

УДК 620.22:661.666

**Г.В. КАРПЕНКО**, асистент

**Р.М. ВОЛЯР**, доцент, кандидат технічних наук

**В.О. ПАНОВА**, асистент

**Р.І. БЕЗПАЛОВ**, доцент, кандидат технічних наук

**Є.О. ГОЛЄВ**, аспірант

## СУЧАСНИЙ СТАН ОДЕРЖАННЯ НИЗЬКОЩІЛЬНИХ ВУГЛЕЦЕВИХ МАТЕРІАЛІВ

*Запорізька державна інженерна академія*

Розглянуто методи одержання вуглеграфітових матеріалів і вуглецевих композитів низької щільності із високим рівнем експлуатаційних параметрів. Показано, що на формування структури високопористих матеріалів головний вплив здійснюють вміст і гранулометричний склад утворювача пор, у тому числі його хімічна природа, розмір фракції та форма часток наповнювача, умови його попередньої термічної обробки, відношення «наповнювач - в'язуче», а також вид в'язучого, спосіб формування заготовки і технологічні параметри процесу.

Ключові слова: вуглеграфітові низькощільні матеріали, вуглецеві низькощільні композити, методи одержання, їх недоліки

Низькощільні високотемпературні матеріали мають особливе значення у сучасній техніці, оскільки характеризуються високим рівнем експлуатаційних параметрів, у тому числі низькою теплопровідністю, що забезпечує можливість їх використання за умови високої температури.

Створення пористих структур є можливим декількома способами, а саме:

- спіканням дисперсних систем за певних умов;
- застосуванням неорганічних та органічних піноутворювачів;
- використанням процесів газоутворення під час процесів хімічних перетворень.

Недоліками таких методів є низька міцність одержаних матеріалів, їхня не технологічність, а також крізний і нерегулярний характер пористості.

Високопористі вуглеграфітові матеріали одержують пресуванням прес-порошків з в'язучим матеріалом із додаванням пороутворювачів з наступним випаленням і графітацією.

Всі вуглеграфітові матеріали у своїй основі містять вуглець, що має ряд властивостей, які дозволили застосувати його для широкого спектру виробів, де майже кожний вид має специфічні властивості.

Головну роль у створенні такого різновиду виробів відіграють, передусім, вуглецеві речовини, а також їх складна переробка, спрямована на надання тих або інших властивостей.

Пояснення наявної різноманітності фізичних властивостей різних видів вуглецевих речовин лежить у величині й угрупованні окремих

кристалів, а також у специфічності самої кристалічної структури графіту [1,2].

Вуглець має ряд найважливіших властивостей, які і зумовили головні технологічні прийоми продукування виробів на його основі.

Внаслідок низького тиску пари вуглецю всі процеси під час виготовлення різних видів виробів відбуваються у твердому стані.

Все це призводить до необхідності продукувати вуглеграфітові вироби із зернистих вуглецевих матеріалів, сполучаючи окремі зерна в'язучим матеріалом, який під час випалення сформованих деталей перетворюється на кокс та утворює міцну ґратку, що утримує форму деталі та надає їй необхідну міцність.

У електродній промисловості освоєно і продукують безліч вуглецевих матеріалів. Нині вуглеграфітові матеріали широко використовують під час виготовлення різних апаратів і машин для хімічної промисловості, служать як конструкційні матеріали, коли використовують їх цінні антикорозійні та теплопровідні властивості.

Антифрикційні властивості графіту широко застосовують під час виробництва підшипників і кілець ущільнювачів, які працюють у дуже важких умовах (середовище, температура і т. д.), де не можуть служити звичайні матеріали. У атомній енергетиці графітові матеріали застосовують у будівництві реакторів, де вони виконують роль уповільнювачів і відбивачів нейтронів.

Усі види вуглеграфітових матеріалів є досить міцними, добре витримують коливання температури й обробляються різальним і шліфуючим інструментом, що дозволяє щільно приганяти деталі апаратури та навіть виготовляти точні деталі [3].

Завдяки поєднанню хімічної стійкості з доброю теплопровідністю графіт є незамінним матеріалом для теплообмінної апаратури й агресивних рідин.

У промисловості пористі вуглецеві матеріали виготовляють у вигляді вугільних фільтрів, які характеризуються високими антикорозійними властивостями [4].

Пористі вироби застосовують для фільтрації газу, нафти та різних рідин, які вважаються такими, що є важко фільтрувальними у хімічній і паперовій промисловості.

Полімерна матриця (в'язучий матеріал) є найважливішим компонентом композиційного матеріалу, яка визначає його технологічні й експлуатаційні властивості. У технології одержання «штучного» графіту фенольні смоли використовують для просочення пресованих виробів з метою підвищення їх щільності, тобто надання газонепроникності та міцності [5]. У виробництві композиційних конструкційних пластиків найбільше значення мають в'язучі матеріали, які є низьков'язкими або легкокорозійними продуктами (олігомерами), та здатними перетворюватися на полімер сітчастої структури за дією теплоти, затверджувачів, каталізаторів або ініціаторів затвердіння. Тому тип в'язучого матеріалу та процеси, що протікають під час його тверднення, визначають умови одержання пластиків і формування їх властивостей [6].

Основним компонентом більшості в'язучих матеріалів є суміш реакційно-здатних олігомерів. Природа олігомерів, тип, кількість і розташування реакційно-здатних груп, а також молекулярна вага визначають температуру розм'якшення та розчинність, в'язкість розплавів, просочуючу та змочуючу здатність, умови затвердіння і характер процесів, що відбуваються при цьому, а також структуру та властивості твердого в'язучого матеріалу. Якщо функціональні групи олігомерів є здатними реагувати між собою з утворенням сітчастого полімеру, то затвердіння в'язучого матеріалу здійснюється за дією підвищеної температури (у разі термореактивних смол) або каталізаторів (чи ініціаторів) затвердіння. Одержання складних карбідів з високою пористістю описано у роботі [8].

Одним із методів виготовлення високопористих матеріалів є введення та наступна карбонізація додань [9,10]. У матеріалах, що одержують за допомогою такого способу, пористість (в основному відкрита пористість) складає 55...60 %. Як додань, що карбонізуються, використовують переважно малозольні поліфракційні органічні речовини: порошкоподібну дереви-

ну, вуглеводні, а також нафтовий кокс і гранульовані кульки полістиролів. Під час додавань, які карбонізуються, утворюється вуглецевий залишок.

На формування структури високопористих вуглеграфітових матеріалів в основному впливає вміст та гранулометричний склад утворювача пор, у тому числі його хімічна природа, розмір вузьких фракцій і форма часток наповнювача, умови його попередньої термічної обробки, співвідношення «наповнювач : в'язучий матеріал», а також вид в'язучого матеріалу, спосіб формування заготовки та технологічні параметри процесу [11].

Певна роль у процесах формування структури належить способам гомогенізації маси, а також умовам термічної обробки заготовок [12].

До головних чинників, що впливають на формування пористої структури у вуглецевих матеріалах, відносять [13]:

- співвідношення між наповнювачем і в'язучим матеріалом у прес-порошку;
- природу наповнювача та в'язучого матеріалу;
- розподіл в'язучого матеріалу між частками під час змішування та пресування;
- гранулометричний склад наповнювача;
- тиск пресування;
- вид і кількість додань, що утворюють пори;
- температуру та тривалість випалу;
- наявність додаткових просочень з наступним випалом;
- температуру графітації.

Розміри пор у графіті можна змінювати за рахунок форми та розмірів додань, що утворюють пори, за умови однакового процентного співвідношення їх у шихті. При цьому одержують матеріали з однаковою сумарною пористістю, але різними розмірами пор.

Результати досліджень, пов'язаних із пошуком оптимальної технології одержання високопористих матеріалів і використанням утворювачів пор до випуску промислової продукції, є частково узагальненими у роботі [14], де якнайповніше розглянуто способи введення до шихти утворювачів пор. Автори одержали пряму залежність загальної пористості матеріалів від вмісту утворювача пор, проте за великим вмістом зазначеного утворювача пор, зокрема лігніну та деревного борошна, спостерігають відхилення від цієї залежності. Це обумовлено тим, що під час термообробки такі утворювачі пор повністю не розкладаються, а створюють коксовий зали-

шок, який знижує загальну пористість матеріалів [15].

У загальному разі, якщо утворювач пор під час термічної обробки вилучається повністю, то пористість матеріалу не залежить від його хімічної природи та вибирання його обумовлено технологічністю й економічними показниками.

Необхідність виготовлення пористих виробів з непластичних матеріалів призводить до розробки цілого ряду методів формування штучних матеріалів [16]. Найбільш поширеними є наступні методи непластичної технології:

- литво з водних суспензій у гіпсові форми;
- пресування порошкоподібних мас у різних варіантах;
- пресування за високої температури у графітових формах.

Вибирання того або іншого методу залежить від вимог, які пред'являють до геометричної форми, розміру та точності відтворення поверхні й габариту виробів.

Під час литва у пористі форми суспензію наливають і витримують у формі для утворення виробу, що формують завдяки капілярним силам всмоктування, які зумовлюють течію рідкої фази до стінок форми.

Якісне формування заготовок може бути досягнутим тільки у разі доброї плинності суспензії, її високої седиментаційної й агрегативної стійкості за високим вмістом твердої фази, а також доброго наповнювання форми.

Дисперсність часточок, що розподілено у суспензії, визначає його стійкість, в'язкість і впливає на щільність одержаних заготовок. Із збільшенням дисперсності часточок зростає здатність зв'язувати воду, і тому суспензії, що містять дисперсні (до 5...10 мкм, переважно 1...2 мкм) часточки, у більшості випадків мають більшу в'язкість, ніж суспензії з грубим порошком. Вищу щільність забезпечують порошки сферичної форми з мінімальною пористістю часточок. Рідку фазу для приготування суспензії вибирають індивідуально із забезпеченням малої в'язкості та хімічної інертності до твердих фаз суспензії.

Приготування суспензії здійснюють одностадійним або двостадійним способами, а також способом граничного насичення із додаванням зернистого наповнювача. За одностадійним способом заздалегідь роздроблений матеріал піддають мокрому помелу, за двостадійним способом спочатку здійснюють сухий помел, а потім – мокрий помел з метою одержання суспензії. При цьому утворюється тверда фаза з меншою дисперсністю. У даному разі шлікери мають ве-

лику вологість, а щільність і міцність одержаних заготовок виявляються нижче, ніж за одностадійним приготуванням шлікера. Прискорення операції сухого подрібнення за двостадійним способом здійснюють додаванням поверхнево-активних речовин. Заготовки значної щільності одержують шляхом додавання до шлікерів на стадії перемішування крупнозернистих порошоків; цей спосіб є найбільш ефективним під час формування великогабаритних і товстостінних виробів, оскільки забезпечує велику швидкість набирання маси заготовки та малу їх усадку під час сушіння.

Застосування шлікерного формування під час створення матеріалів, армованих дискретними волокнами, дозволяє розподілити волокна та порошок рівномірно щодо об'єму тіла. Цим забезпечується однорідність властивостей матеріалу. Видалення дисперсійного середовища з шлікера можна здійснити, не удаючись до її вибирання матеріалом форми. У цьому разі здійснюють:

- шлікерне формування під вакуумом у металевих формах з перфорованими стінками (зсередини стінки форми покривають паперовою масою, а зовні форми створюють розрідження, яке і забезпечує відведення рідини з шлікера);

- шлікерне формування під тиском у роз'ємних формах із стінками, виконаними з пористого матеріалу (спечений скляний порошок, пластик), за якими знаходяться порожнини для відведення рідини, що видавлюють з шлікера;

- виморожування рідини (наприклад, не адсорбуючу форму зі шлікером поміщають у ванну із суміші бензину та твердої вуглекислоти з температурою  $-40\text{ }^{\circ}\text{C}$ ); заморожені заготовки після витягання з форми поміщують у вакуумну камеру та висушують сублимацією.

Волокнисті теплоізоляційні матеріали є окремим класом гетерогенних систем, які можна вважати композиційними матеріалами [17].

Волокнисті системи з хаотичною структурою широко застосовують як теплоізоляційні та конструкційні матеріали [18]. На основі рослинних, синтетичних і скляних волокон розроблено ефективні теплоізоляційні матеріали для низьких і помірних температур (232...723 К). За більш високої температури використовують мінеральну вату, азбестове та базальтове волокно (до 1273 К), графітове волокно, повсть і дротяну плутанку з жаростійких металів – вольфраму, молібдену (до 2773 К).

У конструкційних матеріалах волокна виконують функції силового каркасу, що забезпечує

високі властивості міцності та можливість деформацій у необхідному напрямі.

Останніми роками розроблено нові композиційні матеріали на основі плетених волокон з електропровідних матеріалів (тканини з ніхромом, тканини з графітованої віскози), які використовують як гнучкі тепловіділяючі елементи. Зазначені тепловіділяючі елементи застосовують під час розробки спеціального теплового захисту термостатувальних пристроїв і нагрівачів.

Усе різноманіття волокнистих матеріалів за характером структури можна поділити на три основні групи, а саме [19]:

- матеріали з хаотичним розподілом волокон в об'ємі (вата, повсть, очоси тощо);
- композиційні матеріали з впорядкованим плоским розподілом волокон (тканини, мати, сітки, каркаси);
- композиційні матеріали, що є різними комбінаціями хаотичного та впорядкованого розташування шарів волокнистого матеріалу.

#### *Висновки.*

1. Існуючі на сьогодні методи та технології не дозволяють повною мірою здійснювати регулювання рівномірного розподілу пористості та щільності карбонізованих вуглецевих матеріалів, а, отже, й забезпечити кінцеві властивості матеріалів. Звичайними методами, що вживають у технології вуглеграфітових матеріалів, не можна добитися значного змінювання пористості, тим більше управління розмірами пор. Традиційні методи підвищення пористості вуглецевих матеріалів є не технологічними, а її утворення носить крізний і нерегульований характер.

2. У відомих роботах не вивчено вплив в'язкості на процеси седиментації часточок під час зливання суспензії, що впливає на розподіл щільності за об'ємом матеріалу, а також не враховано змінювання властивостей компонентів вуглецевого матеріалу в процесі високотемпературної обробки.

#### **Бібліографічний список**

1. **Чалых, Е. Ф.** Технология углеграфитовых материалов [Текст] / Е. Ф. Чалых – М. : Металлургия, 1983. – 340 с.
2. **Рогайлин, М. И.** Справочник по углеграфитовым материалам [Текст] / М. И. Рогайлин, Е. Ф. Чалых. – Химия : Ленинградское отделение, 1974. – 206 с.
3. **Серков, А. Т.** Производство вискозных штапельных волокон [Текст] / А. Т. Серков. – М. : Химия, 1986. – 256 с.
4. **Нагорный, В. Г.** Свойства конструкционных материалов на основе углерода [Текст] / В. Г. Нагорный, А. С. Котосонов, В. С. Островский и др. – М. : Металлургия, 1975. – 336 с.
5. **Фиалков, А. С.** Углеродные материалы [Текст] / А. С. Фиалков. – М. : Энергия, 1979. – 320 с.
6. **Фиалков, А. С.** Углерод, межслоевые соединения и композиты на его основе [Текст] / А. С. Фиалков. – М. : Аспект Пресс, 1997. – 714 с. – ISBN 5-7567-019-07.
7. **Конкин, А. А.** Термо-, жаростойкие и негорючие волокна [Текст] / А. А. Конкин. – М. : Мир, 1978. – 112 с.
8. **Хакимова, Д. К.** Рентгеноструктурное исследование продуктов карбонизации фенолоформальдегидной и фурфуролформальдегидной смол [Текст] / Д. К. Хакимова, Э. В. Маслова, В. А. Филимонов и др. // Конструкционные материалы на основе графита : труды НИИГрафит. – М. : Металлургия. – 1972. – № 7. – С. 98-106.
9. **Бушуев, Ю. Г.** Углерод-углеродные композиционные материалы [Текст] / Ю. Г. Бушуев, М. И. Персин, В. А. Соколов; справочник. – М. : Металлургия, 1994. – 128 с. – ISBN 5-229-01167-X.
10. **Буря, А. И.** Углерод-углеродные композиты – получение, свойства и применение в углетермии [Текст] / А. И. Буря, В.В. Байгушев, М. В. Бурмистр. – Днепропетровск : ДГАУ, 2012. – 131 с. – ISBN 978-966-2267-22-8.
11. **Дорошенко, Ю. Е.** Связующие для композиционных полимерных материалов [Текст] / Ю. Е. Дорошенко, Е. Д. Лебедева ; учеб. пособие. – М. : РХТУ им. Д.И. Менделеева, 2003. – 55 с. – ISBN 5-7237-0429-X.
12. **Лысенко, А. А.** Мировой рынок углеродных волокон [Текст] / А. А. Лысенко, В. А. Лысенко // Композитный мир. – 2006. – № 2. – С. 38-40.
13. **Бутырин, Г. М.** Высокопористые углеродные материалы [Текст] / Г. М. Бутырин. – М. : Химия, 1976. – 192 с.
14. **Hill, J.** Advanced carbon-carbon composites for structural applications [Text] / J. Hill, C. R. Thomas, E. J. Walker // Carbon Fibers. Their Place in Modern Technology, 1989. – No. 9. – Pp. 122-130.
15. **Levis, C. F.** The unique capabilities of carbon-carbon composites [Text] / C. F. Levis. – Materials Engineering, 1989. – Pp. 27-31.
16. **Ануфриенко, В. Ф.** Особенности состояния атомов углерода на поверхности углеродных волокон из ПАН по данным РФЭС [Текст] / В. Ф. Ануфриенко, М. А. Авдеенко, А. Н. Боронин // Композиты : междунар. конф, 03-05.10.1990. : тезисы докладов. – М., 1990. – С. 10-11.
17. **Симамура, С.** Углеродные волокна [Текст] / С. Симамура, А. Синдо, К. Коцука и др. ; под ред. С. Симамуры ; пер. Ю. М. Товмасыана. – М. : Мир, 1987. – 304 с.

18. **Конкин, А. А.** Свойства и области применения композиционных материалов на основе углеродных волокон [Текст] // А. А. Конкин, В. Я. Варшавский // Химические волокна. – 1982. – № 1. – С. 4-9.
19. **Diefendorf, R. J.** Comparison of the various new high modulus fibers for reinforcement of advanced composites with polymers, metals and ceramics as matrix [Text] / R. J. Diefendorf. – Ibid, 1985. – Pp. 47-61.

**КАРПЕНКО АННА ВЛАДИМИРОВНА**, ассистент кафедры металлургии, Запорожская государственная инженерная академия (Запорожье, Украина). E-mail: abkarprnko\_77@meta.ua

**ВОЛЯР РОМАН НИКОЛАЕВИЧ**, кандидат технических наук, доцент кафедры металлургии, Запорожская государственная инженерная академия (Запорожье, Украина). E-mail: voron@meta.ua

**ПАНОВА ВЕРА ОЛЕГОВНА**, ассистент кафедры металлургии, Запорожская государственная инженерная академия (Запорожье, Украина). E-mail: vera\_ferra@mail.ru

**БЕСПАЛОВ РУСЛАН ИГОРЕВИЧ**, кандидат технических наук, доцент кафедры металлургии, Запорожская государственная инженерная академия (Запорожье, Украина). E-mail: rubespalov@gmail.com

**ГОЛЕВ ЕВГЕНИЙ АЛЕКСАНДРОВИЧ**, аспирант кафедры металлургии, Запорожская государственная инженерная академия (Запорожье, Украина) E-mail: lonkuper1989@gmail.com

### СОВРЕМЕННОЕ СОСТОЯНИЕ ПОЛУЧЕНИЯ НИЗКОПЛОТНЫХ УГЛЕРОДНЫХ МАТЕРИАЛОВ

Рассмотрены методы получения углеграфитовых материалов и углеродных композитов низкой плотности с высоким уровнем эксплуатационных параметров. Показано, что на формирование структуры высокопористых материалов основное влияние оказывают содержание и гранулометрический состав порообразователя, в том числе его химическая природа, размер фракций и форма частиц наполнителя, условия его предварительной термической обработки, соотношение «наполнитель - связующее», а также вид связующего, способ формования заготовки и технологические параметры процесса.

Ключевые слова: углеграфитовые низкоплотные материалы, углеродные низкоплотные композиты, методы получения, их недостатки

**KARPENKO ANN**, Assistant of Department of Metallurgy, Zaporizhska State Engineering Academy (Zaporizhzhia, Ukraine). E-mail: abkarpenko\_77@meta.ua

**VOLYAR POMAN**, Candidate of Technical Sciences, Associate Professor of Department of Metallurgy, Zaporizhska State Engineering Academy (Zaporizhzhia, Ukraine). E-mail: voron@meta.ua

**PANOVA VERA**, Assistant of Department of Metallurgy, Zaporizhska State Engineering Academy (Zaporizhzhia, Ukraine). E-mail: vera\_ferra@mail.ru

**BESPALOV RUSLAN**, Candidate of Technical Sciences, Associate Professor of Department of Metallurgy, Zaporizhska State Engineering Academy (Zaporizhzhia, Ukraine). E-mail: rubespalov@gmail.com

**GOLEV EUGENIY**, Aspirant of Department of Metallurgy, Zaporizhska State Engineering Academy (Zaporizhzhia, Ukraine). E-mail: jonkuper1989@gmail.com

### MODERN STATE OF MAKING OF LOW-DENSITY CARBON MATERIALS

The methods of making of carbon-graphite materials and carbon composites of low density with the high level of operating parameters are considered. It is shown that on forming of structure for high-porous materials basic influence is rendered content and grain-size distribution of porous-forming, including its chemical nature, size of factions and form of particles of filler, conditions of its preliminary thermal treatment, correlation «filler-connective», and also type of connective, method of shaping of billet and technological parameters of process.

Keywords: carbon-graphite low-density materials, carbon low-density composites, methods of making, there defects

Стаття надійшла до редакції 25.02.2017 р.

Рецензент, проф. Г.О. Колобов

Текст даної статті знаходиться на сайті ЗДІА в розділі Наука  
<http://www.zgia.zp.ua>