

УДК 537.311.3

ВЛИЯНИЕ ТЕМПЕРАТУРЫ НАГРЕВА НА ЭЛЕКТРИЧЕСКОЕ СОПРОТИВЛЕНИЕ ПИРОЛИТИЧЕСКОГО ГРАФИТА

© 2020 г. А. В. Костановский¹, *, М. Г. Зеодинов¹, М. Е. Костановская¹, А. А. Пронкин¹¹Объединенный институт высоких температур РАН, Москва, Россия

*E-mail: Kostanovskiy@gmail.com

Поступило в редакцию 18.12.2019 г.

После доработки 21.02.2020 г.

Принято к публикации 10.03.2020 г.

Исследовано влияние температуры нагрева на удельное электрическое сопротивление пиролитического графита марки УПВ-1 в диапазоне $T = 2500\text{--}3000$ К. Показано, что при нагреве до $T = 2700$ К температурная зависимость электрического сопротивления совпадает со справочными данными, при нагреве до $T = 3000$ К становится подобной зависимости для монокристалла.

DOI: 10.31857/S0040364420040080

ВВЕДЕНИЕ

Для пиролитического графита (ПГ) характерна резко выраженная анизотропия значений удельного электрического сопротивления. Удельное электрическое сопротивление ПГ параллельно r^a и перпендикулярно r^c плоскости осаждения определено в работе [1] в области температур $T = 500\text{--}1700$ К. Зависимости $r^a(T)$ и $r^c(T)$ от температуры отечественных марок ПГ УПВ-1 и УПВ-1Т приведены в справочном издании [2], но ограничены максимальным значением температуры 2500 К. Без указания марки для отечественного ПГ определены температурные зависимости $r^a(T)$ при $T = 300\text{--}2000$ К и $r^c(T)$ при $T = 300\text{--}1800$ К в работах [3, 4]. Следует отметить, что ПГ за рубежом [1, 5] и в нашей стране изучался с середины прошлого века, однако свойства данного материала не исследованы достаточно.

Цель данной работы состоит в изучении влияния температуры нагрева на зависимость $r^c(T)$ ПГ марки УПВ-1 для диапазона $T = 2500\text{--}3000$ К.

РЕЗУЛЬТАТЫ ЭКСПЕРИМЕНТОВ

Образцы ПГ УПВ-1 были изготовлены в АО «НИИГРАФИТ» методом термического разложения газообразных углеводородов и осаждения углерода на нагретую поверхность. Исследовались образцы плотностью 2.15 г/см³. Экспериментальный образец общей длиной 76 мм представлял собой сборку из пяти прижатых друг к другу полых цилиндров ПГ длиной 6.0 мм каждый, диаметрами $D/d = 10.96/3.1$ и $10.96/4.09$ мм и двух боковых втулок, выполненных из графита марки МПГ-7, длиной 23 мм. Ось цилиндров совпадала с c -направлением ПГ. Указанный вариант

сборки позволил получить в центральной части образца изотермический участок длиной не менее 16 мм. В центре изотермического участка перпендикулярно оси в центральном кольце изготовлено отверстие диаметром 0.5 мм и длиной, равной толщине стенки цилиндра. Данное отверстие и внутренняя полость экспериментального образца имитировали модель абсолютно черного тела (АЧТ). Измерение температуры внутренней поверхности цилиндра с использованием модели АЧТ проводилось через окно камеры оптическим автоматическим микропирометром с диаметром пятна визирования 0.3 мм, который работал на длине волны 0.65 мкм. При определении действительной температуры вводилась поправка на поглощение в стекле окна камеры. Степень совершенства модели АЧТ рассчитывалась с помощью решения [6], при этом внутренняя поверхность образца рассматривалась как изотермическая трубчатая модель с открытыми концами и отверстием в центре боковой поверхности с диффузным отражением от стенок и относительной длиной $l/r = 30/1.55 = 19.35$ и $l/r = 30/2 = 15$. Нормальная эффективная излучательная способность данной модели оценена в 0.99 . В двух кольцах, прилегающих к центральному кольцу, в центре боковой поверхности перпендикулярно продольной оси просверлены два отверстия диаметром 0.5 мм, которые использовались для установки точечных потенциальных зондов — проволочек из вольфрама диаметром 0.138 мм. Принципиальная схема установки приведена в [7].

Нагрев образца осуществлялся постоянным электрическим током. В процессе эксперимента использовалась специальная программа, которая обеспечивала скорость изменения температуры в режимах нагрева и охлаждения ~ 1 К/с и контро-

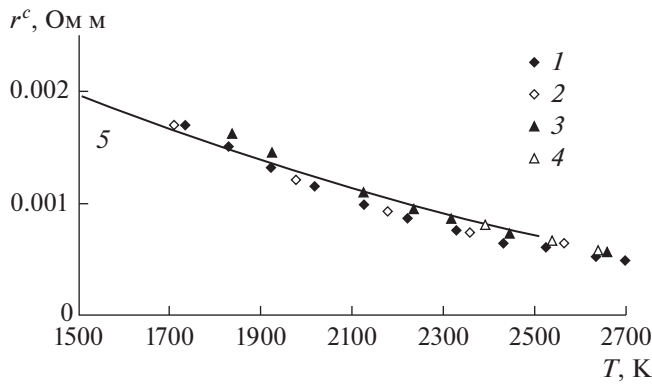


Рис. 1. Зависимость $r^c(T)$ при первом нагреве (1, 3) и последующем охлаждении (2, 4): 1, 2 – образец $D/d = 10.96/3.1$ мм; 3, 4 – $D/d = 10.96/4.1$ мм; 5 – справочные данные [2].

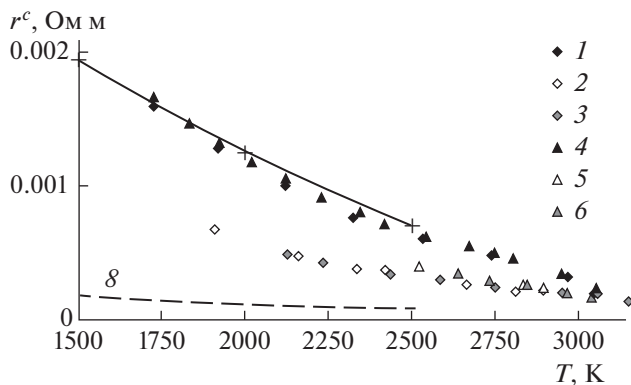


Рис. 2. Зависимость $r^c(T)$ при первом нагреве (1, 4), последующем охлаждении (2, 5) и повторном нагреве (3, 6): 1–3 – образец $D/d = 10.96/3.1$ мм; 4–6 – $D/d = 10.96/4.1$ мм; 7 – ПГ марки УПВ-1 [2], 8 – квазимонокристалл ПГ марки УПВ-1Т [2].

лировала подводимую к образцу мощность (силу тока I и падение напряжения U между зондами) в стационарном режиме (время выдержки ~ 10 мин) [8]. Действительное значение температуры внешней поверхности образца определялось с помощью закона Вина, измеренной яркостной температуры и справочных данных нормальной спектральной излучательной способности ϵ -поверхности ПГ [6]. Среднеарифметическое значение действительных значений температуры внутренней и внешней поверхностей принималось за температуру отнесения T для удельного электрического сопротивления, которое рассчитывается по формуле

$$\rho^c = \frac{\pi U(D^2 - d^2)}{4Il_{\text{probe}}}$$

Здесь D и d – внешний и внутренний диаметры образцов ПГ, l_{probe} – расстояние между зондами.

Поправка на увеличение линейных размеров l_{probe} от температуры не вводилась, так как образец был достаточно жестко зажат между токоподводами и не имел возможности для свободного удлинения. Поправка на увеличение площади сечения ($D^2 - d^2$) в результате линейного термического расширения не превышала 2% при 2500 К и на испарение материала за время эксперимента составляла $\sim 1.5\%$. Влияние термического расширения D, d и испарения материала возрастало при повышении T , но воздействие данных эффектов частично взаимно компенсировалось. Оценка расширенной суммарной неопределенности удельного электрического сопротивления при $T = 3000$ К показала $r^c = 1.91 \times 10^{-4} \pm 0.12 \times 10^{-4}$ Ом м (нормальное распределение, коэффициент охвата $k_p = 2$).

Полученные значения $r^c(T)$ в диапазоне $T = 1700 - 3000$ К приведены на рис. 1 и 2, на которых видно, что ПГ уменьшается с ростом T . Известно, что ПГ при повышении T благодаря исходно преимущественной ориентации кристаллитов имеет тенденцию к графитации, что проявляется в уменьшении r^c с ростом температуры [2, 9].

Проведенные эксперименты показали, что при увеличении температуры нагрева до 2500 и 2700 К (рис. 1) и последующем охлаждении имеет место воспроизводимость кривых $r^c(T) = 5.2217 \times 10^{-10}T^2 - 3.5737 \times 10^{-6}T + 6.3245 \times 10^{-3}$ Ом м. Они совпадают со справочными величинами [2], верхняя температурная граница которых соответствует 2500 К. Однако нагрев до $T = 3000$ К (рис. 2) приводит к уменьшению и нарушению зависимости $r^c(T)$ по [2]. Новая температурная зависимость $r^c(T)$ фиксируется в процессе охлаждения и воспроизводится при последующем нагреве. Интересно отметить, что уменьшение температуропроводности графита после нагрева до $T = 3250$ К также наблюдается в процессе охлаждения [10]. Размеры образца не оказывают влияния на воспроизводимость указанных закономерностей $r^c(T)$ (рис. 1, 2).

Причина возникновения новой зависимости $r^c(T)$ после нагрева до 3000 К связана, по-видимому, с процессом более полной графитации. Структура материала состоит из малodefekтных кристаллитов, которые представляют собой трехмерную упорядоченную область, имеющую параметры кристаллической решетки, близкие к параметрам (~ 200 нм) монокристалла графита [9].

Новая температурная зависимость $r^c(T)$ (рис. 2), если аппроксимировать ее $r^c(T) = -3.6189 \times 10^{-7}T + 1.2663 \times 10^{-3}$ линейной функцией, характеризуется угловым коэффициентом, величина которого совпадает с угловым коэффициентом зависимости $r^c_{\text{mono}}(T)$ квазимонокристалла (пирографит

марки УПВ-1Т) [2]. Однако сравнение значений r^c и $r_{\text{моно}}^c$ [2] показывает, что процесс графитации в рассматриваемом эксперименте, по-видимому, не прошел полностью и для его реализации необходимо увеличение времени выдержки при $T = 3000$ К или нагрев до более высоких значений T (рис. 2).

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В прикладном отношении основной вывод данной работы заключается в существенном изменении функциональной зависимости $r^c(T)$ при нагреве до $T \approx 3000$ К, что косвенно указывает на необходимость проведения дополнительных исследований теплопроводности [2] и излучательных характеристик [6] ПГ марки УПВ-1 в диапазоне $T = 2500\text{--}3000$ К.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Klein C.A. Electrical Properties of Pyrolytic Graphites // Rev. Modern Phys. 1962. V. 14. № 1. P. 56.
2. Свойства конструкционных материалов на основе углерода. Спр. / Под ред. Соседова В.П. М.: Металлургия, 1975. 333 с.
3. Чеховской В.Я., Петров В.А., Петрова И.И. Влияние температуры термообработки пирографита на его коэффициент теплопроводности и удельное электросопротивление // ТВТ. 1971. Т. 9. № 4. С. 851.
4. Петров В.А., Петрова И.И., Чеховской В.Я., Люкшин Е.Н. Удельное электросопротивление пирографита // ТВТ. 1971. Т. 9. № 2. С. 302.
5. Saha A.R., Banerjee P.K., Das A.K. On the Electrical Resistivities of Pyrolytic Graphite // Ind. J. Phys. 1970. V. 44. P. 438.
6. Латыев Л.Н., Петров В.А., Чеховской В.Я., Шестаков Е.Н. Излучательные свойства твердых материалов. Спр. / Под ред. Шейндлина А.Е. М.: Энергия, 1974. 470 с.
7. 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.
8. Костановский А.В., Пронкин А.А., Зеодинов М.Г., Костановская М.Е. Особенности омического нагрева силицированного карбида кремния при измерении удельного электрического сопротивления в области высоких температур // Приборы. 2018. № 6 (216). С. 25.
9. Шипков Н.Н., Костиков В.И., Непрошин Е.И., Демин А.В. Рекристаллизованный графит. М.: Металлургия, 1979. 182 с.
10. Taylor R.E. Considerations Concerning Thermal Transport Properties of Solids Measured by Transient Versus Steady-State Methods // 2nd Asian Thermophys. Prop. Conf. 1989. P. 551.