

**РАЗРАБОТКА МНОГОСЛОЙНЫХ ПОРИСТЫХ УГЛЕРОД-УГЛЕРОДНЫХ КОМПОЗИТОВ ДЛЯ ТЕПЛОИЗОЛЯЦИИ НА ОСНОВЕ НЕТКАНЫХ МАТЕРИАЛОВ**

**DEVELOPMENT OF MULTILAYER POROUS CARBON-CARBON COMPOSITE FOR THERMAL INSULATION BASED ON NONWOVEN MATERIALS**

Я.О. Перминов<sup>1</sup>, А.А. Лысенко<sup>1</sup>, О.В. Асташкина<sup>1</sup>, Е.С. Свешникова<sup>2</sup>  
Y.O. Perminov<sup>1</sup>, A.A. Lysenko<sup>1</sup>, O.V. Astashkina<sup>1</sup>, E.S. Sveshnikova<sup>2</sup>

<sup>1</sup> Санкт-Петербургский государственный университет промышленных технологий и дизайна,  
<sup>2</sup> Энгельсский технологический институт (филиал) ФГБОУ имени Гагарина Ю.А.

<sup>1</sup> Saint Petersburg State University of Industrial Technologies and Design (Saint Petersburg),

<sup>2</sup> Engels technological Institute (branch) Federal state budget educational institution of higher education Saratov state technical University named after Y. A. Gagarin (Engels)

E-mail: thvikm@yandex.ru, elena-sveshnikova@yandex.ru

**В статье рассмотрены некоторые аспекты разработки углеродной теплоизоляции для высокотемпературных печей, функционирующих в инертной среде. Показаны основные критерии выбора наполнителя и матрицы, технологические особенности производства, а также некоторые факты внедрения.**

**Ключевые слова:** углерод-углеродные композиты; теплоизоляция; нетканые материалы.

**The article considers some aspects of the development of the carbon heat insulation for high temperature furnaces operating in an inert environment. Shown the main criteria for selection of filler and matrix, the technological peculiar of production, as well as some facts of the implementation.**

**Key words:** carbon-carbon composites; thermal insulation fabrics; non-woven.

Как известно [1-5], некоторые промышленные процессы протекают при высоких температурах (1000-3500 °С). К ним можно отнести переплавку и спекание тугоплавких металлов (W, Ti, Ta), получение углеродных материалов, закалка сплавов. Для проведения таких процессов используются специальные высокотемпературные печи, работающие в среде инертных газов или в вакууме. Важнейшими элементами таких установок являются нагревательные элементы и теплоизоляция. Разработка новых видов теплоизоляции важная и актуальная задача, так как эффективность теплоизоляции влияет на многие немаловажные характеристики: вес оборудования, равномерность прогрева, энергосбережение, возможность использовать более высокотемпературные процессы. Кроме того, толщина теплоизоляции сильно влияет на скорость нагрева и остывания печи.

Основные критерии, по которым оценивается перспективность материала для высокотемпературной теплоизоляции: температура эксплуатации, коэффициент теплопроводности; газовыделение; скорость испарения; удельное электросопротивление; взаимодействие в контакте с материалами нагревателей и токоподводов, а также технологические параметры - формоустойчивость во всем диапазоне рабочих температур (исключение "слеживаемости", "сминаемости"), коэффициент линейного термического расширения (при низких значениях позволяет избежать трещинообразования).

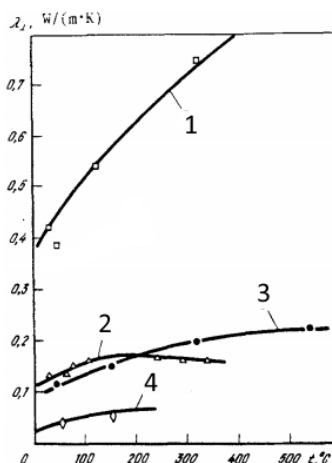
В ходе аналитического обзора [6,7,8,9], было выяснено, что круг материалов, способных выдержать нагрев до 1500-3000 °С весьма невелик. Можно выделить три группы материалов:

1) Тугоплавкие металлы и сплавы (W, Ti, Ta, Mo). Обладают высоким показателем теплопроводности (45-157 Вт/м\*К), кроме того при высоких температурах снижаются их прочностные характеристики, также возможны деформации при циклах нагрева охлаждения (металл "ведет"). Нашли свою сферу применения в экранной теплоизоляции, работающей по принципу рукав в рукаве, за счет затрат энергии на переизлучение в инфракрасном диапазоне. Преимущества -быстрый нагрев и охлаждение.

2) Тугоплавкие неорганические соединения (бориды и нитриды WB, BN, TiN; оксиды MgO, CaO, ZrO<sub>2</sub>; карбиды WC, Mo<sub>2</sub>C, SiC) и их смеси. Коэффициент теплопроводности 0,1-40 Вт/м\*К. Основными недостатками данных материалов является высокий коэффициент термического расширения, что приводит к образованию трещин и постепенному разрушению данных материалов при циклах нагрева и охлаждения. Из преимуществ можно отметить химическую инертность, что позволяет использовать их в кислородсодержащих средах вплоть до 1500 °С.

3) Углеродная группа (графит, углеродные волокна). Коэффициент теплопроводности этой группы материалов разнится от 0,05 до 400 Вт/м\*К, в зависимости от типа прекурсора, аморфно-кристаллического соотношения, конечной температуры термообработки (КТТО), плотности и пористости. Из преимуществ в данной группе можно привести низкий коэффициент линейного термического расширения ( $-0,7 -0,1 * 10^{-6} * K^{-1}$ ), постоянство прочностных характеристик во всем диапазоне температур эксплуатации, высокая максимальная температура процессов ( $T_{\text{сублим}} = 3500 \text{ } ^\circ\text{C}$ ). Недостатком является низкая химическая стабильность при высоких температурах, что не позволяет проводить процессы в средах окислителей.

Наиболее перспективной по соответствию всем критериям для композитов теплозащитной направленности была выбрана углеродная группа, а именно углерод-углеродные композиционные материалы (УУКМ). На рисунке 1 представлены коэффициенты теплопроводности углеродных волокон (УВ), полученных из различных полимерных прекурсоров.



1 - углеродное волокно VMN34 (полиакрилонитрилл), 2- Эвлон (гидратцеллюлоза), 3- Углен (гидратцеллюлоза), 4 – углеродное волокно на основе изотропного пека.

Рисунок 1 - Теплопроводность углеродных волокон из различных прекурсоров в поперечном направлении [10]

Представленные зависимости (рисунок 1) показывают близость значений теплопроводности углеродных волокон на основе гидратцеллюлозы (ГЦ) и изотропного пека, однако на территории союзного государства промышленно выпускаются только углеродные волокна на основе ГЦ, что и явилось определяющим критерием выбора углеродного наполнителя для разрабатываемых нами УУКМ. Очевидно, что УВ на основе полиакрилонитрила (ПАН) плохо подходят для теплоизоляции. В случае с углеродными волокнами на основе ПАН происходит образование кристаллических структур углерода, а

для УВ на основе ГЦ идет преобладание аморфных форм углерода, которые значительно хуже проводят тепло. В качестве прекурсора углеродной матрицы (УМ) были выбраны фенольные смолы, так как углеродные материалы на их основе также имеют низкие показатели теплопроводности. Кроме того, фенольные смолы дешевы и карбонизируются с большим выходом углеродного остатка (63%).

#### Материалы и методики.

В таблицах 1 и 2 перечислены материалы и методики использованные в работе.

Таблица 1

Материалы и реактивы использованные в работе

Наимен. сырья, материалов	Нор. док.	Наименование показателей, обязательных для проверки	Техн. показатели
1 Углеродный нетканый материал (УНМ) разработанный в процессе совместных НИОКР с ОАО «Светлогорск-Химволокно»	ТУ ВУ 400031 289.104	1 Поверхностная плотность, г/м <sup>2</sup>	650±90
		2 Ширина, см	55±5
		3 Разрывная нагрузка в продольном направлении, Н, не менее	20
		4 Массовая доля золы, %, не более	1,5
		5 Удельное поверхностное электрическое сопротивление, Ом, не более	1000
		6 Объемная плотность, г/дм <sup>3</sup>	90-120
		7 Толщина, мм	2,0 – 10,0
2 Ткани углеродные технические (УТ) производства ОАО «Светлогорск-Химволокно»	ТУ ВУ 400031 289.162	1 Разрывная нагрузка, Н, не менее - по основе - по утку	2000 550
		2 Поверхностная плотность, г/м <sup>2</sup>	1150±150
		3 Массовая доля золы, %, не более	0,5
		4 Ширина, см	65±5
		5 Удельное поверхностное электрическое сопротивление, Ом, не более	0,3
		6 Толщина, мм	1 – 2
3 Смолы феноло-формальдегидные	ГОСТ 18694	По паспорту поставщика	По паспорту

Таблица 2

Методики испытаний образцов

Контролируемый показатель, единицы измерения	Методы испытания и средства контроля
1 Объемная плотность, г/см <sup>3</sup>	ГОСТ 15902.2, Электронные весы
2 Пористость, %	ГОСТ 2409-95, Весы для гидростатического взвешивания
3 Огнестойкость	UL-94НВ, Стенд огнеиспытаний
4 Теплопроводность, Вт/м*К	ГОСТ 7076-99, на приборе ИТП-МГ4
5 Прочность на сжатие при 10% деформации, МПа	ГОСТ 17177-94, твердомер П.В. Мелентьева

#### Экспериментальная часть.

Исследования и внедрение в производство выполнены в рамках контракта на проведение научно-исследовательских и опытно-конструкторских работ (НИОКР) по теме

«Разработка технологий и оборудования для производства на гидратцеллюлозной основе углеродных нетканых и углерод-углеродных композиционных материалов многофункционального назначения», научно-технической программы Союзного государства «Разработка инновационных технологий и техники для производства конкурентоспособных композиционных материалов, матриц и армирующих элементов на 2012-2016 годы», шифр «Компомат», утвержденной постановлением Совета Министров Союзного государства от 12 декабря 2012 г. № 46.

На рисунке 2 представлена блок схема получения слоистых УУКМ.

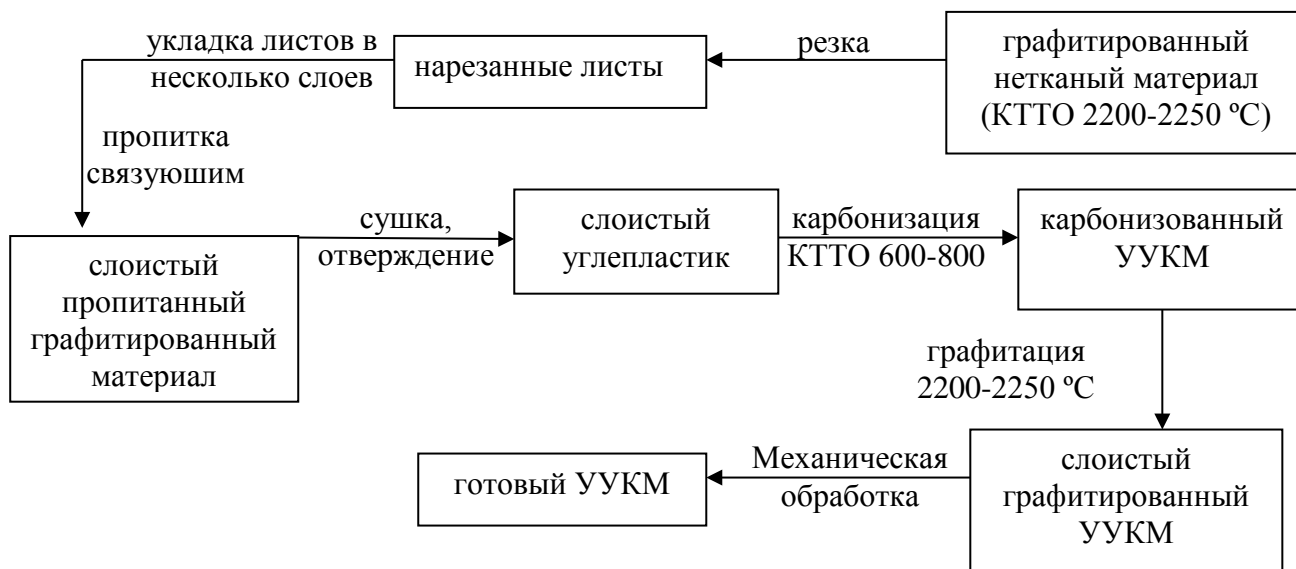
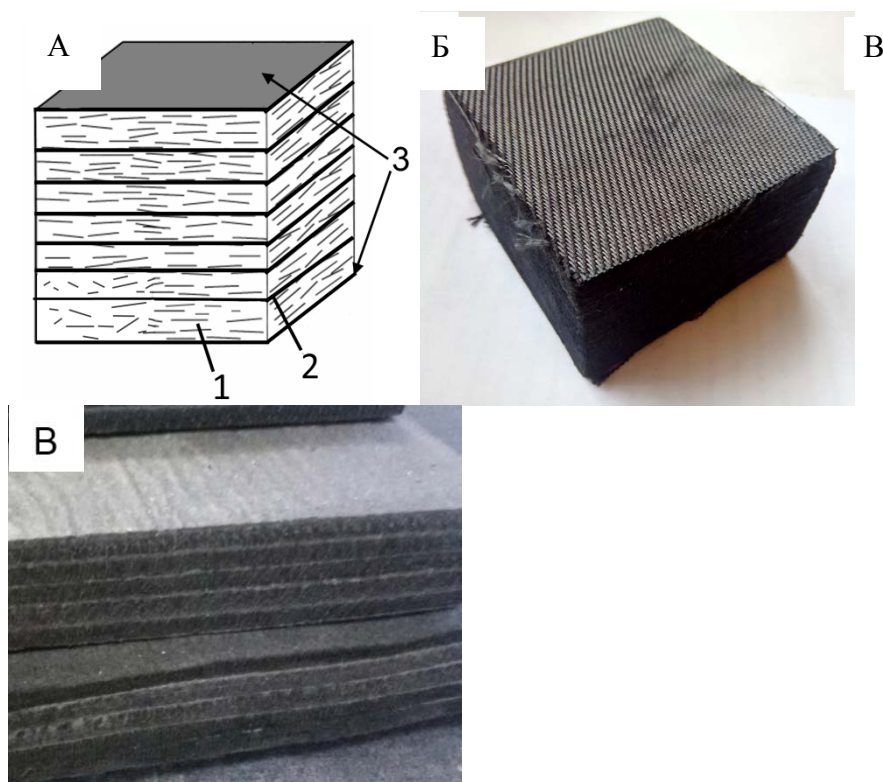


Рис 2. Упрощенная блок схема получения УУКМ.

Показанная схема очень удобна в технологическом плане, поскольку по данной схеме возможно получать УУКМ любых необходимых размеров. На рисунке 3 показана структура полученных образцов и внешний вид.



1 - нетканый материал 2 - межслойная углеродная матрица, 3 –покровной защитный слой на основе ткани

Рис 3. Структура (А) и внешний вид (Б, В) образцов.

В процессе выполнения НИОКР были получены 2 типа материалов (УУКМ тип А, УУКМ тип Б), отличающиеся методикой получения. В производстве композитов группы А отсутствует этап пропитки связующим, углеродная матрица образуется только в межслоевом пространстве. В композитах типа Б УМ распределена равномерно во всем объеме. Наличие в композитах покровных защитных слоев, представляющих высокоплотный УУКМ основе ткани снижает конвективную составляющую теплопереноса из-за низкой воздухопроводности, а также повышает прочность на изгиб. Углеродная матрица образуется только в межслоевом пространстве. В таблице 4 показаны основные свойства композиционных материалов типов А и Б.

Таблица 4

Некоторые свойства полученных образцов.

Тип материала	Плотность, кг/м <sup>3</sup>	Пористость, %	Огнестойкость	Электросопротивление, Ом*см
УУКМ тип А	90±2	95±1	не горюч	500±25
УУКМ тип Б	98-176±2	81-94±1	не горюч	53-450±25

Как видно из таблицы 4, введение углеродной матрицы в структуру образцов увеличивает их плотность, пористость же при содержании УМ в 45-50% от массы образца снижается всего на 12% и составляет ≈81%. Для оценки влияния углеродной матрицы на эффективность теплоизоляции и физико-механические свойства были построены зависимости коэффициента теплопроводности (рисунок 4) и прочности на сжатие при 10% деформации (рисунок 5) от содержания УМ.

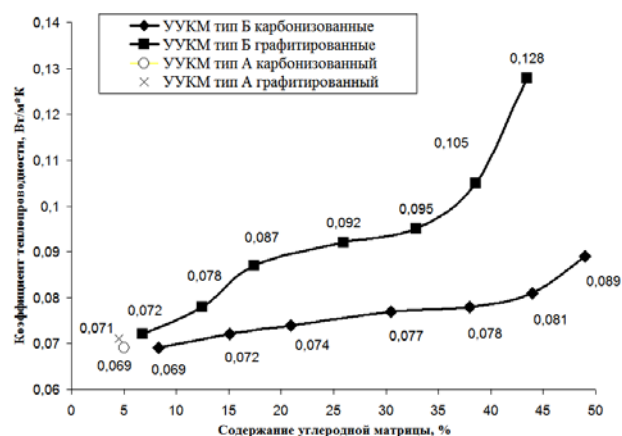


Рис. 4. Влияние содержания углеродной матрицы на коэффициент теплопроводности.

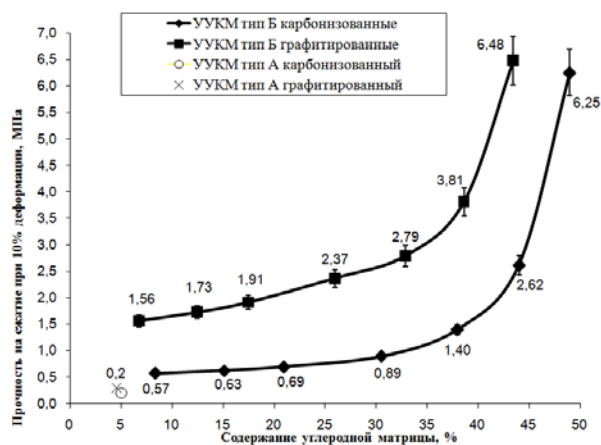


Рис 5. Влияние содержания углеродной матрицы на прочность на сжатие при 10 % деформации.

Зависимости, приведенные на рисунках 4 и 5, показывают, что для УУКМ типа А с содержанием углеродной матрицы в межслоевых пространствах в 4-5% значения данных свойств не сильно различаются в зависимости от температуры конечной обработки (карбонизованный или графитированный). Эти композиты обладают низким показателем коэффициента теплопроводности (0,069-0,071), но и прочность на сжатие при 10% деформации мала - порядка 0,2 МПа. Для образцов типа Б с УМ в объеме нетканого материала наблюдаются следующая закономерность : с увеличением содержания углеродной матрицы увеличивается как показатель теплопроводности (с 0,069 до 1,21), так и прочностные характеристики - при 10% содержании углеродной матрицы усилие увеличивается до 0,57 МПа, что в 2 раза больше по сравнению с УУКМ типа А. При содержании УМ в 47% достигает  $\approx 6$  МПа. При графитации прочность на сжатие при 10% деформации вырастает примерно в 3 раза (с 1,5 МПа), что говорит о увеличении жесткости углеродной матрицы. Теплопроводность вырастает менее значительно - на 8 - 20 %, однако с ростом содержания УМ закономерность становится экспоненциальной. Это свидетельствует об активном участии матрицы в передаче тепла, что нежелательно. Таким образом можно сделать вывод о том, что УУКМ типа А можно использовать в качестве высокоэффективной теплоизоляции там, где элементы теплоизоляции не нагружаются, а УУКМ типа Б можно использовать в качестве теплоизолирующих элементов конструкций, несущих статичную нагрузку.

#### Внедрение в производство.

Результаты НИОКР внедрены на предприятии ОАО «Светлогорск-Химволокно» г.Светлогорск, Республика Беларусь, что подтверждено актом внедрения №616-393 от 15.12.16, согласованным с Минпромторгом РФ. Создан опытный участок, включающий в себя

линию нарезки, пропитки, сушки, прессования и карбонизации и графитации. Разработаны и введены в строй печи карбонизации периодического с рабочим пространством 1500\*1500\*400 мм и 3000\*2000\*2000мм, проведена модернизация промышленного прессы, линии по получению гидратцеллюлозных нетканых материалов, разработан и модернизирован пропиточный агрегат. На разработанном и модернизированном оборудовании опытного участка начато производство УУКМ теплоизоляционного назначения.

В результате НИОКР разработаны и переданы в производство следующие технологии: технология получения нетканых материалов из гидратцеллюлозных волокон, технология получения углеродных нетканых материалов, а также технологии получения углерод-углеродных композиционных материалов для тепло-, термо- и огнезащиты.

В ходе проведенных исследований и технологических отработок совместно с сотрудниками ОАО «Светлогорск-Химволокно» разработаны следующие регламенты по выпуску теплоизоляции на основе УУКМ: опытно-промышленный технологический регламент «Производство материалов нетканых из гидратцеллюлозных волокон», опытно-промышленный технологический регламент «Производство углерод-углеродных композиционных материалов многофункционального назначения». Также были разработаны технические условия ВУ 400031289.075-2016 «Углерод-углеродный композиционный материал для тепло-, термо- и огнезащиты». Результаты работы и мировой уровень новизны защищены 4 патентами на изобретения.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Зеликман А.Н., Коршунов Б.Г. *Металлургия редких металлов*. М.: *Металлургия*, 1991. 432 с
2. Morgan P. *Carbon fibers and their composites* / Morgan P. Taylor & Fr. Group, LLC, 2005. –р 56.
3. Лахтин Ю.М. *Металловедение и термическая обработка металлов* / Ю.М.Лахтин –М. : *Металлургия*, 1976, с -55-75.
4. Погребисский М. Я. *Разработка способов и систем регулирования температуры электропечей сопротивления с улучшенными энергетическими показателями: Автореф. дис. на соиск. учен. степ. к.т. н.: Спец. 05.09.10 / Погребисский М. Я.; [Моск. энергет. ин-т (техн. ун-т)]. — М.:2001. — 20 с.: ил. 20 см;*
5. Мармер Э. Н. *Высокотемпературные вакуумные технологии и электропечи для термообработки и спекания/ Э.Н.Мармер // International Scientific Journal for Alternative Energy and Ecology № 2 (70) 2009, С. 36-49.*
6. Митяков Ф. Е. *Экономический анализ применения экранной теплоизоляции в вакуумных печах сопротивления //Вестник МЭИ. – 2011. – №. 4. – С. 80-84.*
7. Рубцов В. П., Митяков Ф. Е. *Модификация экранной теплоизоляции в высокотемпературных вакуумных печах сопротивления //Вестник МЭИ. – 2011. – №. 1. – С. 36-40.*
8. Конкин А. А. *Углеродные и другие жаростойкие волокнистые материалы //М.: Химия. – 1974. –С. 39-205.*
9. Островский В.С. *Искусственный графит. / Островский В.С., Виргильев Ю.С., Костиков В.И., Шипков Н.Н./М.: *Металлургия*. 1986. 272с.*
10. Bol'shakova N. V. et al. *Thermal conductivity of carbon-graphite fibers and fabrics //Refractories. – 1990. – Т. 31. – №. 9-10. – С. 524-527.*