

Теплопроводность пиролитического графита марки УПВ-1 при температурах 1900–2950 К

А. В. Костановский, М. Е. Костановская, М. Г. Зеодинов, А. А. Пронкин

Объединённый институт высоких температур РАН, Москва, Российская Федерация,
e-mail: Kostanovskiy@gmail.com, laimfam@gmail.com, mz.64@mail.ru, pronkin.a.a@gmail.com

Рассмотрена необходимость учёта нарушения параллельности между векторами плотности теплового потока и градиента температуры при исследовании теплопроводности анизотропных материалов. Предложен метод измерения теплопроводности пиролитического графита марки УПВ-1 в направлении параллельно плоскости его осаждения. Преимуществом предложенного метода является возможность определения теплопроводности пиролитического графита параллельно плоскости осаждения с учётом нарушения параллельности между векторами плотности теплового потока и градиента температуры. Исследованы образцы в виде полых цилиндров, у которых плоскость осаждения пиролитического графита расположена вдоль радиуса цилиндра. Плотность теплового потока определена на основе радиационного потока теплоты, излучаемой с внешней поверхности образца, градиент температуры рассчитан вдоль радиуса и таким образом выполнено условие параллельности между векторами плотности теплового потока и градиента температуры. Выполнен сравнительный анализ значений теплопроводности, полученных в настоящей работе (параллельно плоскости осаждения) и приведённых в справочных источниках. Диапазон исследованных температур расширен в область более высоких значений на 450 К и составляет 1900–2950 К.

Ключевые слова: пиролитический графит, теплопроводность, вектор плотности теплового потока, вектор градиента температуры.

Введение. Графиты и пиролитические графиты (ПГ) применяются в широком диапазоне 300–3000 К изменения температуры. В современных технологических процессах сохраняется тенденция повышения значений температуры, что определяет необходимость изучения свойств графитов [1, 2]. Большинство исследований теплопроводности ПГ было опубликовано в прошлом столетии. При этом для определения теплопроводности анизотропных ПГ использовали методики, которые применяли для изотропных материалов. Развитие физики анизотропных материалов позволило установить нарушение параллельности между векторами плотности теплового потока и градиента температуры, что поставило вопрос о корректности полученных данных теплопроводности ПГ. Теплопроводность λ графитов в стационарном тепловом режиме обычно исследуется методами плоского слоя или радиального теплового потока. При высоких температурах T в качестве источника нагрева образца использовали прямое пропускание электрического тока. Теплопроводность определяли на основе закона Фурье в зависимости от геометрии образца и граничных условий и предполагали, что векторы плотности теплового потока и градиента температуры являются параллельными друг другу [3]. При этом плотность теплового потока рассчитывали по введённой тепловой или электрической мощности, а градиент температуры находили непосредственно (в стержне измерение двух действительных температур на различной глубине) или косвенно (при

определении действительной температуры на поверхности образца использовали излучательную способность материала). Указанные методики позволяли находить λ графитов изотропных марок или с небольшим вкладом анизотропии [4, 5]. Теплопроводности ПГ, измеренные параллельно и перпендикулярно плоскости осаждения, различаются на 1–3 порядка в зависимости от уровня температуры, однако методы определения λ (метод Пауэлла–Шоффилда [5, 6], longitudinal heat flow method, radial heat flow method, periodic or transient heat flow method [5]) используются такие же, как при исследовании изотропных графитов. Известно, что в анизотропных материалах нарушается параллельность между векторами плотности теплового потока и градиента температуры [7]. Эта особенность накладывает определенные требования на методику определения теплопроводности ПГ и её экспериментальную реализацию.

Цель настоящей статьи – оценка теплопроводности $\lambda^{\parallel}$ параллельно плоскости осаждения ПГ марки УПВ-1 в области температур 1900–2950 К с учётом нарушения параллельности между векторами плотности теплового потока и градиента температуры.

Эксперимент. Образцы ПГ марки УПВ-1 были изготовлены в АО «НИИГРАФИТ» (Россия) методом термического разложения газообразных углеводородов и осаждения углерода на нагретую поверхность. Образцы плотностью 2,15 г/см³ представляли собой пять последовательно соединённых

друг с другом полых цилиндров каждый длиной 6 мм и отношением внешнего радиуса r_2 к внутреннему радиусу r_1 5,48:1,55 мм или 5,48:2,21 мм. Ось цилиндров совпадала с с-направлением ПГ (с направлением перпендикулярно плоскости осаждения). Торцевые поверхности каждого цилиндра составляли угол 60° с продольной осью цилиндра. К торцевым плоскостям боковых цилиндров ПГ плотно примыкали две втулки из графита марки МПГ-7 в форме полого цилиндра длиной 23 мм и $r_2/r_1 = 5,5/1,5$ мм, которые закрепляли в цанговых зажимах. Таким образом, экспериментальный образец общей длиной 76 мм представлял собой сборку пяти полых цилиндров из ПГ длиной 30 мм с высоким электрическим сопротивлением и двух втулок из графита с низким сопротивлением. Указанный вариант сборки позволил получить в центральной части образца «изотермический участок» длиной не менее 16 мм.

В центре «изотермического участка» экспериментального образца перпендикулярно его оси сделано отверстие диаметром 0,5 мм и длиной, равной толщине стенки цилиндра. Данное отверстие и внутренняя полость экспериментального образца имитировали модель абсолютно чёрного тела (АЧТ). Температуру внутренней поверхности экспериментального образца измеряли с помощью модели АЧТ через окно камеры оптическим автоматическим микропирометром с диаметром пятна визирования 0,3 мм. Микропирометр работал на длине волны $\lambda_n = 0,65$ мкм. Для определения действительной температуры T_{r1} внутренней поверхности экспериментального образца радиусом r_1 вводили поправку на поглощение стеклом окна камеры. При расчёте степени совершенства модели АЧТ применяли решение, предложенное в работе [8], при этом рассматривали внутреннюю поверхность образца, как изотермическую трубчатую модель длиной $2l$ с открытыми концами и отверстием в центре боковой поверхности и диффузным отражением стенок. Безразмерная длина модели АЧТ составляет $l/r = 30/1,55 \approx 20$, нормальная эффективная излучательная способность – около 0,994.

В двух полых цилиндрах ПГ, прилегающих к центральному цилиндру, в центре боковой поверхности перпендикулярно продольной оси просверлены два отверстия диаметром 0,5 мм. Данные отверстия необходимы для крепления точечных потенциальных зондов – вольфрамовой проволоки диаметром 0,138 мм. Один конец проволоки трижды складывали и вставляли жёсткой посадкой в отверстие, другой – выводили через окно камеры.

Принципиальная схема экспериментальной установки состоит из камеры, газо-вакуумной и диагностической систем [9, 10]. Внутри камеры расположены водоохлаждаемые токоподводы, между которыми горизонтально закреплён образец. Камеру заполняли аргоном высокой чистоты, давление составляло 0,10–0,15 МПа. Образец нагревали постоянным электрическим током. В процессе эксперимента в стационарном тепловом режиме измеряли температуру T_{r1} внутренней поверхности и яркостную температуру $T_{r2}^{рк}$ внешней поверхности образца в центре «изотермического участка», а также силу тока I и падение напряжения U между зондами.

Данная установка и экспериментальные образцы позволяют реализовать метод двух цилиндров, в котором предполагается, что вся введённая между зондами электрическая мощность выводится с внешней поверхности образца радиационным тепловым потоком плотностью $q_{изл} = q_{IU}$ при этом векторы плотности теплового потока $q_{изл}$ и градиента температуры $\text{grad}(T)$ параллельны друг другу, что справедливо для изотропных материалов [9, 10].

Результаты и обсуждение. По итогам первых экспериментов, выполненных методом двух цилиндров, установили, что баланс теплоты не выполняется: плотность теплового потока, измеряемая на «изотермическом участке» между зондами и рассчитанная по введённой электрической мощности q_{IU} , оказывалась выше плотности $q_{изл}$ радиационного потока с внешней поверхности. Эти результаты подтвердили предположение о некорректности использования метода радиального теплового потока при исследовании анизотропных материалов.

В данной работе в соответствии с законом Фурье теплопроводность рассчитали по формуле

$$\lambda^{\parallel} = -q_{изл} / \text{grad}(T); \quad (1)$$

$$\text{grad}(T) \approx \Delta T / \Delta h = (T_{r2} - T_{r1}) / (r_2 - r_1).$$

Вектор $\text{grad}(T)$ находили вдоль радиуса цилиндрического образца (направление плоскости осаждения ПГ совпадало с радиусом) в приближении плоского слоя. Данное приближение означает, что толщина Δh стенки цилиндра должна быть минимальной. При расчёте плотности теплового потока использовали действительное значение

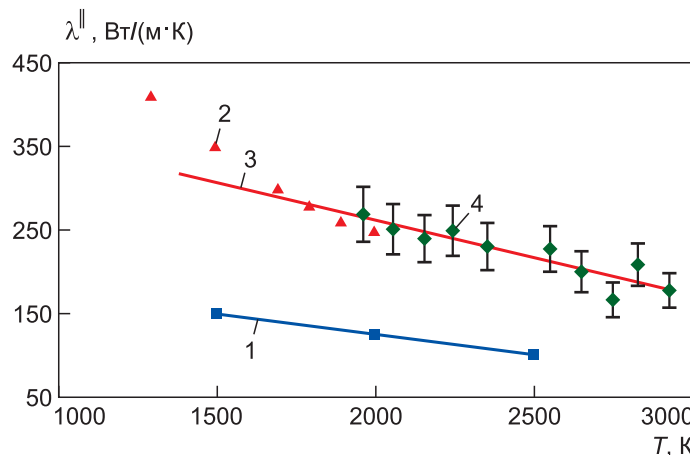


Рис. 1. Температурные зависимости теплопроводности ПГ параллельно плоскости осаждения:

1 – полученные для графита марки УПВ-1 в работе [4]; 2, 3 – соответственно полученные (точки) и рекомендованные (прямая) в [5] для марок импортного графита; 4 – полученные для графита марки УПВ-1 в настоящей статье

Fig. 1. Dependence of heat conductivity pyrographite in parallel an surface of sedimentation from temperature: 1 – mark UPV-1 [4]; 2, 3 – experimental and recommended respectively NBS USA for foreign marks [5]; 4 – for mark UPV-1 in the present work

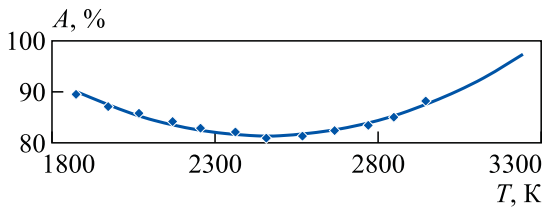


Рис. 2. Зависимость отношения A от определяющей (референтной) температуры

Fig. 2. Dependence of relation A from reference temperature

T_{r2} температуры внешней поверхности, а также интегральную полусферическую излучательную способность ε_{th} ПГ, измеренную в направлении, перпендикулярном плоскости осаждения (с-поверхности):

$$q_{изл} = 5,67 \cdot 10^{-8} \varepsilon_{th} (T_{r2}^4 - 300^4) n, \quad (2)$$

где n – единичный вектор нормали к поверхности излучения.

Отметим, что интегральную полусферическую излучательную способность ε_{th} использовали в качестве оценки сверху вместо интегральной нормальной излучательной способности, которая для ПГ неизвестна.

Температуры внутренней и внешней поверхностей измеряли в одном сечении. Действительное значение температуры внешней поверхности образца T_{r2} определяли, используя закон Вина, измеренную яркостную температуру $T_{r2}^{ярк}$ и справочные данные о нормальной спектральной излучательной способности ε_{λ} с-поверхности ПГ [8]:

$$\ln(\varepsilon_{\lambda}) = 1,438 \cdot 10^{-2} (1/T_{r2} - 1/T_{r2}^{ярк}) / \lambda_n. \quad (3)$$

Среднее арифметическое значение действительных значений температуры внутренней и внешней поверхностей образца было принято за температуру отнесения для величины $\lambda^{II}(T)$.

Рассчитанные по формулам (1)–(3) для образца размером $r_2/r_1 = 5,48/2,21$ мм значения теплопроводности λ^{II} приведены на рис. 1 в сравнении с данными, представленными в [4, 5]. Теплопроводность, полученная авторами настоящей статьи, оказывается выше теплопроводности, приведённой в [4] для ПГ марки УПВ-1. Эта разница обусловлена влиянием двух факторов – теплового и геометрического.

Влияние первого фактора иллюстрирует рис. 2, на котором приведена зависимость $A(T)$, где A – отношение модуля вектора $q_{изл}$ плотности радиационного потока, выбранного в качестве проекции вектора q_{IU} на направление вектора $grad(T)$, к рассчитанному по введённой электрической мощности модулю q_{IU} вектора плотности теплового потока:

$$A = |q_{изл}| / |q_{IU}| \cdot 100;$$

$$q_{IU} = I \times U / (2\pi r_2 l_z),$$

где l_z – расстояние между зондами.

Из рис. 2 следует, что модуль $|q_{изл}|$ составляет 80–90% модуля $|q_{IU}|$. Заметим, что приведённая на рис. 2 кривая $A(T)$ в дальнейшем требует уточнения, так как не учтены зависимости $\varepsilon_{th}(T)$ и $\varepsilon_{\lambda}(T)$, поскольку их значения ограничены $T_{max} = 1900$ и 1700 К соответственно [8]. Параметры ε_{th} , ε_{λ} определены, во-первых, по введённой электрической мощности, и во-вторых, по значениям теплопроводности ПГ импортного производства. С ростом температуры отношение $A(T)$ должно возрастать, приближаясь к ста процентам, так как анизотропия теплопроводности уменьшается [4, 5]. Таким образом, влияние первого фактора – плотности теплового потока, рассчитанной по введённой электрической мощности, приводило к завышению значений теплопроводности, указанных в [4].

Влияние второго фактора обусловлено следующим: при определении $grad(T)$ авторы настоящей статьи использовали приближение плоского слоя, при котором $\Delta h = r_2 - r_1 = 0,00327$ м. Однако для цилиндрической стенки с равномерно распределёнными источниками теплоты $\Delta h = 0,0018$ м [9, 10]. Поэтому влияние второго – геометрического – фактора привело к занижению значений теплопроводности, указанных в [4], причём влияние геометрического фактора оказалось более значимым, чем теплового. В итоге для ПГ марки УПВ-1 данные о λ^{II} [4], оказались меньше значений λ^{II} , измеренных в настоящей работе.

Сравнение с данными по теплопроводности ПГ зарубежных марок также приведено на рис. 1. Следует отметить, что исследования $\lambda^{II}(T)$ ПГ проводили с использованием методик, в которых не учитывалось нарушение параллельности между векторами q_{IU} и $grad(T)$. Тот факт, что значения λ^{II} , полученные в настоящей работе, мало отличаются от данных, рекомендованных NBS USA [5], связан, по-видимому, с различной технологией получения ПГ. Однако аналогично анализу данных, указанных в [4], можно сделать вывод о вероятном занижении результатов измерения теплопроводности приведённых в [5].

Из рис. 1 следует, что с ростом температуры $\lambda^{II}(T)$ уменьшается аналогично теплопроводности $\lambda(T)$ изотропных марок графита, для которых показано, что механизм теплопроводности определяется фоновым взаимодействием [3, 4].

Суммарная относительная расширенная неопределённость измерения теплопроводности ПГ марки УПВ-1 составляет примерно 12 % при 2950 К (нормальный закон распределения, коэффициент покрытия $k = 2$) и увеличивается с уменьшением температуры.

Заключение. Преимуществом метода измерения теплопроводности на основе $q_{изл}$ является возможность оценки λ параллельно плоскости осаждения ПГ с учётом нарушения параллельности между векторами q_{IU} и $grad(T)$, что имеет фундаментальное значение. Экспериментальная реализация предложенного метода упрощается, т. е. достаточно использовать один тонкостенный полый цилиндр, так как измеряются только две температуры T_{r1} , $T_{r2}^{ярк}$. Метод можно применять при высоких температурах. К недостаткам метода следует отнести необходимость привлекать данные о радиационных свойствах ПГ в направлении, перпендикулярном плоскости осаждения, определяемые в области $T > 2000$ К, и применять методики, в которых не используется теплопроводность. Приведённые в настоящей

работе значения $\lambda^{\parallel}$ ПГ марки УПВ-1, найденные описанным методом, получены впервые. Диапазон исследованных температур составляет 1900–2950 К и расширен на 450 К в область более высоких значений по сравнению с диапазоном, приведённым в [4]. Указанный метод исследования позволит уточнить данные по теплопроводности других марок ПГ как параллельно, так и перпендикулярно плоскости осаждения в области высоких температур, что имеет прикладное значение.

Список литературы

1. Wang L. W., Tamainot-Telto Z., Metcalf S. J., Critoph R. E., Wang R. Z., *Applied Thermal Engineering*, 2010, vol. 30, no. 13, pp. 1805–1811. <https://doi.org/10.1016/j.applthermaleng.2010.04.014>
2. Miszczak M., Świdorski W., *International Journal of Modern Manufacturing Technologies*, 2012, vol. 4, no. 2, pp. 55–60.
3. Костановский А. В., Костановская М. Е., Зеодинов М. Г. О фоновом механизме теплопроводности графита при высоких температурах // Теплофизика высоких температур. 2013. Т. 51. № 3. С. 477–480.
4. Соседов В. П. Свойства конструкционных материалов на основе углерода. Справочник. М.: Металлургия, 1975. 334 с.
5. Ho C. Y., Powell R. W., Liley P. E., *Thermal Conductivity of Selected Materials. Pt. 2*, Washington, Superintendent of Documents Government Printing Office, 1968, 148 p.
6. Чеховской В. Я., Петров В. А., Петрова И. И., Люкшин Е. Н. Теплопроводность пирографита при высоких температурах // Теплофизика высоких температур. 1971. Т. 9. № 1. С. 80–84.
7. Пригожин И., Кондепуди Д. Современная термодинамика от тепловых двигателей до диссипативных структур. Пер. с англ. М.: Мир, 2002. 461 с.
8. Латышев Л. Н., Петров В. А., Чеховской В. Я., Шестаков Е. Н. Излучательные свойства твёрдых материалов. Справочник под общ. ред. А. Е. Шейндлина. М.: Энергия, 1974. 470 с.
9. Костановский А. В., Зеодинов М. Г., Костановская М. Е. Теплопроводность и излучательная способность графита DE-24 при температурах 2300–3000 К // Измерительная техника. 2010. № 12. С. 38–41.

10. Костановский А. В., Зеодинов М. Г., Костановская М. Е., Пронкин А. А. Теплопроводность силицированного карбида кремния при 1400–2200 К // Теплофизика высоких температур. 2019. Т. 57. № 1. С. 137–139. <https://doi.org/10.1134/S0040364419010150>

References

1. Wang L. W., Tamainot-Telto Z., Metcalf S. J., Critoph R. E., Wang R. Z., *Applied Thermal Engineering*, 2010, vol. 30, no. 13, pp. 1805–1811. <https://doi.org/10.1016/j.applthermaleng.2010.04.014>
2. Miszczak M., Świdorski W., *International Journal of Modern Manufacturing Technologies*, 2012, vol. 4, no. 2, pp. 55–60.
3. Kostanovskiy A. V., Kostanovskaya M. E., Zeodinov M. G., *High Temperature*, 2013, vol. 51, no. 3, pp. 426–429. <https://doi.org/10.1134/S0018151X13030036>
4. Sosodov V. P., *Svoistva konstruksionnih materialov on the base of carbon*, Moscow, Metallurgiya Publ., 1975, 334 p. (in Russian).
5. Ho C. Y., Powell R. W., Liley P. E., *Thermal Conductivity of Selected Materials. Pt. 2*, Washington, Superintendent of Documents Government Printing Office, 1968, 148 p.
6. Chekhovskoi V. Ya., Petrov V. A., Petrova I. I., Lukshin E. N., *High Temperature*, 1971, vol. 9, no. 1, pp. 80–84.
7. Prigogine I., Kondepudi D., *Modern Thermodynamics. From Heat Engines to Dissipative Structures*, New York, John Wiley&Sons, 1999, 451 p.
8. Latiev L. N., Petrov V. A., Chekhovskoi V. Ya., and Shestakov E. N., *Izluchatel'nye svoistva tverdykh materialov. Spravochnik*, Ed. A. E. Sheindlin, Moscow, Energiya Publ., 1974, 470 p. (in Russian).
9. Kostanovskii A. V. Zeodinov M. G., Kostanovskaya M. E., *Measurement Techniques*, 2011, vol. 53, no. 12, pp. 1380–1388. <https://doi.org/10.1007/s11018-011-9670-7>
10. Kostanovskiy A. V., Zeodinov M. G., Kostanovskaya M. E., Pronkin A. A., *High Temperature*, 2019, vol. 57, no. 1, pp. 122–123. <https://doi.org/10.1134/S0018151X19010152>

Дата поступления: 04.03.2020.

Дата принятия: 20.03.2020.

Heat conductivity of pyrolytic graphite of mark UPV-1 at temperatures 1900–2950 K

Alexander V. Kostanovskiy, Margarita E. Kostanovskaya, Marat G. Zeodinov, Alexander A. Pronkin

Joint Institute for High Temperatures of the Russian Academy of Sciences, Moscow, Russian Federation,
e-mail: Kostanovskiy@gmail.com, laimfam@gmail.com, mz.64@mail.ru, pronkin.a.a@gmail.com

The urgency of the work is caused by that at research of heat conductivity in anisotropic materials is necessary to consider infringement of parallelism between vectors of heat flux and a gradient of temperature. In the previous works at studying heat conductivity of pyrolytic graphites techniques which were applied to isotropic graphites were used. Results of measurement of heat conductivity of pyrolytic graphite of mark UPV-1 in a direction in parallel to a plane of sedimentation are presented. The experimental samples which are heated up by an electric current, represented hollow cylinders at which the plane of sedimentation of pyrolytic graphite has been located along radius. It is offered also heat flux which defined on energy of radiation from an external surface of the sample, and a gradient of temperature to measure along radius, that is strictly in parallel each other. The comparative analysis of experimental data of heat conductivity (in parallel a plane of sedimentation), measured in the given work and resulted in literature sources is brought. The range of the investigated temperatures makes 1900–2950 K and is expanded in area of higher values on 450 K.

Key words: pyrolytic graphite, heat conductivity, vectors of a heat flux and a gradient of temperature.