of pyrocarbon coating growth by isothermic methane pyrolysis. It also describes the mechanism of columnar structure formation during the pyrocarbon coating growth.

Keywords: pyrocarbon coating, supporting backing, corrosion – resistance materials, density, columnar structure, fractionation effect, growth seed.

Широкие перспективы в химическом аппаратостроении, химической металлургии, а также в ряде смежных отраслей промышленности открывает использование композитов на основе углерод-углеродных материалов (УУКМ), разработка которых началась в 90-е гг. прошлого столетия.

Композиционные материалы с углеродной матрицей, армированной углеродными волокнами, занимают особое место среди современных конструкционных материалов. Они появились как альтернативный вариант композиционным материалам с полимерной матрицей, обладающим низкой теплоустойчивостью. УУКМ являются коррозионностойкими во всех без исключения агрессивных средах, в которых коррозионностоек графит, так как они относятся к одному типу материалов, а именно к углеграфитовым [1, 2].

УУКМ обладают существенно большей механической прочностью, чем графиты и керамика, в том числе к ударным нагрузкам, что также подтверждено нашими исследованиями [3]. Они имеют самую высокую удельную прочность среди всех известных материалов.

Основным недостатком УУКМ является то, что они так же, как графиты, проницаемы для жидкостей и газов, что обусловлено технологией их изготовления. По этой причине углеграфитовые материалы, а также графиты и углеродные композиционные материалы используются в химической и других отраслях промышленности весьма ограниченно, так как в аппаратах химических и металлургических производств требуется непроницаемость материала.

Настоящая работа ставит целью разработку герметизирующего пироуглеродного покрытия на поверхности несущей основы из углеродного композиционного материала. Пироуглеродные покрытия являются совершенно непроницаемыми как для жидкостей, так и для газов, в том числе для гелия, и должны надежно предохранять углеродную конструкцию от высокотемпературного, коррозионного воздействия металлических расплавов и химических сред [1, 2, 4].

Перекрытие поверхностных пор на несущей основе из ткани «УРАЛ ТМ-4», насыщенной пироуглеродом, осуществлялось с помощью шликерной композиции с графитовым мелкодисперсным наполнителем [5]. После окончания процесса уплотнения шликерной композиции пироуглеродом до плотности $1,5\text{--}1,7\text{ г/см}^3$ на поверхности шликерного подслоя формировалось пироуглеродное покрытие без прерывания хода технологического процесса.

Выбор температуры осаждения пироуглеродного покрытия должен основываться на получении компактного пироуглеродного покрытия с плотностью, близкой к теоретической. Температуры осаждения более $1000\text{ }^\circ\text{C}$, при которых можно ожидать высокие скорости осаждения и, следовательно, сокращение цикла технологического процесса, могут привести к развитию гомогенной реакции в объеме, образованию сажи и вторичных углеводородов [6]. Все это может привести к нарушению компактности пироуглеродного покрытия, уменьшению его плотности и, в итоге, к нарушению герметичности конструкции [7].

Для формирования пироуглеродного покрытия нами выбран интервал температур 970–990 °С, при общем давлении в системе 2,7 КПа, что должно обеспечить качество и экономичность процесса.

Скорость осаждения пироуглеродного покрытия может быть с большой достоверностью спрогнозирована с помощью кинетического закона роста пироуглерода, подробный вывод которого приведен нами в работе [8]:

$$V_{S,n/y} = \frac{1,6 \cdot 10^4 \cdot \exp\left(-\frac{99,25}{RT}\right) P_{\text{CH}_4}}{1 + 7,98 \cdot 10^{-11} \cdot \exp\left(\frac{246,12}{RT}\right) P_{\text{CH}_4} + 5,37 \cdot 10^{-4} \cdot \exp\left(\frac{85,3}{RT}\right) P_{\text{H}_2}^{\frac{1}{2}}}, \frac{\text{мкм}}{\text{ч}},$$

где P_{CH_4} , P_{H_2} – парциальные давления метана и водорода, кПа; R – газовая постоянная, $R = 8,3 \cdot 10^{-3}$ кДж/(моль·К); T – температура, К.

Сравнение расчетных и многочисленных экспериментальных данных показало, что различие между расчетными и экспериментальными данными практически отсутствует ($\pm 5\%$) и на шликерном подслое образуются компактные пироуглеродные осадки.

Микроструктура пироуглеродного покрытия (рисунок) включает в себя три стадии роста: 1) зарождение и рост случайно ориентированных кристаллитов; 2) стабильный кооперативный рост столбчатых зерен с преимущественной ориентацией, перпендикулярной подложке; 3) неустойчивый, самостоятельный рост отдельных кристаллитов или их группы.

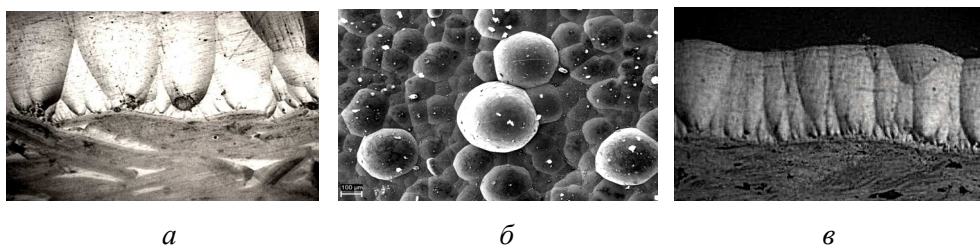


Рис. Формирование пироуглеродного покрытия на шликерном подслое: *a* – начальный рост, $\times 1020$; *б* – морфология роста, $\times 2000$ (растровая микроскопия); *в* – установившийся рост, $\times 510$

Стадия зарождения вызывает однородное и быстрое образование мелких зародышей на поверхности поликристаллической подложки (рисунок, *a*). Дальнейший рост кристаллов подчиняется правилу геометрического отбора кристаллитов: кристаллиты растут медленнее всего в направлении, перпендикулярном к их граням, и с максимальной скоростью в направлении их вершин. Зерна с другими ориентациями уменьшаются в поперечном сечении

и быстро исчезают после того, как их направление роста наталкивается на соседние быстрорастущие кристаллиты. Зарождение новых кристаллов на поверхности растущих зерен встречается редко, поверхность остается макроскопически параллельна подложке, и общая граница между столбами располагается почти вертикально.

Известен механизм самосогласованного совместного столбчатого роста с границами, перпендикулярными подложке [9]. Согласно этому механизму зарождение ступеней роста должно происходить с большей скоростью на межзеренной границе, где количество дефектов решетки значительно больше, чем в теле зерна. Ступени роста образуются на общей границе и распространяются в равной степени по примыкающим граням. Однако, как показали наши исследования морфологии поликристаллической поверхности пироуглерода, она характеризуется крупными сфероидальными формами роста (рисунк, б) с выпуклыми вершинами зерен, которые указывают на то, что зарождение ступеней роста с большей скоростью происходит в центре зерна. В результате формируется пироуглеродное покрытие, обладающее столбчатой структурой высокой плотности, определенной текстуры (рисунк, в).

Переход к третьей стадии роста, если она есть, характеризуется появлением пор по границам зерен. Рост дендритов можно также отнести к третьей стадии роста. Третья стадия в нашем случае реализуется достаточно редко.

Проведенные нами рентгеноструктурные исследования пироуглерода (на аппарате ДРОН-3, медное излучение) в тканепрошивном каркасе, шликерном подслое и слоях пироуглеродного покрытия не обнаружили других форм углерода, кроме графита. По-видимому, для достижения эффекта фракционирования других форм углерода, таких как алмаз [10], карбины, чаоит [11, 12], кубический графит [13], необходимы большие содержания в газовой смеси водорода, который оказывает доминирующее влияние на образование различных форм углерода [14]. В нашем случае большое содержание водорода в газовой смеси оказывает отрицательное влияние на кинетику процесса и на насыщение пироуглеродом пористой среды, поэтому его содержание часто ограничивалось 10–15 %.

Сделаем следующие выводы:

1. Установлены температурно-временные параметры формирования герметизирующего пироуглеродного покрытия на несущей углеродной основе из ткани «УРАЛТМ-4» через шликерный подслоя.

2. Показано, что образовавшиеся кристаллиты пироуглеродного покрытия растут с максимальной скоростью в направлении их вершин, что формирует столбчатую структуру с плотностью, близкой к теоретической.

Список литературы

1. Разработка и перспективы применения углеродных композиционных материалов в технологической оснастке, применяемой при проведении высокотемпературных процессов / В.М. Бушуев, П.Г. Удинцев, В.Ю. Чунаев, А.Н. Ершова // *Электрохимия*. – 2003. – № 12. – С. 120–127.
2. Перспективы применения углеродных композиционных материалов в химическом аппаратостроении / В.М. Бушуев, П.Г. Удинцев, В.Ю. Чунаев, А.Н. Ершова // *Химическая промышленность*. – 2003. – Т. 80, № 3. – С. 38–45.
3. Синани И.Л., Бушуев В.М., Мусин Р.К. Закономерности пироуплотнения тканепрошивных углеродных каркасов в термоградиентном режиме для изготовления герметичных конструкций // *Научно-технический вестник Поволжья*. – Казань, 2012. – № 1. – С. 125–131.
4. Колесников С.А. Нагреватели электровакуумных печей из углерод-углеродных композиционных материалов // *Конверсия в машиностроении: сб.* – М., 1993. – № 3. – С. 69–73.
5. Синани И.Л., Бушуев В.М., Лямин Я.В. Кинетика объемного насыщения пироуглеродом пористой углеродной среды // *Научно-технический вестник Поволжья*. – Казань, 2012. – № 1. – С. 121–124.
6. Буланов И.М., Воробей В.В. Технология ракетных и аэрокосмических конструкций из композиционных материалов: учебник для вузов. – М.: Изд-во МГТУ им. Баумана, 1998. – 516 с.
7. Пат. РФ 2186726 кл. СО1В31/00 от 26.11.2001. Способ герметизации изделий из углеграфитовых материалов / В.М. Бушуев и др.
8. Синани И.Л., Бушуев В.М. Кинетика кристаллизации пироуглерода при пиролизе метана // *Коррозия, материалы, защита*. – 2012. – № 2. – С. 28–32.
9. Holman W.R., Huegel F.J. // *Ibid.* – 1967. – Vol. 8. – P. 127–148.
10. Федосеев Д.В., Дерягин В.В., Варнин В.П. [и др.] // *ДАН СССР*. – 1976. – № 228. – С. 371.
11. Касаточкин В.И., Коршак В.В., Кудрявцев К.П. [и др.] // *ДАН СССР*. – 1974. – № 214. – С. 587.
12. Касаточкин В.И., Штеренберг Л.Е., Казаков М.К. [и др.] // *ДАН СССР*. – 1973. – № 209. – С. 388.
13. Aust R.B., Drickamer H.G. // *Science*. 1963, Vol. 140, P. 817.
14. Федосеев Д.В., Галимов Э.М. [и др.] // *ДАН СССР*. – 1971. – № 201. – С. 1149.

Получено 3.09.2012

Синани Игорь Лазаревич – доктор технических наук, профессор, Пермский национальный исследовательский политехнический университет (614990, г. Пермь, Комсомольский пр., 29, e-mail: sinani.pstu@yandex.ru).

Бушув Вячеслав Максимович – кандидат технических наук, главный специалист, Уральский научно-исследовательский институт композиционных материалов (614014, г. Пермь, ул. Новозвягинская, д. 57, e-mail: uniikm@yandex.ru).

Sinani Igor Lasarewisch – Doctor of Technical of Sciences, Professor, Perm National Research Polytechnic University (614990, Perm, Komsomolsky av., 29, e-mail: sinani.pstu@yandex.ru).

Bushuyev Vyacheslav Maximovisch – Candidate of Technical Sciences, Chief Specialist, Ural Scientific Research Institute of Composite Materials (614014, Perm, Novozvyaginskaya st., 57, e-mail: uniikm@yandex.ru).