

Исследование циклической термopочности углеродных материалов***Д. М. Кузнецов, В. Л. Гапонов, С. И. Буйло**

Проведены исследования термopочности стеклоглерода — одного из наиболее перспективных углеродных материалов, применяющихся при производстве люминофоров и полупроводниковых материалов, оптических монокристаллов и т. д. Целью работы являлось изучение поведения стеклоглерода в ходе термоциклических испытаний. В качестве метода диагностики зарождения и развития микротрещин был использован прием сигналов акустической эмиссии. Показано, что при нагревании в образцах стеклоглерода наблюдается интенсивное движение дислокаций при термоциклическом воздействии, отражаемое в сигналах акустической эмиссии. Поскольку количество импульсов при нагревании выше, чем при охлаждении образца, то это свидетельствует о накоплении повреждений в структуре при термоциклической обработке стеклоглеродных образцов. Установлено, что кривые накопления дефектов, отражаемые импульсами акустической эмиссии, различаются на стадии нагрева и охлаждения. Предложено использовать кривую суммарного счёта импульсов акустической эмиссии в качестве возможного предвестника разрушения при нагревании стеклоглеродного изделия.

Ключевые слова: акустическая эмиссия, суммарный счёт акустических сигналов, циклическая термopочность, углеродные материалы, стеклоглерод, образование макротрещин.

Введение. Широкое применение в современной технике углеродных материалов объясняется наличием сочетания комплекса свойств, таких как: малая плотность и высокая удельная прочность, особенно при высоких температурах; высокая теплопроводность и сравнительно низкая окисляемость при высоких температурах; химическая инертность по отношению к большинству твёрдых и жидких металлов; способность сохранять физико-механические свойства в условиях нейтронного облучения. Одним из наиболее перспективных углеродных материалов является стеклоглерод [1] — изотропный, газонепроницаемый, твёрдый и прочный материал, сочетающий свойства графита и стекла, способный выдерживать многократный быстрый нагрев с последующим быстрым охлаждением. Стеклоглерод применяется в производстве люминофоров и полупроводниковых материалов, оптических монокристаллов и т. д.

По структуре стеклоглерод представляет собой скрученные в спиралевидные и беспорядочно перемешанные между собой ленточно-фибрилярные комплексы, образующие глобулярную структуру. Комплекс состоит из полимерных молекул, которые могут быть свернуты в беспорядочный клубок, а агрегат является упаковкой таких клубков [2]. При этом возможна приблизительно параллельная укладка соседних лент молекул на отдельных участках (гипотеза пачек) при хаотичной ориентации этих участков. Особенность свойств стеклоглерода (химическая инертность в восстановительной атмосфере и абсолютная газонепроницаемость) обуславливают расширение его использования, в первую очередь, как материала для тиглей в производстве сверхчистых веществ, т. е. материала, способного выдерживать длительные термоциклические испытания.

Изучение циклической термopочности стеклоглерода целенаправленно не проводилось. К настоящему времени неизвестен даже порядок градиента температур, который способен выдерживать стеклоглерод. Основные теплофизические свойства стеклоглерода изучены достаточно подробно и давно (табл. 1).

* Работа выполнена по гранту РФФИ № 12-08-01190-а.

Таблица 1

Теплофизические свойства стеклоглерида марки СУ-2000 [1, 2]

Характеристика	СУ-2000
Плотность, г/см ³	1,51–1,52
Открытая пористость, %	1,5–2
Микротвёрдость, кгс/см ²	90–110
Прочность на изгиб, кгс/мм ²	700 (2500)*
Модуль упругости [†] , кгс/мм ²	2700–3000
Электросопротивление, Ом·мм ² /м	45–50
Среднее значение коэффициента термического расширения, 1/град (293–400 К)	$2,4 \cdot 10^{-6}$
Среднее значение коэффициента термического расширения, 1/град (293–800 К)	$2,9 \cdot 10^{-6}$
Среднее значение коэффициента термического расширения, 1/град (293–1300 К)	$3,5 \cdot 10^{-6}$
Среднее значение коэффициента термического расширения, 1/град (293–1800 К)	$4,05 \cdot 10^{-6}$
Теплопроводность, кВт/(м·град)	~120

Состояние вопроса. Известно [3], что при термоциклической обработке (ТЦО) материал получает избыток энергии и будет стремиться к перестройке структуры таким образом, чтобы это привело к минимуму внутренней энергии. При этом должна перестраиваться дислокационная структура как носитель запасенной энергии. Все изменения в дислокационной структуре обусловлены действием нестационарного температурного поля. На стадии нагрева поведение стеклоглерида сходно с поведением керамических материалов при ТЦО, несмотря на значительные различия в технологии получения и структуре материалов. Стеклоуглерод, также как и керамические материалы, отличается высокой пористостью, поскольку изготавливается путём прессования из пресс-порошка с последующим обжигом. Однако, пористость у стеклоглерида, в отличие от большинства керамических материалов, практически на 100 % закрытая. Чем выше коэффициент термического расширения и меньше теплопроводность материалов, тем выше напряжения, возникающие по сечению образца при нагреве. Возникновение макро- и микронапряжений вызывает пластическую деформацию при циклическом температурном воздействии для любых видов материалов, о чём свидетельствуют результаты работы [4]. В том случае, если возможности пластической деформации ограничены, развитие микронапряжений реализуется в образовании микротрещин.

В связи с вышеизложенным, целью данной работы являлось изучение термоциклических испытаний стеклоглерида с использованием более объективных и информативных методов диагностики зарождения и развития микротрещин. При появлении источников зарождающейся микротрещины среда в их окрестности диссипирует (рассеивает) запасённую в ней упругую энергию в виде звукового, теплового или электромагнитного излучения. Каждая из этих форм диссипации энергии при образовании микротрещин может быть, в принципе, использована для прогнозирования процесса разрушения и его последующего исследования. В настоящее время в качестве метода неразрушающего контроля широкое применение нашла акустическая эмиссия (АЭ), основанная на регистрации параметров сигналов упругой механической волны ультразвукового диапазона, возникающей в результате локальной динамической перестройки структуры при создании в материале термонапряженного состояния [5]. Анализ различных параметров волн акустической эмиссии позволяет определить характер и динамику развития различных нарушений структуры в углеродных материалах в зависимости от степени анизотропии углеродного каркаса при их термическом нагружении. Отличительной особенностью метода АЭ является повышенная достоверность результатов исследования и контроля, поскольку волны акустической эмиссии, исходящие из узкой зоны нагрева, являются единственным источником информации о развитии дефектов внутри структуры материала вплоть до образования макротрещины.

* При температуре 2000 °С.

† Динамический модуль упругости первого рода, измеренный резонансным методом [2].

Описание методики. Методика проведения экспериментов была следующая. Стеклоуглеродные образцы в виде консоли подвергались циклическому нагреву с помощью газовой горелки. При этом нагреванию подвергалась только одна часть консоли. На противоположную сторону консоли с помощью струбины устанавливался пьезодатчик. Таким образом, температура пьезодатчика всегда оставалась постоянной.

Вид термоциклической обработки (ТЦО) — пилообразный. На рис. 1 представлены полученные термограммы нагрева. Количество циклов варьировалось от 3 до 50. Одновременно регистрировались сигналы АЭ с помощью прибора A-line 32D. Следует указать, что образец в процессе термоциклических испытаний не соприкасался ни с каким-либо объектом, поэтому регистрируемые акустические сигналы являлись только следствием структурных напряжений в материале образца.

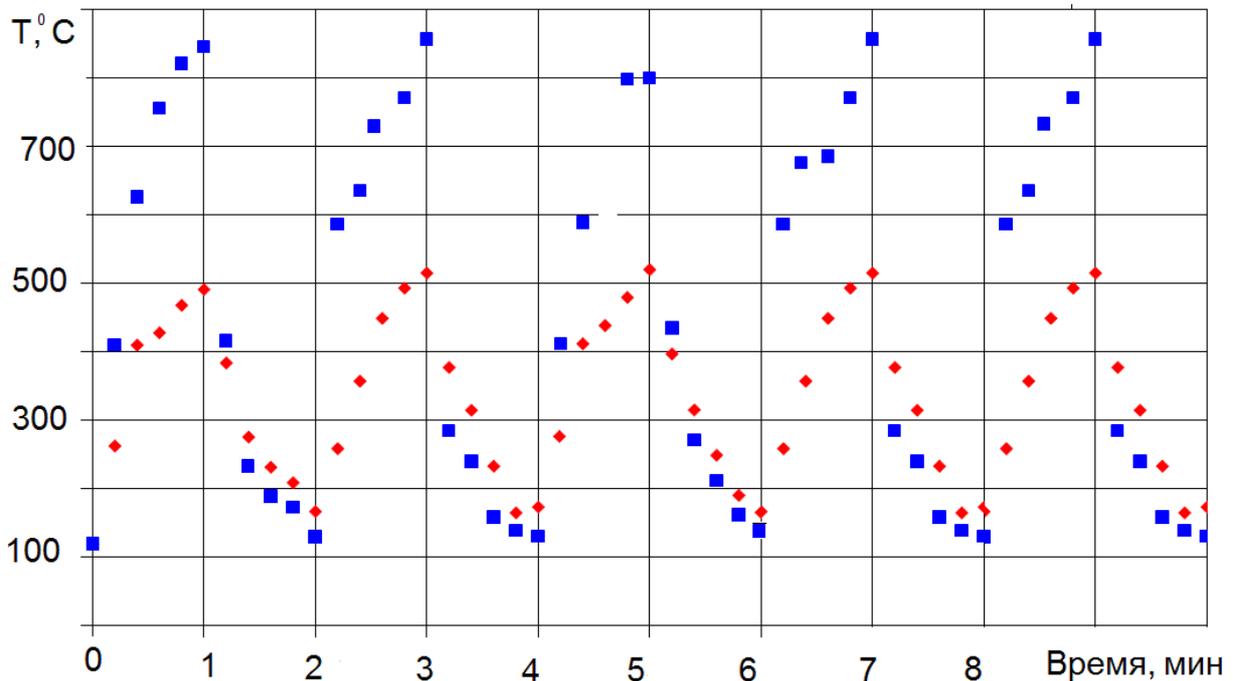


Рис. 1. Термограммы нагрева стеклоуглеродных образцов
(◆ — обратная сторона стеклоуглеродного образца; ■ — нагреваемая сторона стеклоуглеродного образца)

Проводимые ранее измерения термопрочности углеграфитовых материалов предполагали измерение температурного поля с помощью контактных термодатчиков (термопар). Наиболее объективную информацию, дающую представление о формировании температурного поля объекта, можно получить используя сочетание дистанционных методов тепловизионного контроля и математического моделирования. Дистанционные методы контроля температурного поля позволяют получить неискажённую информацию как о предельно допустимых температурных градиентах для различных углеграфитовых материалах, так и определить предельно допустимую скорость их нагрева. По мнению авторов статьи, использование контактных термодатчиков приводило к искажению регистрируемой акустико-эмиссионной информации, поскольку отверстия для контактных термопреобразователей являлись дополнительными концентраторами напряжений. Известно, что в твёрдых поликристаллических материалах при термоциклическом воздействии наблюдается интенсивное движение дислокаций. Это движение является одной из причин эмиссии волн напряжения, то есть акустической эмиссии (АЭ). Поэтому для получения неискажённой информа-

ции необходимо минимизировать вероятность паразитного акустического излучения, источником которого могут служить концентраторы напряжений.

Анализ полученных результатов. Проведённые эксперименты показали, что при первом нагреве из череды термоциклов количество сигналов АЭ заметно выше, чем при последующих нагревах (рис. 2).

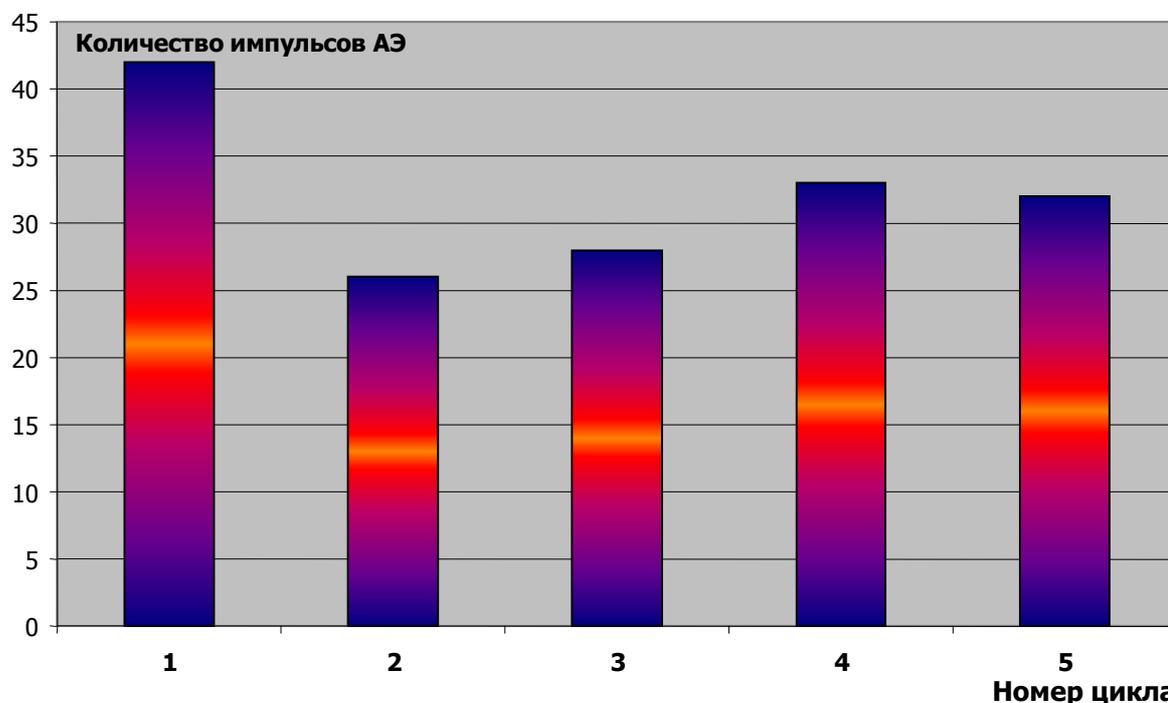


Рис. 2. Количество импульсов АЭ, регистрируемых при ТЦО стеклоглеродного образца

Это свидетельствует о том, что на первой стадии дополнительно происходит релаксация исходных дефектов, имеющих в материале. Этот акустико-эмиссионный эффект при механическом нагружении металлов называется эффектом Кайзера. Но, в отличие от механического нагружения металлов, для стеклоглерода он выражен значительно менее ярко, а для графитированных материалов он отсутствует вообще [5–10]. При последующих стадиях нагрева-охлаждения происходит образование новых дефектов — дислокаций и их скоплений, а также накопление избыточных вакансий. В результате разупрочнение, имеющее место на первой стадии, сменяется упрочнением. Одновременно происходит рост числа микротрещин. Дополнительный вклад в АЭ вносит трение берегов микротрещин.

Образование сигналов АЭ на стадии охлаждения можно объяснить следующим образом. При охлаждении поверхностные слои остывают в первую очередь. При этом возникают напряжения растяжения в поверхностных слоях, а в центральной части образца — напряжённое состояние сжатия. Глубина поверхностной зоны растяжения обусловлена градиентом температур и размерами образца. Достаточно высокая теплопроводность стеклоглерода и сравнительно малая толщина стенок стеклоглеродных образцов (до 2 мм) способствует тому, что активность АЭ на стадии охлаждения снижается достаточно быстро.

Известно, что одной из главных проблем метода АЭ остается выработка критериев оценки вероятности наступления предразрушающего состояния диагностируемого изделия по полученным в процессе исследования параметрам АЭ. При этом наиболее объективные данные о протекающих в изделиях процессах содержат в себе такой информативный параметр, как *суммарный*

счёт импульсов акустической эмиссии (N) в функции от параметров нагружения или продолжительности термического нагружения [8].

Это положение также было подтверждено результатами, полученными при испытании образцов. В частности, было установлено, что на стадии нагрева при регистрации сигналов с частотой выше 300 кГц динамика роста суммарного счёта импульсов акустической эмиссии (N) меняется экспоненциально (рис. 3–5):

$$N = 1,0932e^{0,0694t} \quad (R^2 = 0,9495),$$

где N — это суммарное количество импульсов АЭ; t — время, с.

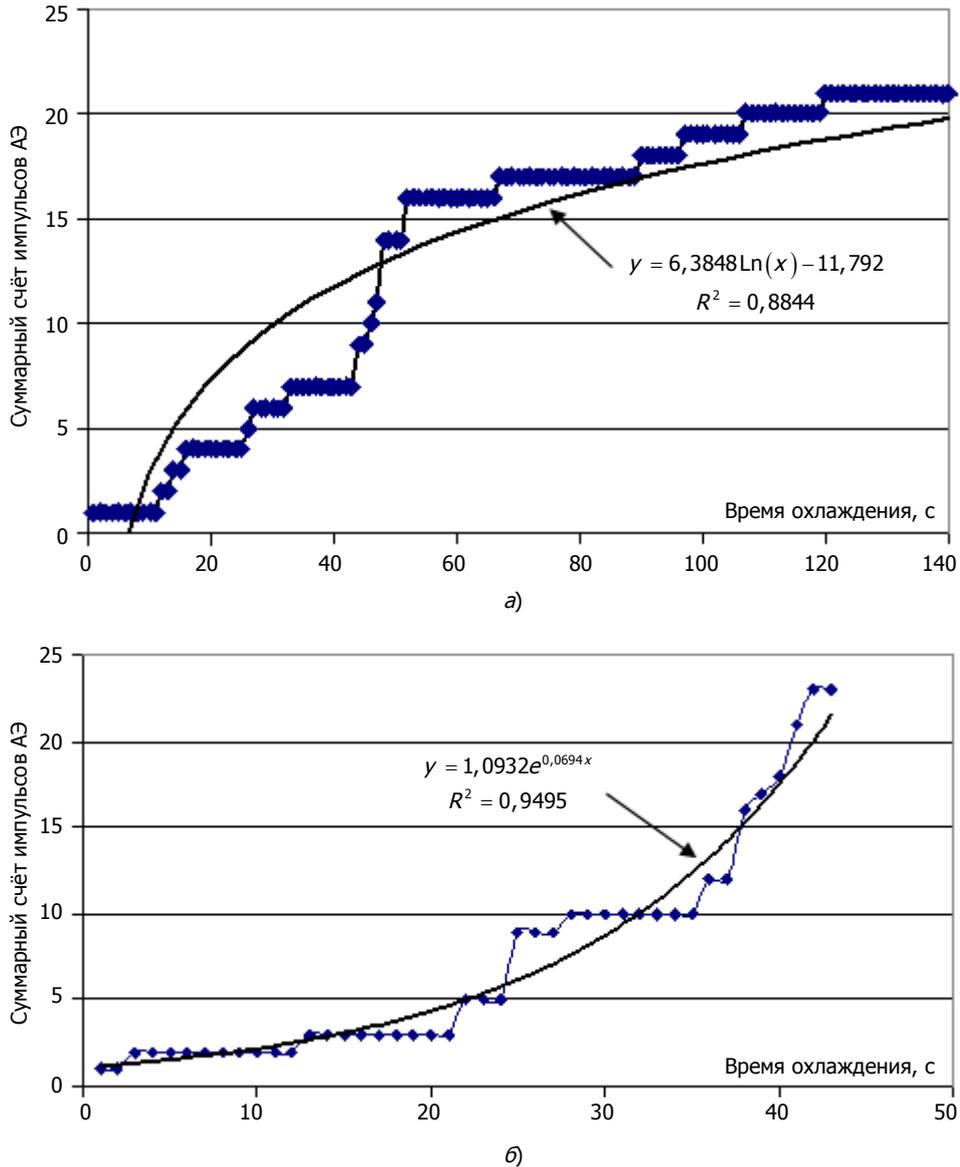
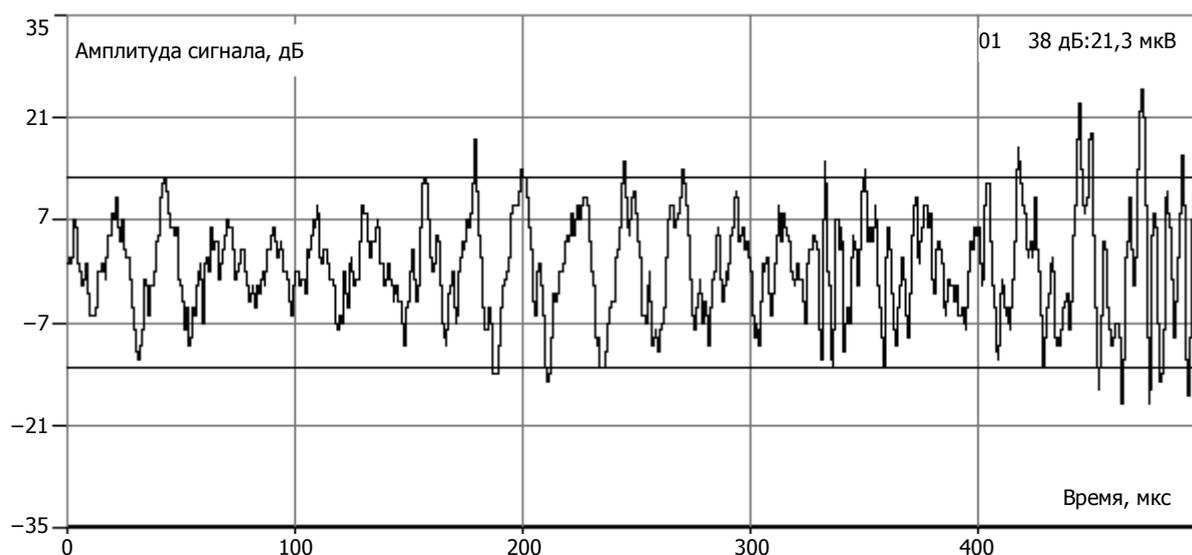
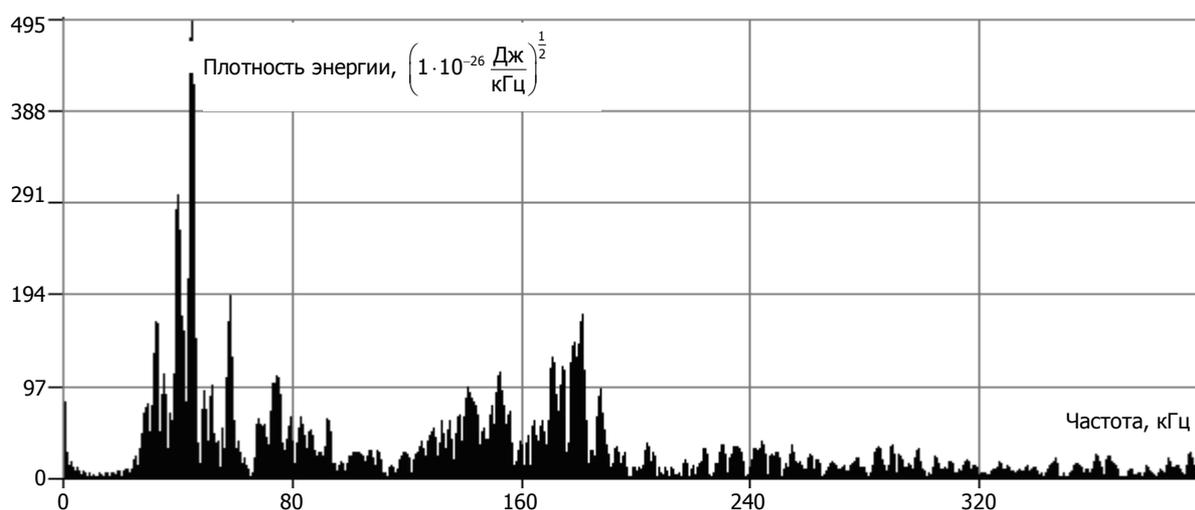


Рис. 3. Изменение суммарного счёта импульсов АЭ на стадиях а — охлаждения и б — нагрева стеклоглеродного образца

Анализируя полученную кривую, становится очевидно, что при сохранении такого темпа нагрева, а именно скорости изменения градиента температур, макроразрушение стеклоглерода становится неизбежным уже через 70–80 секунд, что и было в дальнейшем подтверждено экспериментально.



а)



б)

Рис. 4. Параметры сигнала, регистрируемые на стадии нагрева при ТЦО стеклоглеродного образца:
а — форма сигнала АЭ, б — и частотный спектр сигнала АЭ

Стадия охлаждения, наоборот, характеризуется логарифмической динамикой изменения суммарного счёта импульсов акустической эмиссии N :

$$N = 6,3848 \ln(\tau) - 11,792 \quad (R^2 = 0,8844).$$

Таким образом, проведёнными экспериментами показана информативность суммарного счёта акустической эмиссии N при измерении термочности нагреваемых изделий. При этом целесообразно анализировать наряду с амплитудой и частотой сигналов АЭ их активность и, прежде всего, форму кривой суммарного счёта акустической эмиссии N .

Именно эти параметры определяют зону, в которой фиксируются вакансии и дислокации, где они были в фазе максимальной температуры прогрева. При этом происходит сброс накопленной энергии напряжений, что выражается в индуцировании сигналов акустической эмиссии. Амплитуда и энергия сигналов АЭ обычно коррелирует с накопленной энергией напряжений, а, следовательно, и с размерами образующихся дефектов.

Поскольку на стадии нагрева образование трещины в стеклоглеродном образце невозможно зафиксировать визуально (ввиду незначительной ширины раскрытия и неопределённости локализации), особое внимание было уделено анализу частотного спектра сигналов АЭ. Достаточно типичные картины индуцируемых акустических сигналов представлены на рис. 4. Стадия термоциклирования образца сопровождалась сравнительно низкочастотными сигналами АЭ, частота сигналов обычно не превышает 130–180 кГц.

Стадии термоциклирования для структуры материала не проходят бесследно. Сравнительный анализ количества импульсов АЭ, зарегистрированных на стадии нагрева, несколько превышает количество импульсов АЭ, зарегистрированных на стадии охлаждения. Следовательно, какие-то микродеформации не релаксируют при охлаждении. С ростом количества термоциклов эти напряжения накапливаются и при достижении некоторого уровня в сочетании с термоупругими напряжениями нагрева реализуются в образовании микротрещин. При образовании макротрещины в стеклоглероде параметры акустических сигналов и их частотный диапазон резко меняются (рис. 5).

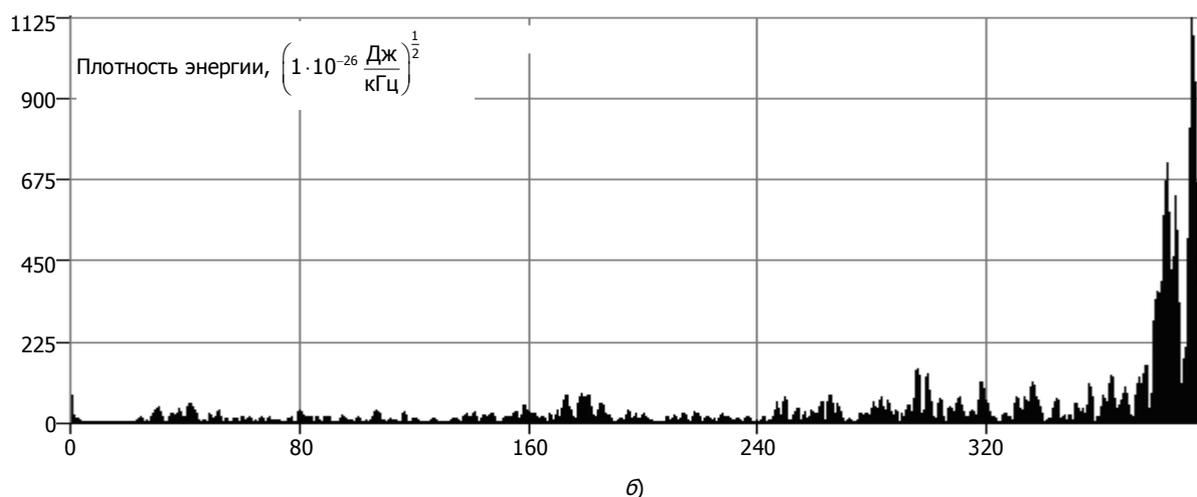
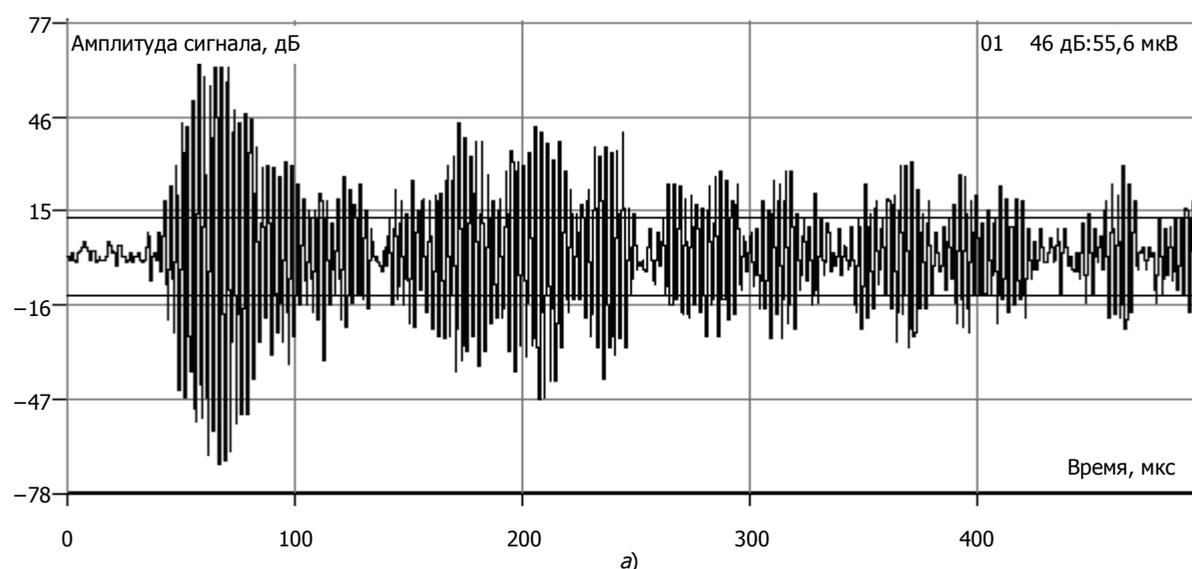


Рис. 5. Параметры сигнала, регистрируемые при образовании микротрещины нагреваемого стеклоглеродного образца: а — форма сигнала АЭ и б — частотный спектр сигнала АЭ

Как видно из представленных осциллограмм и АЧХ сигналов АЭ, частотный диапазон сигналов АЭ сдвигается в область выше 300–350 кГц, т. е. в высокочастотную сторону. Характеристики температурного поля при трещинообразовании, в частности, уровень максимальных температур и температурных градиентов свидетельствуют, что трещинообразование в стеклоглереде начинается заведомо ниже температур термообработки изделия (2000 °С). Эти данные противостоят известным ранее работам, в которых авторы утверждали, что «стеклоглерод не разрушается при резких температурных перепадах, быстром нагреве до температур, не превышающих конечную температуру обработки, и последующем охлаждении на воздухе» [2]. Действительно, ранее наблюдали только окончательное разрушение тигля, которое происходило из-за незначительных механических напряжений уже на стадии охлажденного изделия. Однако причина разрушения в настоящее время становится понятной — при термоциклическом нагревании в стеклоглеродном изделии накапливаются различные дефекты структуры, реализующиеся впоследствии в виде различных микро- и макротрещин, которые проявляются при последующих механических нагружениях.

Заключение.

1. Установлено, что при термоциклическом воздействии в образцах стеклоглереда наблюдается интенсивное движение дислокаций, отражаемое в сигналах акустической эмиссии.

2. При первом нагреве из череды термоциклов количество сигналов акустической эмиссии заметно выше, чем при последующих. Это свидетельствует о том, что на первой стадии дополнительно происходит релаксация дефектов, имеющихся в исходном стеклоглеродном материале.

3. Установлено, что количество импульсов при нагревании выше, чем при охлаждении образца. Это обстоятельство свидетельствует о накоплении повреждений в структуре при термоциклической обработке стеклоглеродных образцов, причем кривые накопления дефектов, отражаемые импульсами АЭ, различаются на стадии нагрева и охлаждения.

Библиографический список

1. Виргильев, Ю. С. Изменение размеров стеклоглереда под действием нейтронного облучения / Ю. С. Виргильев, Е. И. Куроленин, Т. К. Пекальн // «Конструкционные материалы на основе графита», № 14. — Москва : Металлургия, 1978. — 268 с.

2. Сигарев, А. М. Свойства и структура стеклоглереда / А. М. Сигарев [и др.] // «Конструкционные материалы на основе графита», № 6. — Москва : Металлургия, 1970. — С. 132.

3. Гнесин, Г. Г. Бескислородные керамические материалы / Г. Г. Гнесин. — Киев, 1987. — 152 с.

4. Акимов, Г. Я. Влияние скорости деформирования и предварительного нагружения на трещиностойкость керамики на основе ZrO_2 / Г. Я. Акимов, В. М. Тимченко // Проблемы прочности. — 2002. — № 5. — С. 123–129.

5. Кузнецов, Д. М. Факторы, определяющие температурный коэффициент линейного расширения графита / Д. М. Кузнецов // Огнеупоры и техническая керамика. — 1999. — № 11. — С. 24–26.

6. Кузнецов, Д. М. Установление момента трещинообразования методом акустической эмиссии при графитации заготовок / Д. М. Кузнецов, Н. В. Негуторов // Заводская лаборатория. — 1991. — № 5. — С. 46–47.

7. Кузнецов, Д. М. Процесс графитации углеродных материалов. Современные методы исследования / Д. М. Кузнецов, В. П. Фокин. — Новочеркасск : ЮРГТУ, 2001. — 132 с.

8. Буйло, С. И. Физико-механические и статистические аспекты повышения достоверности результатов акустико-эмиссионного контроля и диагностики / С. И. Буйло. — Ростов-на-Дону : ЮФУ, 2008. — 192 с.

9. Кузнецов, Д. М. Усадочные явления при графитации заготовок в печах Кастнера / Д. М. Кузнецов // Огнеупоры и техническая керамика. — 2000. — № 8. — С. 46–49.

10. Кузнецов, Д. М. Графитация крупногабаритных электродов. Процесс Ачесона / Д. М. Кузнецов. — Ростов-на-Дону : ГАСХМ ГОУ, 2003. — 168 с.

Материал поступил в редакцию 16.05.2013.

References

1. Virgilyev, Y. S., Kurolenkin, E. I., Pekaln, T. K. *Izmeneniye razmerov steklougleroda pod deystviyem neytronnogo oblucheniya*. [Glass carbon dimensional change under neutron radiation.] "Konstruktsionnyye materialy na osnove grafita", no. 14. Moscow : Metallurgiya, 1978, 268 p. (in Russian).

2. Sigarev, A. M., et al. *Svoystva i struktura steklougleroda*. [Glass carbon properties and structure.] "Konstruktsionnyye materialy na osnove grafita", no. 6. Moscow : Metallurgiya, 1970, p. 132 (in Russian).

3. Gnesin, G. G. *Beskislorodnyye keramicheskiye materialy*. [Nonoxide ceramic materials.] Kiev, 1987, 152 p. (in Russian).

4. Akimov, G. Y., Timchenko, V. M. *Vliyaniye skorosti deformirovaniya i predvaritelnogo nagruzheniya na treshchinostoykost keramiki na osnove ZrO₂*. [Deformation and preload velocity effect on ceramic crack resistance based on ZrO₂.] *Problemy prochnosti*, 2002, no. 5, pp. 123–129 (in Russian).

5. Kuznetsov, D. M. *Faktory, opredelyayushchiye temperaturnyy koeffitsient lineynogo rasshireniya grafita*. [Temperature coefficient determinants for carbon line expansion.] *Ogneupory i tekhnicheskaya keramika*, 1999, no. 11, pp. 24–26 (in Russian).

6. Kuznetsov, D. M., Negutorov, N. V. *Ustanovleniye momenta treshchinoobrazovaniya metodom akusticheskoy emissii pri grafitatsii zagotovok*. [Cracking moment detection through acoustic emission technique under workpiece graphitization.] *Zavodskaya laboratoriya*, 1991, no. 5, pp. 46–47 (in Russian).

7. Kuznetsov, D. M., Fokin, V. P. *Protsess grafitatsii uglerodnykh materialov. Sovremennyye metody issledovaniya*. [Carbon materials graphitization process. Up-to-date investigative techniques.] *Novocherkassk : YuRGTU*, 2001, 132 p. (in Russian).

8. Buylo, S. I. *Fiziko-mekhanicheskiye i statisticheskiye aspekty povysheniya dostovernosti rezultatov akustiko-emissionnogo kontrolya i diagnostiki*. [Mechanical-and-physical and statistical aspects of enhancing reliability results of acoustic-emission monitoring and diagnosis.] *Rostov-on-Don : YuFU*, 2008, 192 p. (in Russian).

9. Kuznetsov, D. M. *Usadochnyye yavleniya pri grafitatsii zagotovok v pechakh Kastnera*. [Shrinkage under workpiece graphitization in Kastner's furnaces.] *Ogneupory i tekhnicheskaya keramika*, 2000, no. 8, pp. 46–49 (in Russian).

10. Kuznetsov, D. M. *Grafitatsiya krupnogabaritnykh elektrodov. Protsess Achesona*. [Graphitization of large electrodes. Acheson process.] *Rostov-on-Don : GASKhM GOU*, 2003, 168 p. (in Russian).

STUDY ON CYCLIC THERMODURABILITY OF CARBON MATERIALS*

D. M. Kuznetsov, V. L. Gaponov, S. I. Buylo

The thermodurability of glass carbon — one of the most promising carbon materials used in the production of luminophors and semiconductor materials, optical single crystals, etc. — is investigated. The aim of this work was to study the behavior of glass carbon in the course of the thermal-cycle testing. As a diagnostic technique of the microflow initiation and progress, the signal reception of acoustic emission was used. It is shown that a heavy dislocation motion on the thermal-cycle exposure recognized in the acoustic emission signals is observed in the glass-carbon samples when heated. As far as the number of impulses is higher when heated than on cooling of the sample, it implies the damage accumulation in the structure under the thermal-cyclic handling of the glass carbon samples. It is found that damage accumulation curves reflected by the acoustic emission pulses differ on the stage of heating and cooling. It is proposed to use a total curve of the acoustic emission pulses as a potential destruction sign of a glass-carbon product when heated.

Keywords: *acoustic emission, total scaling of acoustic signals, cyclic thermal strength, graphitized carbon materials, glass carbon, macrocrack formation.*

* The research is done on RFFI grant no. 12-08-01190-a.