

УДК 536.413: 549.21

Тепловое расширение искусственных графитов в интервале температур 293–1650 К^{*}

С.В. Станкус¹, О.С. Яцук¹, Е.И. Жмуриков², Л. Текчио³

¹Институт теплофизики им. С.С. Кутателадзе СО РАН, Новосибирск

²Институт ядерной физики им. Г.И. Будкера СО РАН, Новосибирск

³Национальный институт ядерной физики, Легнаро, Италия

E-mail: stankus@itp.nsc.ru

Представлены результаты исследования теплового расширения графитов марок МПГ-6 и AXF-5Q, а также углеродного композита на основе изотопа ¹³C в интервале температур 293–1650 К. Измерения проведены dilatометрическим методом на установке DIL-402C производства фирмы NETZSCH (Германия) с погрешностью $(1\div 4)\times 10^{-7} \text{ K}^{-1}$. Получены аппроксимационные зависимости среднего интегрального коэффициента линейного расширения от температуры, рассчитаны справочные таблицы. Показано, что коэффициент теплового расширения композита ¹³C существенно меньше, чем у МПГ-6 и AXF-5Q. Дано объяснение этого явления.

Ключевые слова: коэффициент теплового расширения, графит, твердое состояние, высокие температуры.

Введение

Искусственный графит и композитные материалы на его основе находят самое широкое применение в различных областях науки и техники, в частности, в ядерной технике и атомной энергетике. Теплофизические свойства промышленных графитов разных марок заметно отличаются друг от друга. Основной причиной этого являются различия в технологии получения искусственных графитов, которые зависят, в свою очередь, от природы и качества исходного сырья и ряда других факторов. Это приводит в конечном счете к различию в микроструктуре и свойствам производимого искусственного графита [1]. Невозможность прогнозировать свойства графитов с одной стороны и наличие необходимости в данных для тепловых расчетов с другой обуславливает необходимость проведения подробных экспериментальных исследований.

Тепловое расширение является одной из важнейших характеристик твердых тел. Наличие достоверных данных по температурной зависимости плотности особенно важно для конструкционных графитов, которые могут применяться при высоких температурах. Следует также иметь в виду, что данные по плотности

* Работа выполнена при финансовой поддержке Минобрнауки РФ (г/к № 16.518.11.7010).

используются при определении ряда других теплофизических характеристик, и, возможно, плотность может служить тем интегральным параметром, который будет характеризовать структуру графитов при обобщении результатов измерений.

Цель настоящей работы состояла в экспериментальном исследовании теплового расширения распространенных графитов марок МПГ-6 и АХФ-5Q, а также впервые синтезированного композита на основе изотопа углерода ^{13}C , который может быть использован в ядерной технике как базовый материал для нейтронной мишени [2].

Методика и экспериментальная техника

В большинстве экспериментов по исследованию теплового расширения твердых тел измеряется относительное удлинение образцов (ε) при нагреве или охлаждении от некоторой опорной температуры T_0 . Как правило, за T_0 принимается комнатная температура 293,15 К (20 °С):

$$\varepsilon(T) = (L - L_0) / L_0, \quad (1)$$

где T — температура в К, L — длина образца при температуре T , L_0 — при T_0 . Наличие зависимости $\varepsilon(T)$ позволяет рассчитать истинные (α , $\bar{\alpha}$), и интегральный средний (α_I или ИКЛР) температурные коэффициенты линейного расширения:

$$\alpha_I(T) = \varepsilon / T - T_0, \quad (2)$$

$$\bar{\alpha}(T) = \frac{1}{L_0} \left(\frac{\partial L}{\partial T} \right)_P = \left(\frac{\partial \varepsilon}{\partial T} \right)_P = \alpha_I + \left(\frac{\partial \alpha_I}{\partial T} \right)_P (T - T_0), \quad (3)$$

$$\alpha(T) = \frac{1}{L} \left(\frac{\partial L}{\partial T} \right)_P = \frac{1}{1 + \varepsilon} \left(\frac{\partial \varepsilon}{\partial T} \right)_P = \frac{\bar{\alpha}}{1 + \alpha_I (T - T_0)}. \quad (4)$$

Наиболее просто относительное удлинение связано со средним интегральным коэффициентом линейного расширения, что дает возможность анализировать первичные экспериментальные данные по температурной зависимости ИКЛР без предварительной аппроксимации результатов измерений. Использование α_I имеет также дополнительные преимущества. Относительное удлинение образцов изменяется в очень широких пределах. Так, для платины в интервале от 300 до 1500 К величина ε возрастает более чем в 200 раз. По этой причине при графическом представлении экспериментальных данных, полученных на разных образцах и на различных термических циклах, а также при сопоставлении с литературными данными все результаты сливаются в одну кривую. В том же температурном интервале ИКЛР платины изменяется менее чем на 20 %, что приводит к “расслоению” зависимостей $\alpha_I(T)$. Кроме того, использование α_I помогает выделить наиболее достоверные результаты измерений, особенно в области, близкой к T_0 . При небольших перегревах над опорной температурой резко возрастают погрешности определения относительного удлинения. Пересчет ε в ИКЛР выявляет нефизические изменения коэффициента теплового расширения, что является основой для критического анализа экспериментальных данных.

Тепловое расширение графитов исследовалось на dilatометре DIL-402C производства фирмы NETZSCH (Германия) с корундовыми держателем и толкателем в интервале температур 293–1650 К при нагреве печи со скоростью 2 К/мин. Чувствительность датчика составляла 0,125 нм. Измерения проводились каждые 3 с, что обеспечивало шаг по температуре 0,1 К и позволяло получить 13–14 тысяч

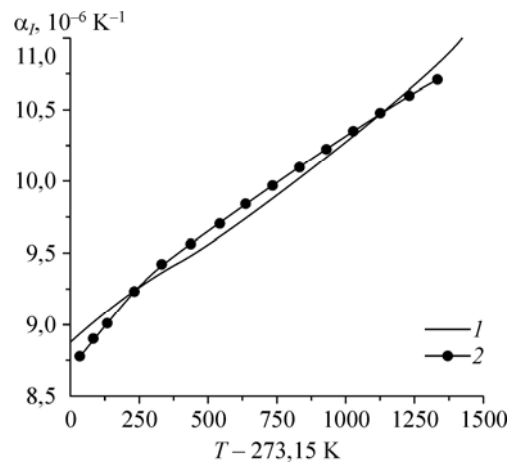
Рис. 1. Средний интегральный коэффициент линейного расширения платины. 1 — данные работы [3], 2 — результаты измерений настоящей работы.

экспериментальных точек за один нагрев. В качестве защитной атмосферы использовался аргон чистотой 99,998 об. %, дополнительно очищенный системой VI-GAScleaner (ИК СО РАН). Температура измерялась платина-платинородиевой термопарой (тип S), расположенной в непосредственной близости от образца. Образцы графитов имели форму прямоугольных параллелепипедов квадратного сечения (сторона около 6 мм) длиной 25 мм с плоскопараллельными шлифованными торцами или форму дисков диаметром 12,6 мм и толщиной 2,5–3 мм. Масса образцов измерялась на аналитических весах AND GH 300 с погрешностью менее 0,3 мг, диаметр — электронным штангенциркулем Kraftool с погрешностью 0,03 мм, толщина — электронным длинномером Tesa Digico 10, который поверялся по образцовым мерам непосредственно перед измерениями, с погрешностью порядка 2 мкм. Плотность образцов при комнатной температуре определялась путем прямых измерений геометрических размеров и массы. За опорную температуру принималась величина $T_0 = 293,15$ К.

На первом этапе нулевой ход дилатометра измерялся в условиях, идентичных условиям основных экспериментов, на стандартном образце спеченного корунда длиной 25 мм и диаметром 6 мм, который входил в комплект DIL-402С. Установка поверялась на трубчатых образцах платины Пл 99,93 длиной 25 мм и диаметром 6/4,8 мм в интервале температур 296÷1600 К. Сопоставление полученных результатов с рекомендациями Национального института стандартов и технологий [3] показало хорошее согласование во всем исследованном интервале температур (рис. 1), отклонение данных по ИКЛР не превышало 1 % или $1 \times 10^{-7} \text{ K}^{-1}$. В дальнейшем при определении нулевого хода дилатометра мы использовали платиновые образцы и табулированные в работе [3] значения относительного удлинения. Такая процедура была связана с тем, что теплопроводность платины близка к теплопроводности графитов, в то время как у корунда она имеет гораздо более низкое значение, а также из-за возможности изготовления платинового образца длиной 12,6 мм, который использовался для тарировки установки при исследовании графитов в виде диска. Оцениваемая погрешность определения ИКЛР для образцов длиной 25 мм при температурах выше 500 К составляет $(1 \div 2) \times 10^{-7} \text{ K}^{-1}$ и возрастает при приближении к комнатной температуре. Для образцов размером 12,5 мм погрешность в два раза выше.

Результаты и обсуждение

Исследовались графиты марок МПГ-6 и РОСО-графит AXF-5Q, а также впервые синтезированный углеродный композит на основе изотопа ^{13}C . Образцы МПГ-6 и РОСО-графита были изготовлены в виде параллелепипедов, а композит ^{13}C имел форму диска. Исследование структуры и электронного строения графитов показало [2], что поликристаллическая структура композита МПГ-6



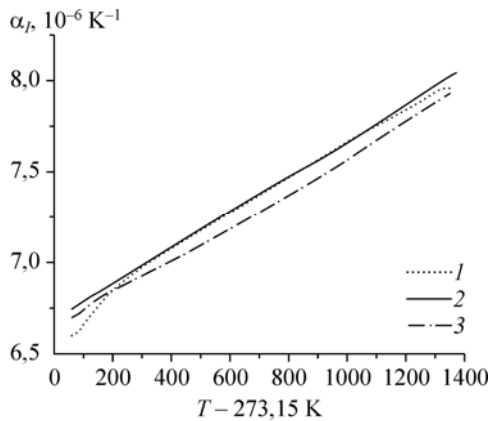


Рис. 2. Результаты измерений ИКЛР графита марки МПГ-6.

1 — первый нагрев образца № 1, 2 — второй нагрев образца № 1, 3 — второй нагрев образца № 2.

достаточно совершенна и сильно отличается от турбостратной, морфологически сложной структуры композита на основе изотопа углерода ^{13}C . Плотность образцов МПГ-6 и РОСО-графита при комнатной температуре составила в среднем величину 1780 кг/м^3 , а для композита на основе изотопа ^{13}C — 1240 кг/м^3 .

На рис. 2 приведены некоторые результаты измерений теплового расширения графита марки МПГ-6, которые отражают основные особенности проведенных экспериментов. Как и в большинстве dilatометрических опытов, первый нагрев образца заметно отличается от всех последующих, проводимых без разборки установки. Причина этого в микродвигах и снятии напряжений в системе “образец–держатель–толкатель”, поэтому первый нагрев для всех образцов не учитывался при обработке. Из рис. 2 также видно, что отличие данных, полученных на разных образцах ($\leq 1 \times 10^{-7} \text{ K}^{-1}$), существенно больше, чем в последовательных термических циклах. По-видимому, это проявление специфики графитовых материалов, на которую указывалось во введении, т. к. такое поведение не наблюдалось для платины. Для получения сглаженных значений ИКЛР графита марки МПГ-6 были взяты данные, полученные при втором нагреве первого образца. Данные аппроксимировались полиномом вида

$$\alpha_T(T) \times 10^6 = \sum_{i=0}^k A_i (T - 273,15)^i, \quad (5)$$

Таблица 1

Коэффициенты аппроксимационного уравнения (5)

Марка	A_0, K^{-1}	A_1, K^{-2}	A_2, K^{-3}	A_3, K^{-4}	A_4, K^{-5}
МПГ-6	6,685	$9,82 \times 10^{-4}$	0	0	0
РОСО AXF-5Q	6,950	$9,71 \times 10^{-4}$	0	0	0
^{13}C	2,789	$1,715 \times 10^{-3}$	$1,024 \times 10^{-6}$	$-1,527 \times 10^{-9}$	$4,05 \times 10^{-13}$

коэффициенты которого приведены в табл. 1. Среднеквадратичное отклонение результатов измерений для МПГ-6 от (5) составило $8 \times 10^{-9} \text{ K}^{-1}$.

Результаты измерений теплового расширения РОСО-графита показали, что в области температур ниже 650 K наблюдается немонотонное изменение температурной производной ИКЛР (рис. 3). Величина аномалии не превосходила оцениваемых

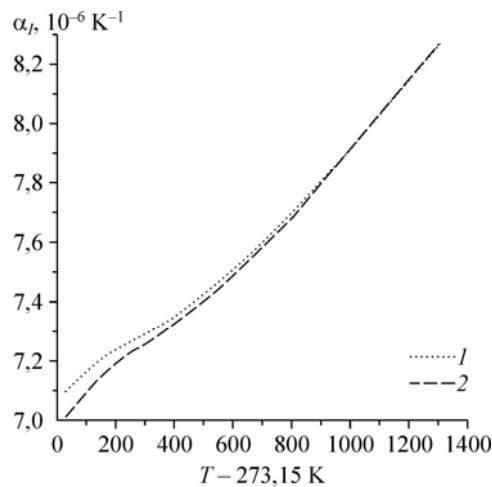


Рис. 3. Результаты измерений ИКЛР графита марки РОСО AXF-5Q.

Нагревы образцов: 1 — второй, 2 — третий.

Рис. 4. Результаты измерений ИКЛР углеродного композита на основе изотопа ^{13}C . Прерывистые линии — последовательные нагревы образцов, сплошная — рекомендуемое значение.

погрешностей измерений и уменьшалась с увеличением числа нагревов. Можно предположить, что она связана с остаточными внутренними напряжениями в образце, которые исчезали при отжиге. Для получения рекомендуемой зависимости были выбраны данные, полученные при третьем нагреве. Среднеквадратичное отклонение экспериментальных точек от аппроксимации (5) составило $4 \times 10^{-8} \text{ K}^{-1}$.

На рис. 4 представлены первичные экспериментальные данные по тепловому расширению углеродного композита на основе изотопа ^{13}C , полученные в четырех последовательных нагревах образца. Результаты измерений хорошо воспроизводились, за исключением данных для одного нагрева ниже 600 К, которые не учитывались при обработке. Среднеквадратичное отклонение остальных экспериментальных точек от аппроксимации (5) составило $2,2 \times 10^{-8} \text{ K}^{-1}$.

Сопоставление данных по тепловому расширению графитов приведено на рис. 5. Видно, что плотные поликристаллические графиты РОСО и МПГ-6 имеют близкие средние интегральные коэффициенты линейного расширения и практически совпадающие их температурные коэффициенты. Отличие ИКЛР графитов марок РОСО АХФ-5Q и МПГ-6 от справочных данных для РОСО АХМ-5Q [4] не превышает $1,9 \times 10^{-7} \text{ K}^{-1}$ и $4,6 \times 10^{-7} \text{ K}^{-1}$ соответственно. Температурная зависимость ИКЛР углеродного композита на основе изотопа ^{13}C имеет существенно нелинейный характер и на 45–65 % меньше абсолютные значения (табл. 2).

Низкое значение коэффициента теплового расширения ^{13}C не вызывает удивления, если учитывать различия в микроструктуре графитов. По данным просвечивающей электронной микроскопии размер области когерентного рассеяния в композитах на основе ^{13}C составляет величину порядка 10 нм, а по электрофизическим измерениям — 15 нм [5]. Поэтому средний размер микрокристаллитов ^{13}C может быть оценен величиной 10÷15 нм. Открытая пористость в поликристаллическом графите МПГ-6, измеренная методом ртутной порометрии, составляет около $9 \times 10^{-2} \text{ см}^3/\text{г}$, при среднем радиусе преобладающих пор порядка

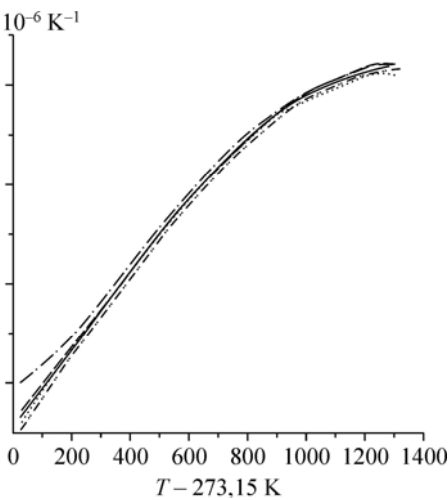
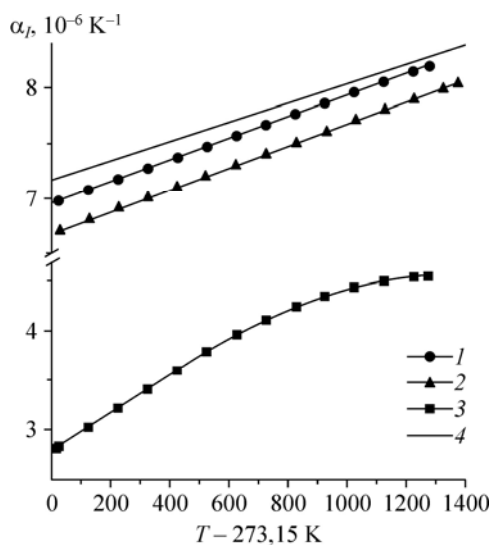


Рис. 5. Средний интегральный коэффициент линейного расширения графитов. 1 — РОСО АХФ-5Q, 2 — МПГ-6, 3 — ^{13}C , 4 — РОСО АХМ-5Q [4].

Таблица 2

Рекомендуемые значения среднего интегрального коэффициента
линейного расширения графитов, 10^{-6} K^{-1}

T, K	МПГ-6	POCO AXF-5Q	^{13}C
293,15	6,70	6,97	2,82
300	6,71	6,98	2,84
400	6,81	7,07	3,02
500	6,91	7,17	3,21
600	7,01	7,27	3,41
700	7,10	7,36	3,60
800	7,20	7,46	3,78
900	7,30	7,56	3,95
1000	7,40	7,66	4,10
1100	7,50	7,75	4,23
1200	7,59	7,85	4,34
1300	7,69	7,95	4,43
1400	7,79	8,04	4,49
1500	7,89	8,14	4,53
1600	7,99	8,24	4,56
1650	8,04		

1 мкм [6]. Открытая пористость более рыхлого композита на основе углерода ^{13}C почти в четыреста раз превосходит суммарный объем пор композита МПГ-6, при этом максимум распределения макропор композита на основе ^{13}C приходится на диаметр $0,3 \div 0,5$ мкм. В композите на основе ^{13}C имеются также еще два пика: микропоры с диаметром около 2 нм и мезопоры со средним диаметром около 10 нм.

Величина коэффициента термического расширения углеродного композита определяется двумя конкурирующими факторами: тепловым расширением микрокристаллитов и наличием пор, микротрещин и других нарушений структуры, которые способны компенсировать это расширение [7]. Из-за наличия большой пористости коэффициенты линейного и объемного расширения турбостратных углеродных материалов всегда будут ниже таковых для монокристаллов и совершенных поликристаллов [8]. Кроме того, содержание в углеродном материале неупорядоченной аморфной фазы, расположенной между кристаллитами, также приводит к уменьшению коэффициента термического расширения, так как расширение этой фазы меньше, чем у кристаллитов.

Список литературы

1. Филалов А.С. Углерод, межслоевые соединения и композиты на его основе. М.: Аспект Пресс, 1997. 718 с.
2. Жмуриков Е.И., Савченко И.В., Станкус С.В., Tecchio L. Измерения теплофизических свойств графитовых композитов для конвертора нейтронной мишени // Вестник НГУ. Серия: Физика. 2011. Т. 6, вып. 2. С. 77–84.
3. Kirby R.K. Platinum — a thermal expansion reference material // Int. J. Thermophys. 1991. Vol. 12, № 4. P. 679–685.
4. Touloukian Y.S., Kirby R.K., Taylor R.E., Lee T.Y.R. Thermal expansion nonmetallic solids // Thermophysical Properties of Matter. 1977. Vol. 13. P. 75–78.
5. Романенко А.И., Анисеева О.Б., Горбачев Р.В., Жмуриков Е.И., Губин К.В., Логачёв П.В., Авиллов М.С., Цыбуля С.В., Крюкова Г.Н., Бургина Е.Б. Новый материал на основе изотопа углерода ^{13}C для нейтронных мишеней // Неорганические материалы. 2005. Т. 41, № 5. С. 531–539.
6. Губин К.В., Жмуриков Е.И., Логачев П.В., Фенелонов В.Б., Цыбуля С.В. О стабильности и прочности конвертора высокотемпературной нейтронной мишени на основе изотопа углерода ^{13}C . Новосибирск, 2005. (Препр. / СО РАН. Ин-т ядерной физики; № 2005-1). 27 с.
7. Графит как высокотемпературный материал: Сб. науч. статей // пер. с англ. под ред. К.П. Власова. М.: Мир, 1964. 420 с.
8. Островский В.С., Виргильев Ю.С., Костиков В.И., Шипков Н.Н. Искусственный графит. М.: Металлургия, 1986. 272 с.

Статья поступила в редакцию 3 ноября 2011 г.