

МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ І НАУКИ УКРАЇНИ
ЗАПОРІЗЬКИЙ НАЦІОНАЛЬНИЙ УНІВЕРСИТЕТ

ІНЖЕНЕРНИЙ НАВЧАЛЬНО-НАУКОВИЙ ІНСТИТУТ ІМ. Ю. М. ПОТЕБНІ

(повна назва кафедри)

Кваліфікаційна робота (проект)

(рівень вищої освіти)

на тему Технологія отримання вузькозерних композиційних матеріалів з профільованою поверхнею.

Виконав: студент 4 курсу, групи Б.136 - НЧМ
спеціальності металургія чорних металів
(код і назва спеціальності)

спеціалізації _____
(код і назва спеціалізації)

освітньої програми металургія
(назва освітньої програми)

Вітвиченко Олег Ігорович
(ініціали та прізвище)

Керівник професор Скачков В.О.
(посада, вчене звання, науковий ступінь, прізвище та ініціали)

Рецензент професор Прутський Д.
(посада, вчене звання, науковий ступінь, прізвище та ініціали)

Запоріжжя
2022

**МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ І НАУКИ УКРАЇНИ
ЗАПОРІЗЬКИЙ НАЦІОНАЛЬНИЙ УНІВЕРСИТЕТ**

Інженерний навчально-науковий інститут ім. Ю.М. Потебні _____
 Кафедра металургії _____
 Рівень вищої освіти Бакалаврський _____
 Спеціальність Металургія чорних металів _____
(КОД ТА НАЗВА)
 Спеціалізація _____
(КОД ТА НАЗВА)
 Освітня програма _____

ЗАТВЕРДЖУЮ

Завідувач кафедри

« _____ » _____ 20 _____ року

ЗАВДАННЯ

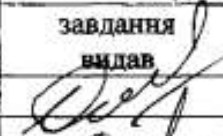
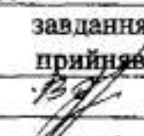
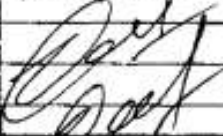
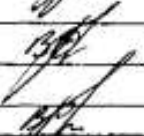
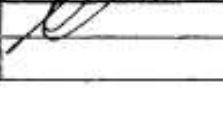
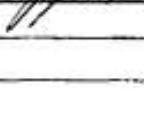
НА КВАЛІФІКАЦІЙНУ РОБОТУ (ПРОЄКТ) СТУДЕНТОВІ (СТУДЕНТЦІ)

Вініченко Олег Ігорович

(прізвище, ім'я, по батькові)

- 1 Тема роботи (проєкту) Технологія отримання вуглецевих композиційних матеріалів з проєкційною пористістю
- керівник роботи професор Скачнов Віктор Олександрович
(прізвище, ім'я, по батькові, науковий ступінь, вчене звання)
- затверджені наказом ЗНУ від « _____ » _____ 20 _____ року № _____
- 2 Строк подання студентом роботи 12.06.2022
- 3 Вихідні дані до роботи вуглецевий композиція, вуглецеві волокна, міцнісні з'єднання, пориста структура, проф. лобання пор.
- 4 Зміст розрахунково-пояснювальної записки (перелік питань, які потрібно розробити) Загальна частина, технологічна частина, розрахунок.
- 5 Перелік графічного матеріалу (з точним зазначенням обов'язкових креслень)
Титульний лист, характеристики волокон, способи композування, механічні властивості, параметри технології, краєві пористості, щільність розподілу, властивості, технологічні режими, розподіл діоксиду, ступень просочення, висновки


6 Консультанти розділів роботи

Розділ	Прізвище, ініціали та посада консультанта	Підпис, дата	
		завдання видав	завдання прийняв
1. Загальна часовина	Скачков В.О. професор		
2. Технічна записка	Скачков В.О. професор		
3. Розрахунок кова	Скачков В.О. професор		

7 Дата видачі завдання _____

КАЛЕНДАРНИЙ ПЛАН

№ з/п	Назва етапів кваліфікаційної роботи	Строк виконання етапів роботи	Примітка
1	Загальна часовина	05.05.2022	
2	Технічна записка	20.05.2022	
3	Розрахунок	1.06.2022	
4	Оформлення пояснювальної записки	10.05.2022	

Студент  (підпис) Вініченко О.І. (ініціали та прізвище)

Керівник роботи (проекту)  (підпис) Скачков В.О. (ініціали та прізвище)

Нормоконтроль пройдено
 Нормоконтролер  (підпис) _____ (ініціали) _____ (прізвище)

РЕФЕРАТ

Розрахунково – пояснювальна записка: 52 сторінок, 10 рисунків, 17 таблиць і 31 літературних джерела.

вуглецевий композит, вуглецеві волокна, полімерні зв'язуючі, пориста структура, профілювання пор

Тема бакалаврської роботи: «Технологія отримання вуглецевих композиційних матеріалів з профільованою пористістю».

Мета роботи – дослідження технологічних особливостей отримання вуглецевих композиційних матеріалів з профільованою пористістю та дослідження функціональних властивостей отриманих карбонізованих вуглець-вуглецевих композиційних матеріалів.

У загальній частині представлено основні властивості та застосування матричних матеріалів та наповнювачів на основі вуглецевих волокон.

У другій частині представлено технологію отримання заготовок методами намотування та пресування з подальшою карбонізацією та профілювання пористої структури.

У третій частині наведено питання експериментального визначення газофікації компонентів вуглецевих композитів та використання отриманих результатів у процесі розрахунку профілювання пористої структури.

Зміст

Вступ	6
Розділ 1 Сировинні матеріали, властивості та технології виробів на основі карбонізованих полімер вуглецевих композитів	9
1.1 Антифрикційні вуглецеві композиційні матеріали	9
1.2 Склади та структура сполучних	11
1.3 Матричні матеріали, формування та властивості	11
1.3.1 Призначення та типи сполучних	11
1.3.2 Властивості та склад матричних матеріалів	12
1.4 Класифікація вуглецевих волокон	13
1.5. Наповнювачі на основі вуглецевих волокон	15
1.6 Структура та властивості вуглецевих композитів	16
1.6.1 Властивості вуглецевих композиційних матеріалів	16
1.6.2 Характеристики пористої структури	16
1.7 Вуглець -фторопластові композиційні матеріали	22
Розділ 2. Особливості технології формування виробів на основі карбонізованих вуглепластиків	25
2.1. Структура технології виробів із УКМ	25
2.2 Пресування заготовок із препрега на основі тканини	27
2.3. Формування заготовок методом намотування	27
2.4 Карбонізація вуглецевих композиційних матеріалів	30
Розділ 3 Технологія вуглецевих композитів із профільованою пористою структурою	35
3.1 Розрахунок щільності вуглецевого композиту зі змінною пористістю	35
3.2 Визначення швидкостей газифікації компонентів композиту	39
3.3 Моделювання процесу профілювання пористої	

структури ВКМ у проточному реакторі	42
3.4 Методи заповнення пористої структури композитів	46
3.4.1 Метод інфільтрації	46
3.4.2 Вакуумно - компрессионная пропитка	47
Загальні висновки	49
Список літератури	50

ВСТУП

Антифрикційні вуглеграфітові композиційні матеріали є сучасними високо затребуваними матеріалами.

Найбільше значення мають углець-фторопластові композиційні матеріали. Для їх армування використовуються мікропорошки графітів, штапельні та сплутані вуглецеві волокна, матричний матеріал представляється фторопластами, наприклад, фторопластом Ф4.

Углець-фторопластові композити найчастіше використовуються для футерованих фторопластом труб, відводів, трійників, хрестовин, переходів, клапанів запірних, мембранних з фторопластовим покриттям, емностей з внутрішнім футеруванням фторопластом товщиною до 7 мм.

Для виробництва карбонізованих вуглецевих композиційних матеріалів найчастіше використовують новолачні чи резольні фенолоформальдегідні смоли [2].

Для виготовлення сполучних новолачні смоли дроблять, змішують з затверджувачем, і при необхідності розчиняють в органічному розчиннику. Як затверджувач найчастіше використовують гексамітелентетрамін (ГМТА), вміст якого становить у межах 10-11% від ваги смоли.

Для полімерних вуглецевих композитів використовують волокнисті вуглецеві матеріали. У міру розвитку технології виробництва були отримані дуже важливі для сучасної техніки міцніші та високомодульні ВВ.

Відмінності між властивостями у всьому асортименті ВВ забезпечувалися головним чином з допомогою вибору кінцевих ТТО. Отримані волокна у разі відрізнялися співвідношенням хімічних елементів, а класифікація за цими ознаками задовільно охоплювала відомі види волокон.

Властивості вуглецевих композиційних матеріалів визначаються великою кількістю факторів: властивостями армуючого наповнювача і матриці, ступенем наповнення, адгезією на межі розділу наповнювач - матриця, умовами просочення, затвердіння, карбонізації, графітації, кількістю циклів просочення.

Для вуглецевих композиційних матеріалів характерним є поліпшення деяких механічних характеристик з підвищенням температури. Це обумовлюється релаксацією внутрішньої напруги за рахунок поліпшення пластичних характеристик при підвищених температурах та зниженням дефектів внаслідок термічного розширення матеріалу при повторному нагріванні до температури виготовлення.

Властивості вуглецевих полімерних матеріалів різних структур характеризуються значеннями коефіцієнтів тертя в межах 0,05 ... 0,25,

низьким водопоглинанням, досить високими характеристиками міцності.

Одним із найбільш затребуваних матеріалів є вуглецевий композит на основі пірографітової матриці. Піролітичний графіт утворюється при температурі не нижче 2073 К. Щільність пірографіту становить 2,10 – 2,15 г/см³, пористість не більше 1,0 %, міцність при стисканні в межах 100...140 МПа, теплопровідність 336 Вт/м•К в площині осадження та 4,4 Вт/м•К – у перпендикулярній площині.

Пресування заготовок з композиційних матеріалів передбачає призначення та управління температурою, тиском та часом витримки. На якість композиційного матеріалу в пресованій заготівлі істотно впливають температура пресматеріалу і прессформи при завантаженні, швидкість підйому температури, число і тривалість підпресування, характер дії зусилля, швидкість і умови охолодження виробу [19,20].

Методи намотування застосовуються для формування заготовок виробів у вигляді осесиметричних та осенесиметричних тонкостінних оболонок, товстостінних труб та конусів, не оболонкових сітчастих або стрижневих конструкцій [20, 21].

Для реалізації процесу намотування використовуються армуючі наповнювачі у вигляді стрічок, що складаються з ниток або джгутів, тканин або тканин. У процесі укладання на технологічну поверхню армуючий наповнювач просочується рідким сполучним і реалізується «мокра» намотування. Якщо для намотування використовується препрег, то реалізується «суха» намотування.

Властивості вуглецевих полімерних матеріалів різних структур характеризуються значеннями коефіцієнтів тертя в межах 0,05 ... 0,25, низьким водопоглинанням, досить високими характеристиками міцності.

Головними завданнями технології карбонізації вуглецевих полімерних матеріалів є вибір температурного режиму нагрівання, вибору захисного середовища, стабілізації форми виробів та вимог екологічної безпеки [22].

Процес карбонізації полімерів забезпечує термохімічне перетворення полімерних молекул на вуглецевий залишок. У процесі карбонізації розриваються слабкі зв'язки органічної молекули, розрив яких забезпечує виділення летких продуктів. У цьому виникають нові міцні вуглець – вуглецеві зв'язку.

У процесі газофазного ущільнення вуглецевих композитів найважливіше значення має пориста структура. Наявність транспортних пір та їх геометрична форма забезпечують якісне ущільнення піролітичним вуглецем в умовах ізотермічного методу і методу зони піролізу, що радіально переміщається [26, 27].

Головне завдання профілювання пористої структури карбонізованого вуглепластика полягає у створенні конусоподібної форми транспортних пір, що розширюється від центру товщини стінки карбонізованої заготовки до її поверхні.

Процес профілювання пористої структури реалізується методом газифікації у проточному термохімічному реакторі серед діоксиду вуглецю.

Основними технологічними параметрами газифікації є тривалість процесу, початкова пористість вуглецевого композиту, температура та концентрація газового реагенту. Початкова пористість формується на етапах виготовлення вуглепластика та процесу його карбонізації. Температура та концентрація газового реагенту задають швидкість процесу газифікації, яка визначає структуру пор по товщині вуглецевого композиту.

Аналіз експериментальних кривих показує, що пори мають радіус, що збільшується, від середини товщини стінки заготовок з карбонізованих вуглецевих композитів до їх поверхні.

Розділ 1 Сировинні матеріали, властивості та технології виробів на основі карбонізованих полімервуглецевих композитів

1.1 Антифрикційні вуглецеві композиційні матеріали

Антифрикційні вуглецеві композиційні матеріали класифікуються за технологічними ознаками дві групи [1].

Першу групу складають матеріали, у яких як сполучна використовується кам'яновугільний або нафтовий пек. До цієї групи відносяться антифрикційні обпалені композити та позначаються індексами АТ, а також антифрикційні графітовані матеріали з позначенням артеріальної гіпертензії.

До другої групи належать композиційні матеріали на основі матричних компонентів, що являють собою штучні полімерні смоли. Композити цієї групи представляються антифрикційними графітопластами та маркуються як АФГ або АМС – матеріали на основі органічних термореактивних смол. Матеріали, що відносяться до першої групи композиційних матеріалів, досить пористі. Пористість матеріалів марки АТ досягає 16 - 20%, а марки АГ - 12-17%.

Пористу структуру цих матеріалів заповнюють рідкофазними методами з просоченням смолами або металевими розплавами. Просочення смолами забезпечує підвищення щільності, механічної міцності, призводить до зниження газо- та водопроникності.

Просочення металевими сплавами забезпечує їх використання в умовах сухого тертя або в різних середовищах без змащення – воді, рідкому паливі, фреоні тощо. Як металеві сплави зазвичай використовуються сплави алюмінію, бабіти, бронзи.

Найбільше значення мають вуглеродфторопластові композиційні матеріали. Як аруючі матеріали використовуються мікропорошки графітів, штапельні і сплутані вуглецеві волокна, матричний матеріал представляється фторопластами, наприклад, фторопластом Ф4.

Деякі характеристики вуглеродфторопластових композитів представлені у табл. 1.1.

Властивості вуглецевих полімерних матеріалів різних структур представлені в табл. 1.2. Вони характеризуються значеннями коефіцієнтів тертя в межах 0,05 ... 0,25, низьким водопоглинанням, досить високими характеристиками міцності.

Композиційні матеріали на основі мікропорошків високощільного графіту МПГ-6, нітриду бору та кам'яновугільного після проведення процесу

карбонізації представлені в табл. 1.3. Ці матеріали застосовуються для підшипників сухого та напівсухого тертя, ущільнення масляних порожнин компресорів та газотурбінних двигунів.

Таблиця 1.1 Властивості графітофторопластових антифрикційних матеріалів [1]

Показники	7В-2А	АФГМ	АФГМ-80ВС
Щільність, г/см ³	1,9-2,0	2,1-2,3	2,05-2,15
Водопоглинання, %	0-0,1	0-0,02	0-0,05
Межа міцності при стисканні, кгс/см ²	350-580	150-260	110-190
Межа міцності при згині, кгс/см ²	200-300	100-150	-
Коефіцієнт теплопровідності (293 К), ккал/м•ч•оС	7-15	1,0-1,5	0,5-1,0
Допустима робоча температура, до	523	450	473

Таблиця 1.2. Властивості графітопластових антифрикційних матеріалів [1]

Показники	АМС-1	АМС-3
Щільність, г/см ³	1,76-1,80	1,78-1,80
Межа міцності при стисканні при 293 К, МПа	150,0-160,0	100,0-110,0
Межа міцності при стисканні при 473 К, МПа	30,0-40,0	26,0-32,0
Водопоглинання, вага. %	0,1-0,2	0,01
Коефіцієнт теплопровідності (293 К), ккал/м•ч•оС	3-5	10-15
Коефіцієнт тертя	0,05-0,20	0,09-0,25

Вуглець-фторопластові композити найчастіше використовуються для футерованих фторопластом труб, відводів, трійників, хрестовин, переходів, клапанів запірних, мембранних з фторопластовим покриттям, ємностей з внутрішнім футеруванням фторопластом товщиною до 7 мм.

1.2 Склади та структура сполучних

Полімерна матриця композиційних вуглецевих матеріалів є найважливішим компонентом. Матриця забезпечує збереження форми та властивостей відформованої заготівлі, виробляє розподіл навантажень та напруг між компонентами композиту, задає властивості композиційного матеріалу загалом.

Залежно від марок сполучних, вони можуть надходити із заводу-виробника у готовому для застосування вигляді або виготовляються з окремих компонентів безпосередньо перед використанням.

Як головний компонент полімерних сполучних є реакційноздатні олігомери, які представляються полімерними смолами.

Для затвердіння смол, реакційні групи яких безпосередньо не реагують між собою, застосовуються спеціальні затверджувачі, які стають зв'язуючими ланками сітчастого полімеру.

Для прискорення процесу затвердіння смоли вводяться додатково каталізатори. Каталізатори тільки збільшують швидкість затвердіння та не входять до складу твердого полімеру.

Для завдання необхідної в'язкості сполучних використовують хімічно інертні розчинники. В'язкість сполучних забезпечує кращі умови суміщення з наповнювачем та задане співвідношення сполучне – наповнювач.

У разі високої рідкоплинності створюються умови стікання сполучного з волокнистих наповнювачів. У цьому випадку до складу сполучного вводиться загусники. Загущувачами служать полімери або високов'язкі олігомери, що розчиняються у сполучному.

1.3 Матричні матеріали, формування та властивості

1.3.1 Призначення та типи сполучних

До сполучних першого класу, які затверджуються за механізмом полімеризації, відносяться сполучні на основі ненасичених складних ефірів, епоксидні сполучні, полімалінати, олігоакрилати, циклоаліфатичні та деякі похідні циуранової кислоти.

До сполучних другого класу, які затверджуються за механізмом поліконденсації, відносяться фенолоформальдегідні смоли, аміноформальдегідні смоли, органічні органічні смоли кремнію і олігоциклічні сполучні.

Для виробництва карбонізованих вуглецевих композиційних матеріалів найчастіше використовують фенолоформальдегідні смоли. Ці смоли бувають двох типів – новолачними чи резольними [2].

Новолачні смоли виходять методом синтезування реакції фенолу з формальдегідом в кислому середовищі. Як каталізатор використовуються органічні кислоти [2].

Для синтезу високоплавких новолаків як каталізатор застосовується малеїнова кислота. У процесі синтезу молярне співвідношення формальдегіду та фенолу становить (0,75-0,85):1.

Для виготовлення сполучних новолачні смоли дроблять, змішують з затверджувачем, і при необхідності розчиняють в органічному розчиннику. Як затверджувач найчастіше використовують гексамітелентетрамін (ГМТА), вміст якого становить у межах 10-11% від ваги смоли.

Резольні смоли синтезують взаємодією фенолу з формальдегідом у лужному середовищі. Залежно від призначення резолю мольное співвідношення формальдегіду і фенолу становить від 1:1 до 3:1. Як каталізатор використовується гідроксид і карбонат натрію [2].

Залежно та умовами синтезу резольные смоли виходять твердими, високов'язкими чи рідкими. Для затвердіння резольних смол не потрібне застосування затверджувачів.

1.3.2 Властивості та склад матричних матеріалів

Одним із найбільш затребуваних матеріалів є вуглецевий композит на основі пірографітової матриці. Піролітичний графіт утворюється при температурі не нижче 2073 К. Щільність пірографіту становить 2,10 – 2,15 г/см³, пористість не більше 1,0 %, міцність при стисканні в межах 100...140 МПа, теплопровідність 336 Вт/м•К в площині осадження та 4,4 Вт/м•К – у перпендикулярній площині.

Для полімерних вуглецевих композитів застосовується новолачна фенолоформальдегідна смола СФ – 010 ГОСТ 18634 – 80 [2] яка є олігомер лінійної будови. Основні властивості новолачної фенолоформальдегідної смоли представлені у таблиці 1.3.

Таблиця 1.3 Властивості новолачної фенолоформальдегідної смоли СФ - 010

Щільність, кг/м ³	1220...1270
Температура краплепадіння, К	368...378
Зміст вільного фенолу, %	не более 9

У звичайних новолаках міститься [2]:

- орто-, пара – метиленових зв'язків: 50...60 %;
- пара –, пара – метиленових зв'язків: 25...30 %.

1.4 Класифікація вуглецевих волокон

Класифікація вуглецевих волокон (ВВ) часто проводиться за величиною кінцевої температури термообробки при отриманні ПВ методом термолізу органічної сировини, а також за вмістом вуглецю у складі продукту [3].

При обробці ПВ за умов низьких температур відбувається часткове, а потім більш глибоке збагачення продукту вуглецем і формується карбонізоване ПВ. При подальшому підвищенні температури часом відбувається кристалізація і настає фаза формування графітової структури.

Відповідно до технологічного режиму ВВ поділяють на три класи:

- 1) частково карбонізовані, температура термічної обробки (ТТО) до 773 К, вміст вуглецю (С) до 90 мас. %;
- 2) карбонізовані, ТТО 1073 - 1773 К, вміст С в межах 91-98 мас. %;
- 3) графітовані, ТТО вище 1773 К, зміст не менше 99 мас. %.

За такої класифікації всі волокнисті вуглецеві матеріали можна розділити на великі групи: низько- і високотемпературні. Перехід від однієї групи в іншу зазвичай досить гладкий, таке розмежування буває умовним і недостатньо коректним. Волокна, що формуються при низьких ТТО, є пірополімерами і не містять елементарного вуглецю, який присутній у них у структурі органічних сполук.

При однакової кінцевої ТТО ВВ можуть значно відрізнятися як у структурній впорядкованості, і всьому комплексу якостей. Відмінності між властивостями у всьому асортименті УВ забезпечувалися головним чином з допомогою вибору кінцевих ТТО. Отримані волокна у разі відрізнялися співвідношенням хімічних елементів, а класифікація за цими ознаками задовільно охоплювала відомі різновиду видів волокон.

У міру розвитку технології виробництва були отримані дуже важливі для сучасної техніки більш міцні та високомодульні УВ. У цьому випадку була використана їхня класифікація, заснована на фізико-механічних властивостях (табл. 1.4) [4].

Таблиця 1.4 Класифікація вуглецевих волокон за фізико-механічними властивостями

Класифікація	Міцність на розрив, МПа	Модуль Юнга, ГПа
Високоміцні	3000-7000	200-300
Високомодульні	2000-3000	350-700
Низькомодульні	500-1000	30-50
Середньої міцності	1000-2000	50-150

Останнім часом використовується класифікація вуглецевих волокон, що ґрунтується на відмінностях у галузях їх використання: для конструкцій, теплозахисту, матеріалів з регульованими електрофізичними та фізико-хімічними властивостями (сорбенти, носії каталізаторів, фільтри та ін.).

1.5. Наповнювачі на основі вуглецевих волокон

Вуглецеві композиційні матеріали конструкційного призначення формуються з вуглецевих волокон на основі поліакрилонітрилу та гідратцелюлози. Промисловість випускає вуглецеві армуючі наповнювачі у вигляді джгутів, стрічок, тканин.

У таблиці 1.5 представлені одномірні армуючі наповнювачі на основі вуглецевих волокон. Найбільш характерними властивостями таких армуючих елементів є лінійна щільність, щільність волокна, межі міцності на розтяг та модулі пружності.

У таблиці 1.6 представлені типи та характеристики вуглецевих стрічок та тканин. Основними характеристиками є ширина полотна, маса квадратного метра, щільність волокна.

Для підвищення функціональних характеристик тканини ТМП-3 та ТМП-4 оброблені серед природного газу з осадженням пірографіту.

Таблиця 1.5 Характеристики вуглецевих волокон та армуючих наповнювачів

Марка	ГОСТ, ТУ	Лінійна щільність, текс	Модуль пружності, ГПа	Межа міцності, ГПа	Щільність волокна, г/см ³
УКН-5000	ГОСТ 28008-88	410	210 ± 30	2,5	1,72 ± 0,04
УКН-П	ТУ 1916-169-05763346-96	410	235 ± 20	1,0 - 1,5	1,73 ± 0,03

«Арагон» УКН-3/НШ	СТО 75699440-010-2009	170 ± 10	250	3,0	1,72 ± 0,04
ГЖ Марка А Марка Б	ТУ 1916-301-51385208-2004	90 – 450 150 – 600	350 350	1,40 1,40	1,82 1,96
ГЖ-К	ТУ 1916-212-51385208-2002	550 ± 50	432	1,60	1,88
ГРАПАН-27	ТУ 1916-204-51385208-2001	200 - 740	270	2,1	1,72 ± 0,04
ВМН-4МТИ	ТУ 48-20-48-76	720 ± 50	450	2,44	1,85
ВМН-4	ТУ 48-20-48-76	350 ± 50	225	2,83	1,64
ВМН-4 МТИ-2	ТУ 48-20-48-76	540 ± 50	450	2,44	-
ВМН-4МТ	ТУ 48-20-48-76	550 ± 50	450	-	1,80
ВМВ	ТУ 48-20-98-77	700 ± 80	80	1,50	-
Урал-Н-24		650	100	1,80	1,45

Таблиця 1.6 Характеристики вуглецевих тканин та стрічок

Найменування	Ширина, мм	Маса 1м ² ,	Межа міцності у вуглепла- стику, ГПа	Щільність волокна, г/см ³	ГОСТ, ТУ
«Агро - С»	110 ± 20	25 ± 5	30	1,73 ± 0,05	СТО 75969440-012-2009
УОЛ-300-1-6К-80-ЭД	300 ± 7	80 ± 5	1,37*	-	ТУ 1916-167-05763349-96
УОЛ-300 Р	297 ± 7	38 ± 4	1,30*	-	ТУ 1916-167-05763349-96
ЛУ-П/0,1-А	255 ± 20	30 ± 5	0,70*	-	ГОСТ 28006-88
ЛУ-П/0,1-50	245 ± 20	30 ± 5	0,70*	1,49 ± 0,05	ТУ 1916-004-75969440-2008
ЭЛУР-П-А	245 ± 30	30 ± 5	0,90*	1,50 ± 0,05	ГОСТ 28006-88
ЭЛУР-0,08ПА	220 ± 20	15 ± 5	0,90*	1,50 ± 0,05	ГОСТ 28006-88
ЭЛУР-П марки КП	245 ± 20	30 ± 5	1,10*	1,71 ± 0,05	ТУ 1916-005-75969440-2008
ЛуВМ-350/0,12П	255 ± 25	30 ± 5	1,20	1,82 ± 0,03	СТО 75969440-

					008-2009
УТ-900	900 ± 7	260 ± 20	-	-	ТУ 1916-001-75969440-2007
«Арагон» УТ-900ПТ	900 ± 10	1000 ± 20	-	-	СТО 75969440-011-2009
Хортица	630 ± 30	400 ± 50	-	-	
ТГН-2М	600 ± 20	310 ± 25	-	1,4	ТУ 48-19-20
Етан	570 ± 20	350 ± 30	-	1,43	ТУ 48-4801D-015
ТМП-3	550 ± 30	285 ± 25	-	-	ТУ 48-20-37-78
ТМП-4	600 ± 20	400 ± 30	-	-	ТУ 48-20-76-76

1.6 Структура та властивості вуглецевих композитів

1.6.1 Властивості вуглецевих композиційних матеріалів

Властивості вуглецевих композиційних матеріалів визначаються великою кількістю факторів: властивостями армуючого наповнювача і матриці, ступенем наповнення, адгезією на межі розділу наповнювач - матриця, умовами просочення, затвердіння, карбонізації, графітації, кількістю циклів просочення - карбонізація, технологічними режимами газофаз.

При оцінці властивостей необхідно враховувати геометричне розташування волокон, що впливає на структуру та властивості композиту. Виходячи із сказаного порівняння властивостей вуглець-вуглецевих композиційних матеріалів необхідно проводити з урахуванням складу, структури армування, технології виготовлення та напрямки вирізки зразків цих матеріалів із заготовок та деталей [5, 6, 7, 8, 9].

Для вуглецевих композиційних матеріалів характерним є поліпшення деяких механічних характеристик з підвищенням температури. Це обумовлюється релаксацією внутрішньої напруги за рахунок поліпшення пластичних характеристик при підвищених температурах та зниженням дефектів внаслідок термічного розширення матеріалу при повторному нагріванні до температури виготовлення.

1.6.2 Характеристики пористої структури

Композиційні матеріали з пористою матрицею утворюються в

результаті проведення процесів карбонізації вуглепластиків на основі фенолоформальдегідних сполучних. Для карбонізованих композиційних матеріалів характеристики пористої структури відповідають класифікації М.М. Дубинина. В рамках запропонованої класифікації виділяються три типи пір [179]:

- мікропори з ефективним радіусом $r \cdot 10^{-9}$ м;
- перехідні порис радіусами не більше $r = 10^{-9} \dots 10^{-7}$ м;
- макропори з радіусами $r \cdot 10^{-7}$ м.

Композиційні матеріали, отримані газофазним ущільненням незв'язаних частинок у вигляді зерен, коротких або безперервних волокон, добре описуються глобулярною моделлю. Структура армуючих елементів таких матеріалів виходить шляхом пресування сухих порошків, коротких або безперервних волокон, а також намотування вуглецевих сухих волокон на формуючу оправку. Основними параметрами глобулярної моделі є діаметр глобул (d) та число контактів глобули із сусідніми глобулами (n).

Для довільної корпускулярної системи проміжки між частинками утворюють звивисту систему пір з розширеннями, що чергуються, і звуженнями. Така корпускулярна система може описуватись однорідною моделлю з постійними параметрами d і n . Для неоднорідної системи ці параметри є змінними.

Для систем та матеріалів з формою частинок, відмінною від сферичної, вводяться коефіцієнти форми.

Для глобулярних моделей відносна пористість безпосередньо пов'язана зі ступенем армування співвідношенням:

$$\varepsilon = 1 - \mu, \quad (1.1)$$

где ε – об'ємна відносна пористість, б/р;

μ – об'ємний ступінь армування, б/р.

При однакових діаметрах волокон по всіх напрямках і віддалених між найближчими точками перерізів сусідніх волокон, рівним h , об'ємний ступінь армування визначається формулою:

$$\mu = \mu_{кр} \left(\frac{1}{1 + h/d} \right)^2, \quad (1.2)$$

де $\mu_{кр}$ – об'ємний ступінь армування з рівномірним укладанням волокон;

d – діаметр волокон.

Карбонізовані вуглецеві композиційні матеріали є системою з багатьма складними каналами пір, що розрізняються за розмірами та формою. І тут неможливо дати точне опис реальної пористої структури. У наближеному поданні пористої структури використовуються якісні та кількісні характеристики.

Загальними якісними характеристиками пористої структури є:

- форма бічної поверхні;
- конфігурація поперечного перерізу пори;
- профіль пори у поздовжньому розрізі;
- звивистість порового каналу;
- взаємне з'єднання або перетин пір;
- взаємне розташування пір;
- пов'язаність елементів між собою;
- мікрорельєф поверхні стін пір.

Форма бічної поверхні пори визначається елементами пористого каркаса тіла. Стінки пори можуть бути плоскими або криволінійними із сферичними, циліндричними, еліптичними видами.

Поперечний переріз пори має складну конфігурацію. Контур перерізу реальної пори може наближатися до кола, еліпсу, багатогранника з плоскими або криволінійними межами. Площа та форма контуру перерізу значно змінюються вздовж осі пори.

Профіль поздовжнього розрізу пори може бути трубчастим, чечеточним (із звуженнями та розширеннями), сфероїдальним, пляшкоподібним.

Звивистість порового каналу визначається видом осьової лінії, яка буває дуже складною. Звивистість порового канла призводить до значного збільшення її довжини так, що дійсний шлях дифузної речовини виявляється більшим за товщину самого пористого тіла.

За взаємним розташуванням пори поділяються на транспортні, які відкриті з обох боків, тупикові пори та закриті. Відкриті та тупикові пори заповнюються при ущільненні з газової фази, закриті пори не заповнюються піровуглецем і залишаються без зміни.

По взаємному розташуванню пір розрізняють упорядковані структури, коли пори орієнтовані стосовно поверхні тіла одна до іншої, і неупорядковані, розташування пір у разі хаотичне.

Мікрорельєф поверхні стін пір визначається властивостями матриці та армуючих елементів тіла, а також способами його формування.

Кількісними характеристиками пористої структури тіла є [10]:

- загальна пористість;
- розміри радіусів пор;
- розподіл пор за розмірами;
- питома поверхня пористого простору;
- коефіцієнти звивистості пор;
- масопровідність пористої структури.

Загальна пористість задається сумарним обсягом пор всіх розмірів в одиниці об'єму або маси тіла і вимірюється відповідно м³/м³ або м³/кг.

Розподіл пор за розмірами визначається інтегральною функцією розподілу. Інтегральна функція задає відносну частку пор, що мають радіус менше або дорівнює поточному значенню r :

$$\varepsilon_r = F(r), \quad (1.3)$$

де $F(r)$ – інтегральна функція розподілу пор за радіусами.

Похідна за радіусом від функції $F(r)$ називається диференціальною функцією розподілу пор за розмірами:

$$f(r) = \frac{dF(r)}{dr}. \quad (1.4)$$

Враховуючи наведені вирази, загальна пористість визначається наступним інтегральним співвідношенням:

$$\varepsilon = \int_{r_{\min}}^{r_{\max}} \frac{dF(r)}{dr} dr. \quad (1.5)$$

Питома поверхня $S_{уд}$ пористого простору визначається як сумарна площа бічної поверхні пор в одиниці об'єму тіла та має розмірність відповідно м²/м³. Визначення питомої поверхні ґрунтується на вимірі об'єму молекул інертного газу або пари, що покривають всю бічну поверхню пор шаром в одну молекулу. За відомим обсягом моношару, можна розрахувати величину питомої поверхні

$$S_{уд} = \frac{C_M}{M} \cdot N_A \cdot A_M \cdot 10^3, \quad (1.6)$$

де C_M – величина заповнення моношару;

M – молекулярна маса сорбату;

N_A – число Авогадро;

A_M – площа поперечного перерізу молекул сорбату.

Коефіцієнт звивистості χ визначається відношенням довжини порового каналу до відстані між точками, що розглядаються, по прямій лінії. Коефіцієнт звивистості визначається співвідношенням:

$$\chi = \frac{d\ell}{dx}, \quad (1.7)$$

де ℓ та x - відстань уздовж осі пори і нормалі до поверхні тіла відповідно.

При ущільненні пористих матеріалів з газової фази найважливіше значення має дифузія газу, що реагує, по його пористій структурі. Дифузія може бути вільною або кнудсенівською. Вид дифузії обумовлює транспорт газу, залежить від співвідношення середньої довжини вільного пробігу молекул і пори. Якщо довжина вільного пробігу молекул реакційного газу є набагато більшою за діаметр пір, тобто $\lambda/d_n \gg 1$, то реалізується кнудсенівська дифузія; у разі дотримання відносин $\lambda/d_n \ll 1$ - вільна дифузія; при $\lambda/d_n = 1$ реалізується змішаний механізм перенесення.

При вільній дифузії газу розрізняють нормальну дифузію, що відбувається у порах, відкритих з обох кінців, і односторонню – у тупикових, закритих з одного кінця порах.

У молекулярно-кінетичній теорії газів даються наступні рівняння для розрахунку середньої довжини вільного пробігу молекул:

$$\lambda = \frac{k \cdot T}{1,41 d_{\text{эф}}^2 \cdot \pi \cdot P(1 + C/T)} = \frac{a_1 \cdot T}{P(1 + C/T)}, \quad (1.8)$$

де k - постійна Больцмана ($1,38 \cdot 10^{-23}$ Дж/К);

R - універсальна стала (8,314 Дж/моль К);

P -тиск газу;

$d_{\text{эф}}$ -ефективний діаметр молекул газу;

C - стала Сезерленда, що враховує вплив температури на середню довжину вільного пробігу молекул;

m, M - маси молекули та молекулярна мас ($M = m \cdot N_A$).

Відповідно до кінетичної теорії газів коефіцієнт нормальної дифузії дорівнює:

$$D = \frac{1}{3} \lambda \cdot \mathcal{G}, \quad (1.9)$$

где \mathcal{G} - швидкість руху молекул, $\mathcal{G} = 145,51 (T/M)^{0,5}$.

Коефіцієнт дифузії в порах (стиснений коефіцієнт дифузії), що визначає дифузійний опір пористого середовища, залежить від виду дифузії.

Залежно від діаметра пори розрізняють твердотільну дифузію ($D_n < 10^{-9}$ м²/с), поверхневу дифузію ($D_n < 10^{-7}$ м²/с), кнудсенівську дифузію ($D_n \cong 10^{-6}$ м²/с) та вільну дифузію ($D_n \cong 10^{-5} \dots 10^{-4}$ м²/с).

Стиснені коефіцієнти дифузії, на пропозицію С.П. Рудобашти можна знайти з наступних рівнянь [10]:

- для твердотільного дифузії:

$$D_T^* = D_\infty \cdot \exp(-E_T / RT); \quad (1.11)$$

- для поверхневої дифузії:

$$D_n^* = D_\infty \cdot \exp(-E_n / RT); \quad (1.12)$$

- для кнудсенівської дифузії:

$$D_k^* = \frac{2r}{3} \sqrt{\frac{8R \cdot T}{\pi \cdot M}}; \quad (1.13)$$

- для вільної дифузії:

$$D_C^* = C \frac{T^{(1,5-2)}}{P}, \quad (1.14)$$

де C - коефіцієнт, що визначається природою газу.

Коефіцієнт дифузії в пористому середовищі можна виразити рівнянням:

$$D^* = D \cdot \frac{N}{\chi} \cdot \frac{\pi \cdot d_n^2}{4}, \quad (1.15)$$

где N - число пір;

d_n - діаметр пір;

χ - коефіцієнт звивистості.

При переносі газу механізмом Кнудсена коефіцієнт дифузії визначається з рівняння:

$$D^* = 1,27 \cdot 10^3 \sqrt{\frac{T}{M}} \frac{N \cdot d_n^3}{\chi}. \quad (1.16)$$

Уілк для розрахунку коефіцієнтів дифузії у суміші газів отримав просте рівняння, що дозволяє приблизно, з достатньою точністю, визначити кінематичний коефіцієнт дифузії компонента A_i у суміші компонентів $A, B, C, D \dots$ [11]:

$$D_{A_i} = \frac{1 - x_A}{\frac{x_B}{D_{A,B}} + \frac{x_C}{D_{A,C}} + \frac{x_D}{D_{A,D}} + \dots}, \quad (1.17)$$

где x_A, x_B, x_C - мольні частини компонентів $A, B, C, D \dots$ в суміші;

D_{AB}, D_{AC}, D_{AD} - кінематичні коефіцієнти дифузії для бінарних систем $A - B, A - C, A - D$, відповідно.

Розрахунок бінарних коефіцієнтів дифузії та коефіцієнта дифузії реагенту, що контролює швидкість дифузії в системі, можна провести, використовуючи модифіковане рівняння Бірда, Гіршефельдера та Куртіса [11].

1.7 Вуглець -фторопластові композиційні матеріали

Матеріали на основі фторопластів знаходять широке застосування у вузлах тертя, що працюють в умовах низьких значень коефіцієнтів тертя [12-15]. Удосконалення функціональних властивостей вуглець-фторопластових матеріалів пов'язане з модифікацією структури методом введення армуючих волокнистих та дисперсних наповнювачів.

Одним з перспективних композитних матеріалів є углеродфторопластовий матеріал (УФМ) на основі вуглецевих волокон та фторопластової матриці. УФМ мають низку властивостей, кращих їх використання у підшипниках ковзання, торцевих ущільненнях, транспортерних валках, хірургічних імплантатах тощо [16].

Технологія отримання вуглець – фторопластових матеріалів (УФМ) передбачає отримання препрега шляхом просочення армуючих наповнювачів водною суспензією фторопласту з подальшим процесом сушіння, гарячого пресування при температурі 523...553 К та питомому тиску 80...100 МПа.

Склад УФМ представлений у таблиці 1.7.

До функціональних властивостей УФМ відносяться щільність,

Таблиця 1.7 Вуглеродфторопластові композити

Марка	Наповнювач		Матриця		Щільність, г/см ³
	Вид	Зміст, %	Вид	Зміст, %	
УФМ – 1	Вуглецеві волокна ВМН-4	72	Фторопласт Ф4	28	1,66
УФМ – 2	Вуглецева тканина ТГН – 2М	68	Фторопласт Ф4	32	1,65

коефіцієнти тертя, знос та міцнісні характеристики в умовах впливу агресивних середовищ. Триботехнічні характеристики УФМ представлені у таблиці 1.8.

Таблиця 1.8 Триботехнічні властивості вуглець - фторопластових композитів

Марка	Швидкість ковзання, м/с	Питомий тиск, МПа	Коефіцієнти тертя	Знос, мкм/км
УФМ – 1	2,80	5,70	0,09	5,80
	8,40	3,20	0,06	4,60
УФМ – 2	2,80	5,20	0,09	4,90
	8,40	3,00	0,05	4,10

Досвідчені значення коефіцієнтів тертя визначено за схемою диск-колодка. Найбільш близькими за структурним складом є вуглеродофторопласт «Флубон» (ТУ 301-05-16), отриманий на основі фторопласту Ф4 армованого вуглецевими волокнами в обсязі 15...20 %. «Флубон» має коефіцієнти тертя не більше 0,06...0,34 залежно від величини контактного тиску. Для помірних навантажень коефіцієнт тертя становить 0,06...0,32, для граничних 0,15...0,34.

Композиційні матеріали УФМ – 1 та УФМ – 2 містять вуглецевих волокон 68...72 %. У зв'язку з цим максимальні значення коефіцієнтів тертя не перевищують 0,09.

Вуглеродфторопластові композити мають високу хемостійкість по відношенню до кислот, лугів і органічних розчинників.

Як приклад у таблиці 1.9 представлені значення міцності на стиск УФМ після витримки при кімнатній температурі 1300 і 2200 годин 50% розчині азотної кислоти.

Таблиця 1.9 Характеристики міцності композиту після витримки в HNO_3 з концентрацією 50%, МПа

Матеріал	Направление испытания	0 часоv	1300 часоv	2200 часоv
УФМ – 1	⊥	17,04	16,77	16,58
	//	49,68	48,78	48,30
УФМ – 2	⊥	12,96	12,72	12,59
	//	45,42	44,54	44,10

Розділ 2. Особливості технології формування виробів на основі карбонізованих вуглепластиків

2.1. Структура технології виробів із УКМ

Технологічні процеси виробів із волокнистих композиційних матеріалів складаються з низки специфічних різнохарактерних операцій. Ці процеси проектуються під конкретне обладнання та здійснюються у конкретних виробничих умовах.

Структура технологічного процесу отримання композиційних вуглецевих матеріалів складається з наступних операцій [17, 18]: контрольна; хімічна; просочувальна; формувальна; механічна; затвердіння; слюсарно-демонтажна; карбонізація; високотемпературне оброблення; профільування пористої структури; ущільнення пористих структур; контрольна; відновлювальна.

Вхідний контроль не тільки забезпечує відбраковування некондиційних матеріалів, а також визначення конкретних значень регламентованих величин основних фізико-механічних та хімічних характеристик.

Відмова операції вхідного контролю вихідних сировинних матеріалів різко погіршує технологічні умови отримання композит-конструкцій.

Фізико-механічні характеристики композиційних матеріалів значною мірою залежить від адгезійних зв'язків армуючий наповнювач – матриця, яка формується шляхом затвердіння сполучних. Адгезійна міцність залежить від обробки поверхні армуючих волокон.

Сполучні для вуглецевих композиційних матеріалів представляють багатокомпонентний склад, що складається з полімерної смоли, затверджувачів, пластифікаторів та спеціальних добавок. Хімічна операція призначена для приготування сполучного, яке використовується протягом обмеженого часу після приготування.

Просочувальна операція призначена для суміщення сполучного та армуючого наповнювача. Просочення операція значною мірою визначає пористість готового композиту та його фізико-механічні властивості.

Виготовлення композиційних конструкцій може бути реалізовано трьома методами: «мокро» формування; "сухе" формування; інверсійне формування.

«Мокре» формування поєднує процеси просочення армуючого наповнювача та формування заготівлі.

«Сухе» формування передбачає отримання препрега з подальшим формуванням заготівлі.

Інверсійне формування передбачає виготовлення каркасу заготовки виробу з непросоченого волокнистого наповнювача з подальшим просоченням каркасу рідким сполучним.

Операція технологічного затвердіння передбачає отримання препрега - просоченого сполучною волокнистого наповнювача з частковим затвердінням.

Формувальна операція передбачає отримання заготівлі конструкції. Формування може бути реалізовано такими методами: ручне викладання; пряме або ливарне пресування; намотування.

Сформована заготовка піддається затвердінню - процесу перетворення рідкого сполучного на тверду полімерну матрицю.

Затвердіння реалізується в інтервалі температур 110-200°C залежно від типу сполучного. У процесі затвердіння може бути використаний зовнішній тиск. При цьому затвердіння реалізується в таких випадках: затвердіння із застосуванням еластичних мембран; затвердіння у пресформі; затвердіння в умовах натягу армуючих наповнювачів.

Затвердіння із застосуванням еластичних мембран проводиться в умовах вакуумного; гідростатичного та автоклавного формування.

Вакуумне формування забезпечується вакуумуванням обсягу отверждаемого композиту, який розташовується між технологічною поверхнею, на якій сформовано виріб, та еластичною мембраною.

Гідростатичний затвердіння реалізується в гідростатах, у яких зовнішній тиск та підведення температури проводиться рідиною.

Автоклавне затвердіння проводиться у автоклавах – ємностях високого тиску. Тиск в автоклаві і підведення тепла до заготівлі, що затверджується здійснюється газоподібним середовищем.

Карбонізація – термохімічне перетворення полімерної матриці на вуглецевий коксовий залишок. Температура карбонізації реалізується в межах 1073-1473 К. Карбонізація супроводжується виділенням газоподібних летких, що містять пари низькомолекулярних смол, аміаку, оксиди азоту, ціаніди та оксиди вуглецю, низько- та високомолекулярні вуглеводні.

Профільування пористої структури забезпечує заданий поздовжній профіль пор методом газофазного окиснення.

Високотемпературне оброблення не супроводжується процесами термохімічних перетворень. На цій операції удосконалюється структура карбонізованої матриці, яка зазнає значних усадок і підвищення механічних характеристик. У цьому спостерігається деяке збільшення пористості рахунок збільшення діаметрів окремих пор.

Утворена пориста структура ущільнюється шляхом наповнення вуглецем. Процес ущільнення може бути реалізований рідкофазним просоченням або осадженням піровуглецю з газової фази.

Ущільнена конструкція проходить комплексне дослідження з визначенням неруйнівних методів фізико-механічних характеристик: щільності, модулів пружності, меж міцності, теплофізичних характеристик та деяких спеціальних параметрів.

2.2 Пресування заготовок із препрега на основі тканини

Пресування заготовок з композиційних матеріалів передбачає призначення та управління температурою, тиском та часом витримки. На якість композиційного матеріалу в пресованій заготівлі істотно впливають температура пресматеріалу і прессформи при завантаженні, швидкість підйому температури, число і тривалість підпресування, характер дії зусилля, швидкість і умови охолодження виробу [19,20].

Режими пресування різних виробів з одного і того ж пресматеріалу залежать від вимог до матеріалу в даному виробі з механічної міцності, діелектричних властивостей, стабільності геометричної форми та розмірів, герметичності та умов їх експлуатації.

Температурний режим прямого пресування задається в ступінчастому вигляді з витримками в діапазоні розм'якшення сполучного початку процесу затвердіння і витримкою на максимальній заданій температурі. Максимальна температура визначається типом сполучного і має забезпечити ступінь його затвердіння не нижче 95%.

Час витримки задається з розрахунку вирівнювання температури по всьому обсягу заготівлі, що формується на всіх стадіях температурно-часового режиму.

Додаток тиску пресування здійснюється з декількома розвантаженнями, необхідними для видалення з сполучного органічних розчинників у вигляді парової фази, а також низькомолекулярних летючих продуктів затвердіння сполучного. Якісне видалення із заготовки всіх летких речовин забезпечує мінімальну пористість заготовки, високі фізико-механічні характеристики і виключає утворення розшарування.

2.3. Формування заготовок методом намотування

Методи намотування застосовуються для формування заготовок виробів у вигляді осесиметричних та осенесиметричних тонкостінних

оболонки, товстостінних труб та конусів, не оболонкових сітчастих або стрижневих конструкцій [20, 21].

Для реалізації процесу намотування використовуються армуючі наповнювачі у вигляді стрічок, що складаються з ниток або джгутів, тканин або тканин. У процесі укладання на технологічну поверхню армуючий наповнювач просочується рідким сполучним і реалізується «мокра» намотування. Якщо для намотування використовується препрег, то реалізується «суха» намотування.

Технологічну поверхню для укладання армуючого наповнювача створює оправлення, яке повторює внутрішню поверхню виробу, що формується.

Оправки бувають цільними, розбірними, руйнуються, розчиняються і виплавляються.

Цілісні та розбірні оправки зазвичай виконуються з металів. Оправки, що руйнуються, зазвичай формуються на основі гіпсу, армованого гнучким канатом. Вилучення каната забезпечує руйнування оправки та вилучення її з внутрішнього обсягу сформованої заготовки.

Оправки, що розчиняються, виготовляються з наступних матеріалів:

- евтектичні солі, які методом лиття в оболонкові форми утворюють заготівлі оправок, а для вилучення зі сформованої заготівлі розчиняються у гарячій воді;

- Розчинного гіпсу, з якого методом лиття отримують оправки, а вилучають із сформованих виробів розчиненням у воді.

Оправки, що виплавляються, виготовляються з евтектичних сплавів, які легко плавляться в середовищі перегрітої пари, парафіно-воскових складів або термопластичних полімерів. Легкоплавкі матеріали мають низькі механічні характеристики, тому мають обмежені технологічні можливості.

За характером укладання армуючої стрічки на технологічну поверхню (оправлення) методи намотування класифікуються наступним чином [17, 18, 21]:

1. Рядове кільцеве намотування: застосовується для намотування циліндричних заготовок виробів (рис. 2.1). Реалізується намотування шляхом обертання оправки, яку з бобіни сходить армуюча стрічка з величиною подачі S .

2. Пряме кільцеве намотування: намотування відповідає рядовий кільцевий намотування з величиною подачі $S = 0$.

3. Поздовжньо-поперечне намотування: намотування (ППН) представляє комбінований метод одночасного укладання коаксіальних (вздовж осі) та кільцевих (перпендикулярно осі) шарів (рис.2.2).

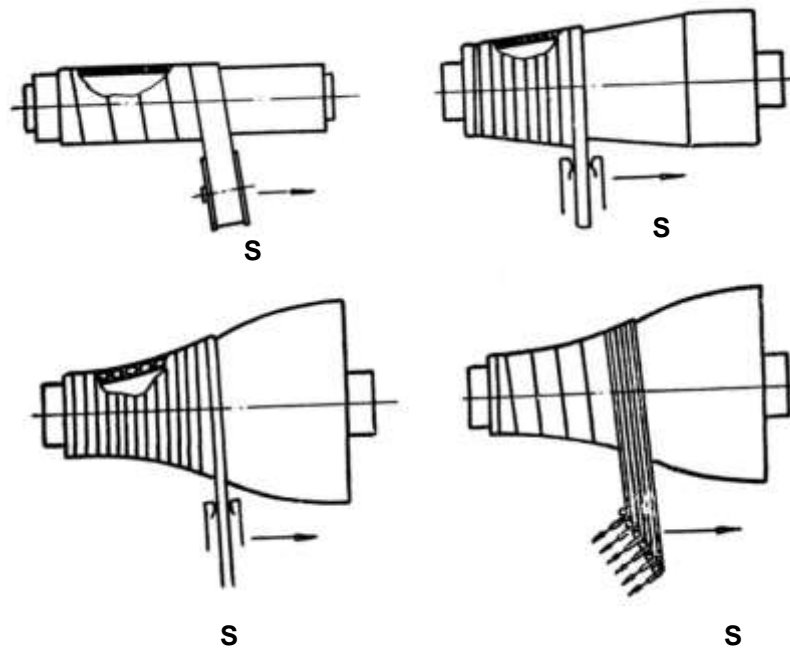


Рис. 2.1 Пересічна кільцева намотування.

4. Спиральна намотка: намотка реалізується укладкою армируючої ленти на технологічну поверхню по лініям геодезическої кривизни або по лініям рівного відхилення від лінії геодезическої кривизни (рис. 2.3).

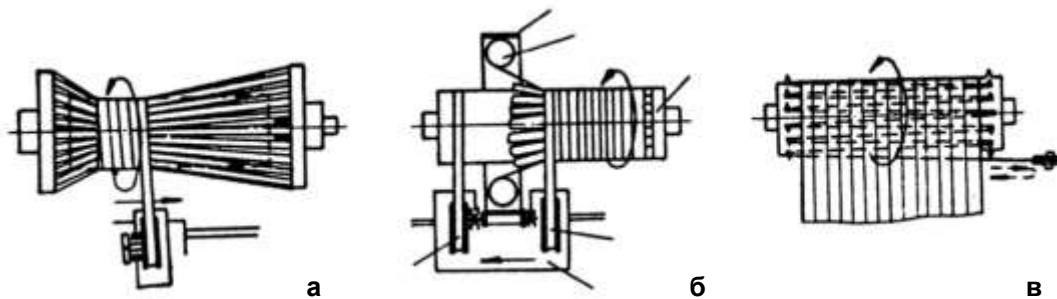


Рис. 2.2 Поздовжньо-поперечне намотування: а – схема диференціальних переходів; б - суміщених переходів; в – технологічна концентрація переходів.

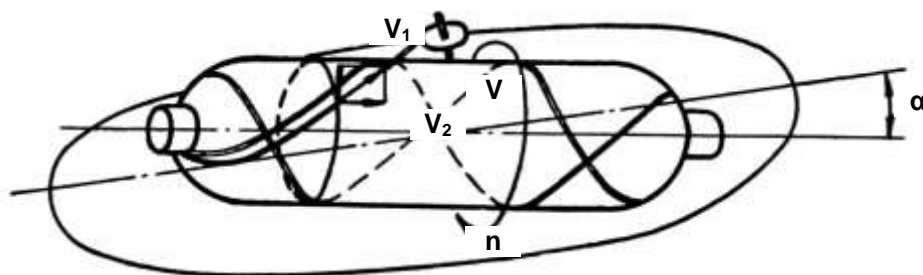


Рис. 2.3 Спиральне намотування виробу типу «кокона».

x

Сформовані заготівлі виробів на основі волокнистого наповнювача та полімерної матриці є анізотропними матеріалами. Залежно від схеми розташування волокон обсягом заготівлі композиційні матеріали бувають [17, 18]: трансверсально – ізотропними; ортотропними; ізотропними; багатоспрямованим.

У таблиці 2.1 представлені механічні властивості вуглепластика на основі вуглецевих волокон VMH-4 та сполучного СФ-010, отриманого методом намотування під кутом $\pm 30^\circ$, $\pm 45^\circ$ та $\pm 60^\circ$ по відношенню до осі циліндричної заготовки.

Таблиця 2.1 Механічні властивості вуглепластику на основі VMH-4 та СФ-010

Кут армування, °кут.	Напрямок армування	σ_B , МПа	E, МПа	α , 1/К
30	по осі	30,23±0,1	10077±2,1	-0,229·10 ⁻³
30	по кільцю	3,97±0,1	1322±1,3	-0,3426·10 ⁻³
45	по осі	0,79±0,005	262,5±0,5	-0,296·10 ⁻³
45	по кільцю	0,79±0,005	262,5±0,5	-0,296·10 ⁻³
60	по осі	3,97±0,012	1322±1,3	-0,343·10 ⁻³
60	по кільцю	30,23±0,1	10077±2,5	-0,128·10 ⁻³

2.4 Карбонізація вуглецевих композиційних матеріалів

Процес карбонізації полімерів забезпечує термохімічне перетворення полімерних молекул на вуглецевий залишок. У процесі карбонізації розриваються слабкі зв'язки органічної молекули, розрив яких забезпечує виділення летких продуктів. У цьому виникають нові міцні вуглець – вуглецеві зв'язки. Для процесів карбонізації характерні безперервне видалення неуглеродних елементів.

Головними завданнями технології карбонізації є вибір температурного режиму нагрівання, вибору захисного середовища, стабілізації форми виробів та вимог екологічної безпеки [22].

Практичне використання електричних ретортних печей дозволяє вирішувати більшість зазначених питань та є оптимальним рішенням, що використовується у вітчизняній та міжнародній практиці [22].

Вибір захисного середовища визначається вимогою мінімального окислення поверхні матеріалу та забезпеченням необхідних умов рівномірного розподілу температури по всьому завантаженні печі. Для

вирішення поставленої задачі використовується азот та вуглецевий дисперсний матеріал з необхідними властивостями [22, 23].

Основні параметри режимів карбонізації полімерних вуглекомполімерів наведені в таблиці 2.4, захисне середовище азот та коксове засипання.

Таблиця 2.4 Основні параметри технології карбонізації полімерних вуглекомполімерів

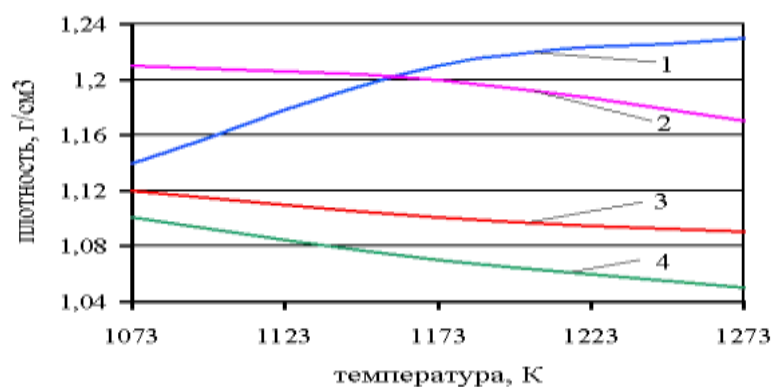
Стадії карбонізації	Температура, К	Швидкість нагрівання (охолодження), К/хв
I	293 – 393	20 – 30
	393 – 523	15 – 18
II	523 – 723	8 – 10
	723 – 873	5 – 8
III	873 – 1123	8 – 12
	1123 – 1223	8 – 10
IV	1223 – 343	7 – 9

Режими першої стадії знайдені експериментально та вирішують задачу термостабілізації полімерної матриці вуглекомполімеру: завершення процесу затвердіння сполучного (СФ – 010 ГОСТ 18694 – 80, затверджувач – гексаметилентетрамін ГОСТ 4381 – 83Е); стабільність змісту функціональних груп у ланках макромолекул. Перелічені фактори впливають на вихід коксу, стабільність форми та розмірів виробів після завершення карбонізації [24].

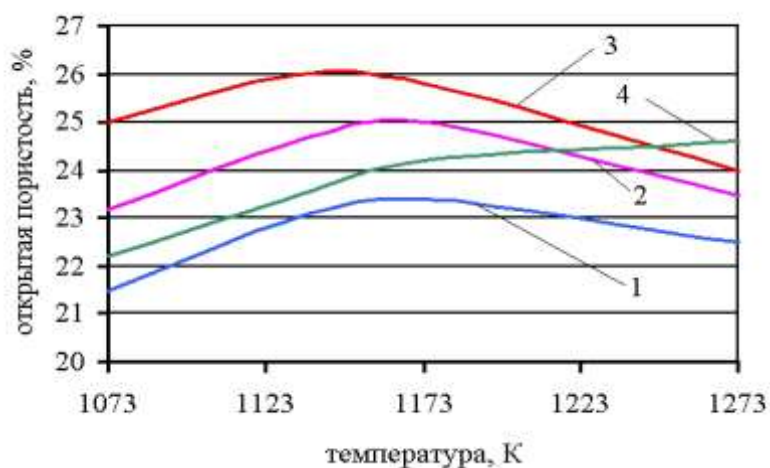
Друга стадія карбонізації характеризується інтенсивним виділенням CH_4 , CO_2 ; CO ; парами H_2O . Швидкість підйому температури повинна забезпечити видалення з об'єму матеріалу низькомолекулярних речовин без значного зростання тиску всередині матеріалу виробів. Одночасно відбувається значне збільшення частки вуглецевих атомів об'єднаних в ароматичних блоках від 34% полімері до 74% в частково карбонізованій матриці.

Третя стадія карбонізації закінчується при температурі 1123 К, при цьому забезпечується завершеність процесу структурної перебудови по всьому обсягу матеріалу.

У процесі карбонізації вуглекомполімерів реалізуються процеси зміни їх густини та пористості. Ступінь зміни цих характеристик залежить від навколишнього середовища та температурно-часових режимів. Залежність щільності та відкритої пористості від температури карбонізації у різних середовищах представлена на рис. 2.5.



а)



б)

Рис. 2.5 Криві залежності щільності (а) та відкритої пористості (б) від температури карбонізації: 1 – азот, $V = 12$ К/хв; 2 - азот, $V = 20$ К/хв; 3 - коксова засипка, $V = 12$ К/хв; 4 - коксова засипка, $V = 20$ К/хв.

При карбонізації в газовому захисному середовищі - азоті (криві 1 і 2 рис. 2.5) виходить щільність до $1,22$ г/см³ при швидкості нагрівання 12 К/хв і $1,17$ г/см³ при швидкості нагрівання 20 К/хв. У умовах загальна пористість становить $22,5$ % і $23,5$ %.

При карбонізації в коксовій засипці (криві 3 і 4 рис. 2.5) забезпечується отримання щільності при швидкості нагрівання 12 К/хв – $1,09$ г/см³ та при швидкості 20 К/хв – $1,05$ г/см³. Пористість при цих режимах становить 24 % та $24,5$ % відповідно.

Четверта стадія – охолодження. Головне завдання даної стадії – забезпечити збереження форми виробу при термічній усадці.

Пориста структура карбонізованих полімервуглецевих композитів має складний розподіл пор за розмірами. Для визначення розподілу пір ефективним діаметрам та обсягом застосовують різні методи [25].

Розподіл пір за ефективними радіусами може бути реалізовано різними методами: капілярної дефектоскопії ($r_{\text{эф}} > 0,1$ мкм), капілярної проникності ($0,01 \leq r_{\text{эф}} \leq 100$ мкм), адсорбційно – структурним ($0,0003 \leq r_{\text{эф}} \leq 0,05$

малокутового розсіювання ($0,0005 \leq r_{ef} \leq 0,7$ мкм), газової або рідинної пікнометрії ($0,0002 \leq r_{ef} \leq 0,001$ мкм). Найчастіше застосовуваним та ефективним методом є метод ртутної порометрії ($0,0015 \leq r_{ef} \leq 800$ мкм) [25]. На рисунку 2.6 наведено результати дослідження пористої структури карбонізованого вуглецевого матеріалу.

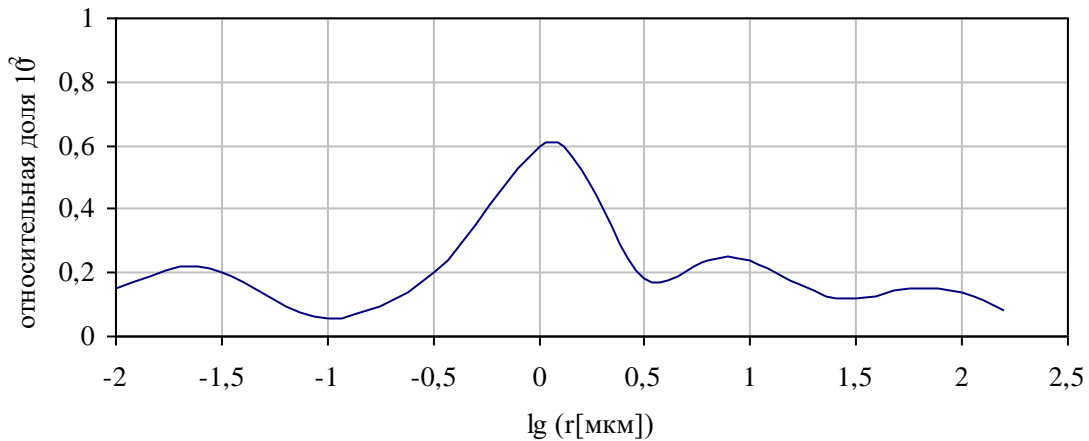


Рис. 2.6 Щільність розподілу пір за ефективними радіусами вуглецевого карбонізованого композиту.

На рис. 2.6 наведено щільність розподілу пір за ефективними радіусами. Максимуми на кривих показують, що переважають пори певного розміру. Пори з радіусом у діапазоні від 0,01 до 0,1 мкм становлять 17 %, з радіусом від 0,1 до 2,5 мкм – 48 %, 2,5 до 25 мкм – 23 % та пори з розмірами від 25 до 200 мкм – 12%.

Таблиця 2.2 Характеристики карбонізованого вуглепластику на основі ВМН-4 та СФ-010

Температура, К	Усадка по товщині, %		Усадка по ширині, %		Міцність на зсув, МПа
	Розрахунок	Досвід	Розрахунок	Досвід	
673	0,04	$0,05 \pm 0,01$	0,02	$0,03 \pm 0,01$	$5,8 \pm 0,4$
773	0,04	$0,45 \pm 0,03$	0,16	$0,18 \pm 0,05$	$5,0 \pm 0,3$
823	0,69	$0,60 \pm 0,05$	0,37	$0,34 \pm 0,05$	$4,7 \pm 0,3$
873	1,02	$0,98 \pm 0,05$	0,64	$0,58 \pm 0,10$	$4,5 \pm 0,3$
973	1,73	$1,60 \pm 0,10$	1,12	$1,05 \pm 0,10$	$1,4 \pm 0,2$
1073	1,74	$1,60 \pm 0,10$	1,14	$1,06 \pm 0,10$	$1,2 \pm 0,2$

Триботехнічні характеристики карбонізованих вуглецевих композитів представлені у таблиці 2.3 Коефіцієнти тертя та інтенсивність зносу визначалися на машині тертя СМТ-1М за системою диск – колодка.

Триботехнічні характеристики визначалися для карбозованого композиту, армованого волокнами ВМН-4 під кутом ± 30 кут. градусів до координати x_1

Таблиця 2.3 Триботехнічні характеристики карбонізованого УКМ

Характеристика	Напрямок площини тертя до осі x_1			
	0	30	60	90
Коефіцієнт тертя, б/р	0,16	0,21	0,17	0,13
Лінійний знос 10^5 , мкм/м	1,80	3,70	1,90	1,60

Розділ 3 Технологія вуглецевих композитів із профільованою пористою структурою

3.1 Розрахунок щільності вуглецевого композиту зі змінною пористістю

Вуглецеві композити складаються з вуглецевих волокон, карбонізованої феноло-формальдегідної смоли та піролітичного вуглецю. На стадії виготовлення вуглепластика технологічними методами здійснюють повне обволікання вуглецевих волокон рідким сполучним матеріалом. Після затвердіння сполучного матеріалу та подальшого завершення процесу карбонізації вуглепластика поверхня волокна характеризується наявністю шару скловуглецю.

Піролітичний осаджений вуглець частково заповнює пористий простір карбонізованого сполучного матеріалу. Однак у процесі газофазного осадження піролітичного вуглецю в обсязі проточного реактора ізотермічного типу відбувається утворення технічного вуглецю (сажі), який має можливість заповнювати обсяг великих транспортних пір вуглепластика. У зв'язку з цим процес газифікації вуглецевих композитів необхідно досліджувати на зразках зі скловуглецю, піролітичного вуглецю та сажі.

У процесі газофазного ущільнення вуглецевих композитів найважливіше значення має пориста структура. Наявність транспортних пір та їх геометрична форма забезпечують якісне ущільнення піролітичним вуглецем як в умовах ізотермічного методу, так і методу зони піролізу, що радіально переміщається [26, 27].

Висока ефективність ізотермічного методу ущільнення передбачає наявність профільованої пористості, яку забезпечують розрахункові параметри газифікації вуглецевих композитів [28].

Вивчення закономірностей розвитку внутрішньої структури вуглецевих композитів при взаємодії з газовими реагентами дозволяє визначити технологічні параметри, необхідні формування заданої щільності і пористості по товщині матеріалу.

Основними технологічними параметрами газифікації є тривалість процесу, початкова пористість вуглецевого композиту, температура та концентрація газового реагенту. Початкова пористість формується на етапах виготовлення вуглепластика та процесу його карбонізації та визначає дифузійні потоки газового реагенту в обсязі газифікованого вуглецевого композиту.

Температура та концентрація газового реагенту задають швидкість процесу газифікації, яка, у свою чергу, визначає структуру пор по товщині вуглецевого композиту.

Якщо товщина вуглецевого композиту значно більша за товщину шару, в якому локалізується реакція газифікації, то процес формування щільності композиту описується системою диференціальних рівнянь:

$$v \cdot \frac{d\rho}{dx} = \beta \cdot k \cdot S \cdot C ; \quad (3.1)$$

$$v \cdot \frac{dC}{dx} = \frac{d}{dx} \left(D \cdot \frac{dC}{dx} \right) - k \cdot S \cdot C , \quad (3.2)$$

де ρ – густина вуглецевого композиту, кг/м³;
 C – концентрація газового реагенту, кг/м³;
 D – коефіцієнт дифузії, м²/с;
 S – питома реакційна поверхня, м²/м³;
 k – константа швидкості газифікації, 1/(м²·с);
 v – лінійна швидкість руху фронту газифікації, м/с;
 β – стехіометричний фактор реакції газифікації;
 x – координата, спрямована від поверхні у глибину вуглецевого композиту, м.

У рівняннях (3.1) та (3.2) лінійна швидкість руху фронту газифікації визначається співвідношенням

$$v = \frac{K_S}{\rho_0} , \quad (3.3)$$

где K_S – питома поверхнева швидкість хімічної реакції, (кг·с)/м²;
 ρ_0 – початкова густина вуглецевого композиційного матеріалу, кг/м³.

Значення коефіцієнтів дифузії D та питомої реакційної поверхні S визначаються пористістю композиту, тому є функціями його щільності.

Для системи рівнянь (3.1) ... (3.2) задаються крайові умови:

$$C|_{x=0} = C_S ; \quad (3.4)$$

$$C|_{x \rightarrow \infty} = 0 ; \quad (3.5)$$

$$\rho|_{x=0} = \rho_s ; \quad (3.5)$$

$$\rho|_{x \rightarrow \infty} = \rho_0 , \quad (3.7)$$

де C_s – питома поверхнева концентрація реакційного газу, кг/м³;

ρ_s – питома поверхнева густина композиту, кг/м³.

Значна різниця між значеннями параметрів C і ρ , із системи рівнянь (3.1)...(3.2), можна отримати:

$$\beta \cdot D \cdot \frac{dC}{dx} = v \cdot (\rho - \rho_0). \quad (3.8)$$

Використовуючи вираз (3.8) та рівняння (3.1), виходить співвідношення, яке задає зміну щільності вуглецевого композиту:

$$v^2 \cdot (\rho - \rho_0) \cdot \frac{d\rho}{dC} = \beta^2 \cdot k \cdot S \cdot D \cdot C. \quad (3.9)$$

Інтегрування рівняння (3.9) передбачає відому залежність питомої реакційної поверхні S та коефіцієнта дифузії D від щільності вуглецевого композиту ρ . З цією метою використовуються відомі співвідношення:

$$S = A \cdot \theta \cdot (1 - \theta); \quad (3.10)$$

$$D = \frac{D_c \cdot \theta}{\zeta}, \quad (3.11)$$

де θ – пористість вуглецевого композиту;

D_c – коефіцієнт дифузії у вільному обсязі, м²/с;

ζ – коефіцієнт звивистості доби, з достатньою точністю можна прийняти $\zeta = 1/\theta$;

A – константа, м².

Для виключення константи A із рівняння (3.10) використовується співвідношення

$$\frac{S}{S_0} = \frac{\theta \cdot (1 - \theta)}{\theta_0 \cdot (1 - \theta_0)}, \quad (3.12)$$

де S_0 , θ_0 – початкова питома реакційна поверхня, м^2 і пористість вуглецевого композиту, відповідно.

Зважаючи на залежність щільності вуглецевого композиту ρ від його пористості θ , можна записати

$$\theta = 1 - \frac{\rho}{\rho_{\text{уст}}}, \quad (3.13)$$

де $\rho_{\text{уст}}$ – поточна щільність вуглецевого композиту, $\text{кг}/\text{м}^3$.

Отже, співвідношення (3.10) та (3.11) з урахуванням виразів (3.12) та (3.13) можна переписати у вигляді

$$S = S_0 \cdot \frac{\rho}{\rho_0} \cdot \frac{\left(1 - \frac{\rho}{\rho_{\text{уст}}}\right)}{\left(1 - \frac{\rho_0}{\rho_{\text{уст}}}\right)}; \quad (3.14)$$

$$D = D_c \cdot \left(1 - \frac{\rho}{\rho_{\text{уст}}}\right)^2. \quad (3.15)$$

Виконуючи підстановку співвідношень (3.14) і (3.15) у вираз (3.9), одержують вирішальне рівняння

$$K_s^2 \cdot (\omega - \omega_0) \cdot \frac{d\omega}{dC} = \frac{\beta^2 \cdot k \cdot S_0 \cdot D_c \cdot (1 - \omega)^3 \cdot \omega \cdot C \cdot \omega_0}{1 - \omega_0}, \quad (3.16)$$

де $\omega = \frac{\rho}{\rho_{\text{уст}}}; \quad \omega_0 = \frac{\rho_0}{\rho_{\text{уст}}}.$

Рівняння (3.16) визначає залежність густини вуглецевого композиту від концентрації газового реагенту. Визначальним параметром даного рівняння є константа швидкості газифікації k величину якої знаходять експериментальним шляхом.

Рішення рівняння (3.16) з урахуванням крайових умов (3.5) та (3.7) можна записати у вигляді

$$C = \frac{1}{\phi} \cdot \left[\frac{1 - \omega_0}{2\omega_0 \cdot (1 - \omega)^2} - \frac{1 - 2\omega}{2\omega_0 \cdot (1 - \omega)} - \frac{1}{1 - \omega} - \ln \frac{\omega \cdot (1 - \omega_0)}{\omega_0 \cdot (1 - \omega)} \right]^{0.5}, \quad (3.17)$$

де $\phi = \frac{\beta^2 \cdot k \cdot S_0 \cdot D_c}{(2K_s)^2}.$

Після підстановки виразів (3.13) і (3.16) у рівняння (3.1) та нескладних перетворень отримали співвідношення, яке описує розподіл щільності за товщиною вуглецевого композиту:

$$\frac{dt}{dx} = \frac{2K_s \cdot (t-1) \cdot t}{\beta \cdot D_c \cdot t_0} \cdot \left[\frac{t_0}{2(1-t_0) \cdot t^2} + \frac{1-2t}{2(1-t_0) \cdot t} - \frac{1}{t} - \ln \frac{(1-t) \cdot t_0}{t \cdot (1-t_0)} \right]^{0.5}, \quad (3.18)$$

де $t = 1 - \omega$; $t_0 = 1 - \omega_0$.

Чисельне рішення рівняння (3.18) дозволяє оцінювати розподіл щільності по товщині вуглецевого композиту, зміна його пористої структури в процесі газифікації та реалізувати температурно-часові параметри, що забезпечують заданий градієнт пористості матеріалу.

3.2 Визначення швидкостей газифікації компонентів композиту

Як компоненти вуглецевих композиційних матеріалів використовувалися піролітичний вуглець (ПВ), скловуглець (СВ) і технічний вуглець (ТВ) у вигляді сажі.

Зразки піролітичного вуглецю виходили шляхом осадження на поверхні вуглецевих волокон в потоці природного газу. Порошок скловуглецю отримували методом розмелювання компактного матеріалу, отриманого карбонізацією затверденої феноло-формальдегідної смоли на основі 90 вагових частин СФ-010 і 10 вагових частин ГМТА. Як зразки технічного вуглецю застосовувалися наважки каналної сажі.

Підготовка та проведення експериментів реалізовувалися за наступною схемою:

- Підготовка навішування;
- Розрахунок питомої поверхні навішування;
- Укладання навішування на силовимірювальному пристрої;
- Проведення герметизації установки;
- розігрів в установці нагрівача до технологічної температури;
- Подача реакційного газу із заданою швидкістю;
- Введення навішування в зону з технологічною температурою;
- Реєстрація зміни маси навішування;
- відбір проб та аналіз реакційних газів;
- Розрахунок кінетичних параметрів газифікації.

Лінійна швидкість газифікації W порошкоподібних компонентів

Таблиця 3.1. Характеристики вихідних компонентів вуглецевих композитів

Найменування характеристики	Номери дослідів						
	1	2	3	4	5	6	7
матеріал навішування	ПВ	ПВ	ПВ	СВ	СВ	ТВ	ТВ
питома поверхня, $10^3 \text{ м}^2/\text{кг}$	0,5303	0,5303	0,5303	0,0155	0,0155	100,0	100,0
маса навішування, 10^3 кг	1,3098	1,2584	1,1528	0,5421	0,6424	0,2948	0,2284
поверхня навішування, 10^4 м^2	6940	6660	6113	84,05	99,60	294800	228400

вуглецевих композитів визначалася за формулою:

$$W = W_{y\partial} \cdot S, \quad (3.19)$$

де $W_{y\partial}$ – питома швидкість газифікації, $1/(\text{м}\cdot\text{с})$;
 S – площа поверхні навішування порошку, м^2 .

Формула (3.19) записана без урахування процесу дифузії реакційного газу обсягом порошку. Це допустимо в тому випадку, коли висота порошкоподібної навішування досить мала.

Питому швидкість газифікації задавали як співвідношення:

$$W_{y\partial} = \frac{k \cdot C}{\rho}, \quad (3.20)$$

де k – константа швидкості газифікації, $1/(\text{м}^2\cdot\text{с})$;
 C – концентрація реакційного газу, $\text{кг}/\text{м}^3$.

У формулі (3.19) константу швидкості газифікації k можна задати за формулою Арреніуса:

$$k = k_0 \cdot \exp\left(-\frac{E}{R \cdot T}\right), \quad (3.21)$$

де k_0 – передекспонента, $1/(\text{м}^2\cdot\text{с})$;
 E – енергія активації процесу газифікації, $\text{Дж}/\text{кг}$;
 R – універсальна газова стала, $\text{Дж}/(\text{кг}\cdot\text{К})$;
 T – температура процесу газифікації, К .

Використовуючи співвідношення (3.19) ... (3.21) та експериментальні дані, представлені в таблиці 3.2, вицілені параметри констант швидкостей газифікації для компонентів вуглецевих композитів, наведених у таблиці 3.1.

Таблиця 3.2 Технологічні режими та кінетичні параметри процесу газифікації

Номер досвіду	Температура, К	CO_2		Зменшення маси, 10^{-6} кг	Швидкість газифікації	
		концентрація, 10^4 кг/м ³	витрата, 10^{-10} м ³ /с		масова, 10^{-9} кг/с	лінійна, 10^{-11} м/с
1	843	63,36	3,42	4,56	4,73	0,31
	913	58,52		5,67	2,52	0,16
	963	55,40		6,55	6,24	0,41
	1033	51,48		14,90	1,61	1,06
	1133	47,08		29,55	17,54	1,15
2	963	55,66	3,12	3,83	2,84	0,20
			2,64	4,04	3,40	0,22
			2,01	2,41	2,01	0,13
			1,05	2,21	1,84	0,12
			0,67	2,13	1,77	0,11
3	963	11,57	0,67	2,00	0,07	0,05
		20,15	1,52	2,44	0,18	0,12
		24,60		2,04	0,17	0,11
		33,52		1,64	0,14	0,09
4	913	58,52		2,92	9,60	0,74
	963	55,40	5,20		0,29	20,00
	1033	51,48	22,90		20,11	138,00
	1133	47,08	73,10		38,40	263,30
5	1133	51,70	1,35	40,50	1,65	86,10
			2,42	32,10	1,70	99,15
			1,07	9,80	0,59	34,63
			0,25	5,60	0,30	17,62
6	843	62,04	2,92	6,99	3,33	0,06
	913	58,96		19,29	2,10	0,04
	963	56,76		11,20	0,67	0,01
	1033	53,24		18,90	1,07	0,02
	1133	45,32		30,01	1,76	0,03
7	1133	47,08	3,58	9,09	1,12	0,02
			2,88	30,06	1,92	0,03
			2,63	13,28	1,33	0,02

За співвідношеннями (3.19)...(3.21) та експериментальними даними, представленими в таблиці 3.2, розраховані параметри констант швидкостей газифікації для компонентів вуглецевих композитів, наведених у таблиці 3.1. Отримані значення енергії активації та передекспоненти представлені у таблиці 3.3.

Таблиця 3.3 Кінетичні параметри константи швидкостей газифікації

Матеріал	Одиниця виміру	ПВ	СВ	ТВ
Енергія активації E	кДж/кг	3656,0	6000,0	266,8
Передекспонента k_0	м ² /кг·с	0,96	4484,9	0,00036

Дані таблиці 3.3 показують, що максимальне значення енергії активації має скло-вуглець, мінімальне значення – технічний вуглець. Наявність зазначеної різниці визначається структурою досліджуваних компонентів вуглецевих композиційних матеріалів.

Стековуглець характеризується глобулярною структурою, що складається з стрічкоподібних утворень атомів вуглецю. Відкрита пористість скловуглецю перебуває у межах 1...3 %, загальна пористість – 12...15 %. Технічний вуглець є вуглецевий мікропорошок, частинки мікропорошку мають ефективний розмір від кількох атомів вуглецю до кількох сотень мікрометрів. На поверхні частинок технічного вуглецю спостерігається тонкий шар піролітичного вуглецю [29, 30].

Піролітичний вуглець, обложений на нагрітій поверхні вуглецевих волокон у середовищі природного газу, має впорядковану кристалічну структуру, яка складається з атомних площин, що розташовуються паралельно поверхні підкладки осадження, при цьому атоми вуглецю розташовані у вершинах бензольних структур.

Відсутність пористості піролітичного вуглецю та частинок технічного вуглецю та високий рівень упорядкованості їх структур забезпечують кількісні значення лінійної швидкості газифікації на два порядки нижче, ніж для скловуглецю.

3.3 Моделювання процесу профілювання пористої структури ВКМ у проточному реакторі

Головне завдання профілювання пористої структури карбонізованого вуглепластика полягає у створенні конусоподібної форми транспортних пір, що розширюється від центру товщини стінки карбонізованої заготовки до її поверхні.

Процес профілювання пористої структури реалізується у проточному термохімічному реакторі серед діоксиду вуглецю.

Дифузійне перенесення діоксиду вуглецю по довжині пори карбонізованого вуглепластика описується рівнянням:

$$\frac{d^2C}{dl^2} = \frac{2k}{D \cdot r} f(c), \quad (3.22)$$

де C – концентрація діоксиду вуглецю, CO_2 ;
 k – константа швидкості газифікації вуглецю;
 D – коефіцієнт дифузії CO_2 у суміші реакційних газів;
 $f(c)$ – концентраційна функція;
 l – координата по довжині пори у напрямку поверхні.

Граничні умови рівняння (3.22) записуються як:

$$C|_{l=0} = C_0; \quad (3.23)$$

$$\left. \frac{dC}{dl} \right|_{l=h} = 0, \quad (3.24)$$

где C_0 – концентрація CO_2 на поверхні ВВКМ;
 h – половина товщини стінки карбонізованої заготовки.

Рішення рівняння (3.22) з граничними умовами (3.23) та (3.24) задає розподіл концентрації CO_2 за довжиною пори:

$$C = \frac{C_0}{1 + e^{-2Kh}} (e^{-Kl} + e^{K(l-2h)}), \quad (3.25)$$

де

$$K = \sqrt{\frac{2k}{D \cdot r}}.$$

Рішення (3.25) застосовується для пір, що належать кожному локальному максимуму на кривій порограми (рис. 2.6). Задаючи розподіл пор по радіусах у межах локального максимуму у вигляді параболи, середнє значення радіуса буде задано у вигляді:

$$r_i^{cp} = \frac{0,75 q_i \cdot (r_{2i}^4 - r_{1i}^4)}{r_{2i}^3 - r_{1i}^3}, \quad (3.26)$$

де q_i - частка пір у межах i -того локального максимуму;
 r_{1i}, r_{2i} – мінімальний та максимальний розмір радіусів.

Параметри пористої структури карбонізованих композиційних матеріалів представлені у таблиці 3.5.

Таблиця 3.5 Параметри пористої структури

Номер діапазону	Мінімальний радіус, мкм	Максимальний радіус, мкм	Середній радіус, мкм	Частина часу
1	0,001	0,030	0,0085	38
2	0,030	2,500	0,713	32
3	2,500	10,000	2,850	19
4	10,00	200,00	16,5	11

Диференціальне рівняння першого порядку для перенесення реакційних газів по довжині циліндричного реактора з урахуванням розкладання діоксиду вуглецю на нагрітих поверхнях пористої структури карбонізованого вуглепластика матиме вигляд[31]:

$$\frac{d(C \cdot U)}{dx} = -2k \cdot \beta \cdot C \cdot \left[\frac{1}{R[\beta + k \cdot (1 - q_n) + q_n \cdot \pi \cdot \sum_{i=1}^N \Omega_i]} \right], \quad (3.27)$$

де β – константа швидкості дифузії;

U – швидкість перебігу реакційних газів;

R – внутрішній радіус реактора;

q_i – частка пористості поверхні композиту;

$$\Omega_i = r_i^2 \cdot D_i \cdot k_i \cdot p_i \cdot \left[\frac{\exp(-2k_i \cdot h) - \exp(2k_i \cdot h)}{2 + \exp(2k_i \cdot h) + \exp(-2k_i \cdot h)} \right].$$

Хімічна реакція газифікації записується як:



Для реакції (3.28) розподіл реакційних газів по довжині реактора з урахуванням ступеня розкладання CO_2 заданою величиною α запишеться:

$$C_{CO_2} = C_{CO_2}^{ex} (1 - \alpha);$$

$$C_{CO} = C_{CO_2}^{ex} (1 + 2\alpha); \quad (3.29)$$

$$U = U_{вх} (1 + \alpha),$$

де $C_{CO_2}^{ex}$ – концентрація CO_2 на вході в реактор;

$U_{\text{вх}}$, U – швидкість подачі CO_2 на вході та реакційних газів довжині реактора.

Рівняння (3.27) з урахуванням співвідношень (3.29) матиме вигляд

$$\frac{3\alpha}{1-\alpha} \cdot \frac{d\alpha}{dx} + \gamma = 0, \quad (3.30)$$

$$\text{де: } \gamma = \frac{k \cdot \beta}{U_{\text{вх}}} \cdot \left[\frac{1}{R[\beta + k \cdot (1 - q_n) + q_n \cdot \pi \cdot \sum_{i=1}^N \Omega_i]} \right].$$

З рішення рівняння (3.30) ступінь розкладання CO_2 визначиться:

$$\alpha(x) = \sqrt{2\gamma \cdot x}. \quad (3.31)$$

Вимірюючи швидкість газового потоку на виході з реактора, граничний ступінь розкладання діоксиду вуглецю визначиться відповідно до співвідношення:

$$\alpha(L) = \frac{U_{\text{вх}}}{U_{\text{вх}}}. \quad (3.32)$$

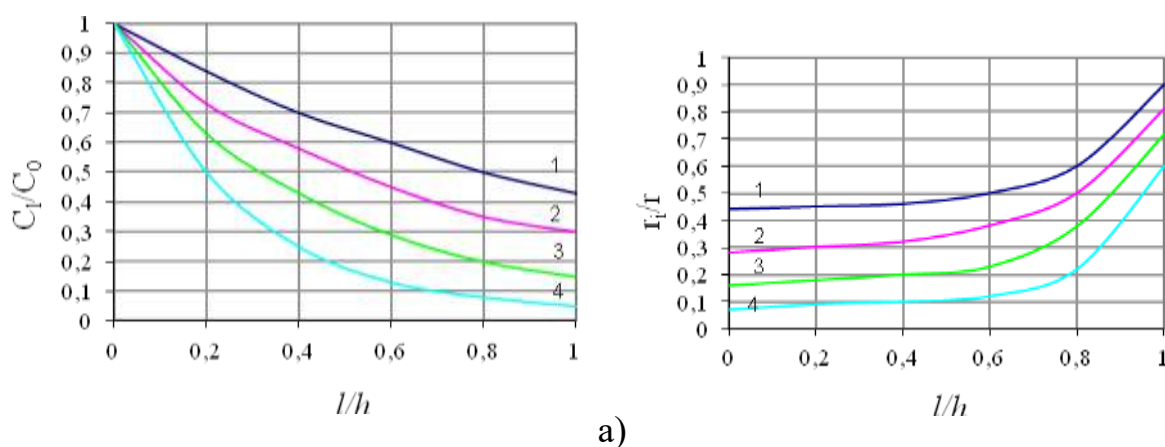
де L – довжина реакційної зони.

Константа швидкості дифузії в рівнянні (3.27) визначиться на підставі рішення (3.31) з урахуванням (3.32):

$$\beta = \frac{\alpha^2(L) U_{\text{вх}} R (k(1 - q_n) - \pi \cdot q_n \sum \Omega_i)}{2kL - \alpha^2(L) U_{\text{вх}} R}. \quad (3.33)$$

Використання отриманих рішень (3.25), (3.31) і (3.32) передбачає відому константу швидкості газифікації різних форм вуглецю серед діоксиду вуглецю. Для константи швидкості газифікації, заданої у формі Арреніуса, значення енергії активації та передекспоненти представлені у таблиці 3.1.

Розподіл діоксиду вуглецю по довжині пір представлений рис. 3.2 а). Зміна відношення початкового радіусу пори до поточного значення по товщині стінки карбонизованного композиту для середніх значень радіусів для чотирьох локальних максимумів представлено на рис. 3.2



б.
б)

Рис. 3.2 Розподіл діоксиду вуглецю по довжині пор (а), залежність зміни початкового радіусу пори до поточного значення за товщиною стінки композиту (б): 1 – $r_1 = 16,5$ мкм; 2 – $r_2 = 2,85$ мкм; 3 – $r_3 = 0,713$ мкм; 4 – $r_4 = 0,0085$ мкм.

Аналізу кривих рис. 3.2 б показує, що пори мають радіус, що збільшується, від середини товщини стінки заготовок з карбонизованих вуглецевих композитів до їх поверхні.

3.4 Методи заповнення пористої структури композитів

3.4.1 Метод інфільтрації

При методі інфільтрації пористий композиційний матеріал приводиться в дотик з поверхнею рідини, що просочується.

Як просочує рідини використовуються розплави металів і сплавів, тверді змащувальні порошки у вигляді суспензій.

При просоченні розплавом рідкого кремнію перебіг його у поровому просторі графіту здійснюється під дією капілярних сил.

Глибина заповнення рідким кремнієм одиничного капіляра в пористому просторі композиту визначається рівнянням:

$$\ell = \frac{2,3(-\lg R)}{\pi \rho N v_o} \left(\Delta \sigma n - \pi R^2 \rho g \right) \tau^{1/2} \quad (3.34)$$

а маса рідкого кремнію, що заповнив пористе тіло композиту з поверхнею F:

$$M_{np} = \frac{0,73(-\lg R) F \Pi}{N v_o} \left(\Delta \sigma n - \pi R^2 \rho g \right) \tau^{1/2} \quad (3.35)$$

де N' - коефіцієнт швидкості вуглерожування рідкого кремнію в процесі просочення;

M_{np} – маса рідкого кремнію;

$\Delta\sigma$ – спад вільної поверхневої енергії;

R – ефективний радіус пір;

Π – відкрита пористість.

3.4.2 Вакуумно - компрессионная пропитка

Вакуумно-компресійне просочення відрізняється від інфільтрації додатком надлишкового тиску. У цьому випадку зовнішній надлишковий тиск $P_{вн}$ враховується додатковим доданком до величини ω :

$$\omega = -g - \frac{P_{осм}}{l_o\rho} + \frac{P_{вн}}{l_o\rho} \quad (3.36)$$

Вакуумно-компресійним методом реалізовано просочення фторопластової суспензії. Розмір мікрочастинок фторопласту Ф4 у суспензії не перевищують 0,01 мкм, а вміст Ф4 у суспензії становить 20...25 %. Просочення реалізована в гідростаті, що забезпечує тиск просочення до 700 МПа. На рис. 3.3 представлено залежність відносного ступеня просочення від величини зовнішнього тиску.

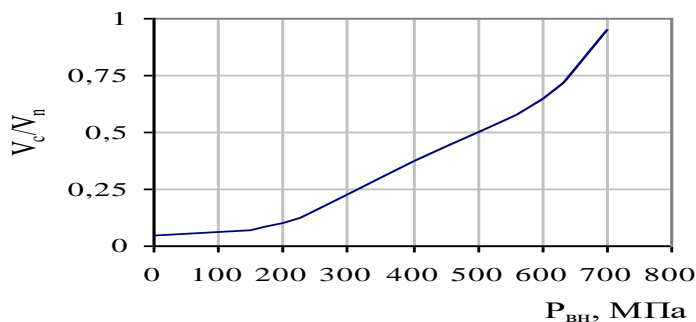


Рис. 3.3 Залежність ступеня просочення від тиску (V_c - обсяг суспензії в пористій структурі, V_n - обсяг пір).

Коефіцієнти тертя просочених УКМ фторопластової суспензії визначалися на машині тертя СМТ-1М системою диск-колодка. На рис. 3.4 представлена залежність коефіцієнтів тертя від ступеня просочення суспензії Ф4.

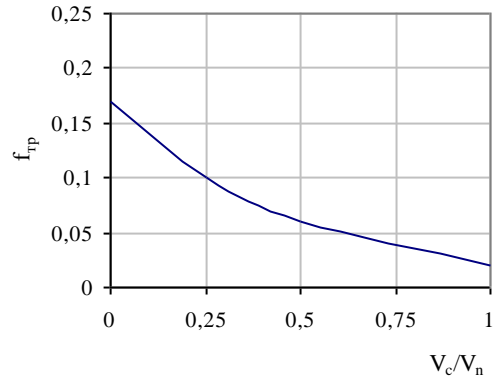


Рис. 3.4 Залежність коефіцієнта тертя ВВКМ від ступеня просочення Ф4.

З аналізу даних рис. 3.4 слід, що коефіцієнт тертя просочених ВКМ знижується до величини 0,025.

Загальні висновки

1. Встановлено основні параметри технології карбонізації полімерних вуглепластиків, визначено структурні параметри карбонізованих УКМ.

2. Визначено основні параметри пористої структури карбонізованих вуглепластиків (середній радіус пір, площа бічної поверхні, обсяг пір та кількість пір у межах кожного локального максимуму щільності розподілу пір).

3. Встановлено кінетичні параметри газифікації основних компонентів УКМ у середовищі діоксиду вуглецю – енергію активації та передекспоненту.

4. Розроблено методику розрахунку процесу профілювання пористої структури карбонізованих УКМ у середовищі діоксиду вуглецю. Структура профільованих пір набуває форми, що розширюється від центру стінки до поверхні.

5. Встановлено вплив компресійного тиску на ступінь заповнення пористого об'єму карбонізованих УКМ із профільованою пористістю. Ступінь заповнення обсягу пор фторопластової суспензією досягає 98%. У цьому коефіцієнти тертя просочених УКМ знижуються з 0,17 до 0,025.

6. Експериментальним шляхом визначено модулі пружності, межі міцності, коефіцієнти Пуассона та коефіцієнти термічного лінійного розширення для вуглепластиків із різними схемами армування для температур.

Список літератури

1. Свойства конструкционных материалов на основе углерода. Справочник [Текст] : под ред. В. П. Соседова. – М. : Metallurgiya, 1975. – 335 с. – Библиогр. : с. 256-258.
2. Кноп, А. Фенольные смолы и материалы на их основе [Текст] / А. Кноп, В. Шейб. – М. : Химия, 1983. – 279 с. – Библиогр. : с. 277-278.
3. Конкин, А. А. Углеродные и другие жаростойкие волокнистые материалы [Текст] / А. А. Конкин. – М. : Химия, 1974. – 375 с. – Библиогр. : с. 373-374.
4. Варшавский, В. Я. Композиционные материалы на основе углеродных волокон [Текст] / В. Я. Варшавский // Химия и технология высокомолекулярных соединений. – 1976. – Т. 8. – С. 67-121.
5. Волков, С. Д. Статистическая механика композитных материалов [Текст] / С. Д. Волков, В. П. Ставров. – Минск : БГУ, 1978. – 205 с. – Библиогр. : с. 203-205.
6. Андрианов, К. А. Структура и свойства композиционных материалов с углеродной матрицей [Текст] / К. А. Андрианов, С. А. Колесников, В. М. Резанов // Доклады АН СССР. – 1977. – Т. 234, № 5. – С. 1078-1081.
7. Колесников, С. А. Пиролитическая технология сборки жаростойких конструкций из углеродных материалов [Текст] / С. А. Колесников, Г. А. Кравецкий // Metallurg. – 1996. – № 8. – С. 31-34.
8. Варшавский, В. Я. Композиционные материалы на основе углеродных волокон [Текст] / В. Я. Варшавский // Химия и технология высокомолекулярных соединений. – 1976. – Т. 8. – С. 67-121.
9. Колесников, С. А. Дискретно-матричная модель для углерод-углеродных композиций [Текст] / С. А. Колесников // Механика полимеров. 1978. – № 3. – С. 387-393.
10. Рудобашта, С. П. Массоперенос в системах с жидкой фазой / С. П. Рудобашта. – М. : Химия, 1980. – 248 с. – Библиогр. : с. 246-247.
11. Рид, Р. Свойства газов и жидкостей [Текст] / Р. Рид, Дж. Праусниц, Т. Шервуд. – Л. : Химия, 1982. – 592 с. – Библиография в конце каждого раздела.
12. Скачков, В. А. Получение антифрикционных материалов методом термохимического прессования [Текст] / В. А. Скачков, Т. Б. Янко. Передовые технологии на благо человечества // Тез. докл. 2 междунар. конф. Днепропетровск, 2009. – С. 68.

13. Буря, А. И. Трение и износ фенилона, наполненного сиаконом [Текст] / А. И. Буря, О. А. Адрианова, А. В. Виноградов // Тез. докл. выездной сессии по трибологии. – Ростов, 1990. – С. 14-15.

14. Триботехнические свойства ароматического полиамида фенилона, содержащего ультрадисперсный наполнитель [Текст] / А. И. Буря, О. А. Адрианова, А. В. Виноградов, Н.Т. Варламова // Семинар-смотр "Триболог-8м". – Ростов, 1991. – С. 44-48.

15. Буря, А. И. Исследование эксплуатационных характеристик малонаполненного фенилона [Текст] / А. И. Буря, Н. Т. Арламова // Трение и износ. – 1997. – Т. 18, № 5. – С. 655-662.

16. Эксплуатационные свойства углерод-фторопластовых материалов [Текст] / В. А. Скачков, Р. А. Шаповалов, В. И. Иванов и др. // Металлургия (Научн. труды ЗГИА). – Запорожье : ЗГИА, 2001. – Вып. 5. – С. 82-84.

17. Цыплаков О.Г. Научные основы технологии композиционных волокнистых материалов/ О.Г.Цыплаков. Том 1. Пермь: Пермское кн. изд.1974.- 316с.

18. Цыплаков, О. Г. Научные основы технологии композиционных волокнистых материалов [Текст] / О. Г.Цыплаков. – Пермь : Пермское книж. изд., 1974. – Т. 2. – 276 с. – Библиогр. : с. 274-275.

19. Ставров, В. П. Технологические испытания реактопластов [Текст] / В. П. Ставров, В. Г. Дедюхин, А. Д. Соколов. – М. : Химия, 1981. – 248 с. – Библиогр. : с. 245-247.

20. Миткевич, А. Б. Равновесные стеклопластиковые баллоны давления минимальной массы при негеодезической намотке [Текст] / А. Б. Миткевич, В. Д. Протасов // Механика полимеров. - 1975. - № 6. - С. 983-987.

21. Образцов, И. Ф. Оптимальное армирование оболочек вращения из композиционных материалов [Текст] / И. Ф. Образцов, В. В. Васильев, В. А. Бунаков. – М. : Машиностроение, 1977. – 145 с. – Библиогр. : с. 144.

22. Байгушев, В. В. Промышленные испытания температурных режимов обжига полимерных карбоволокнитов [Текст] / В. В. Байгушев // сб. научн. трудов НИИГрафит. – 1988. – Вып. 22. – С. 31-35.

23. Проскурин, В. Н. Структурные изменения в углепластике при высокотемпературной обработке [Текст] / В. Н. Проскурин, В. З. Сафонова // Химия твердого топлива. 1989. – № 3. – С. 9-103.

24. Скачков, В.А. Изменение свойств углеродных композитов с порообразователями в процессе карбонизации [Текст] / В. А. Скачков, А. В. Карпенко, В. П. Грицай и др. // Оборудование, технологии термической обработки металлов и сплавов. – Харьков : ННЦ ХФТИ, 2005. – Т. 2. – С. 75-77.

25. Исследование распределения пор по размерам в углерод-углеродном композиционном материале [Текст] / Ю. Н. Банникова, А. А. Трясцин, В. М. Блинов, С. Г. Богданов // Материаловедение. – 2011. – № 9 (174). – С. 46-47.

26. Скачков, В. А. Анализ методов газофазного уплотнения пористых углерод-углеродных композиционных материалов [Текст] / В. А. Скачков // Металлургия (Труды ЗГИА). – Запорожье : ЗГИА, 2003. – Вып.7. – С. 70-77.

27. Гурин, В. А. Исследование газофазного уплотнения пироуглеродом пористых сред методом радиально движущейся зоны пиролиза / В. А. Гурин, И. В. Гурин, С. Г. Фурсов // Вопросы атомной науки и техники. – Харьков : ННЦ ХФТИ, 1999. – Вып. 4 (76). – С. 32-45.

28. Скачков, В. А. Профилирование пористой структуры и плотности углеродных композитов в среде диоксида углерода [Текст] / В. А. Скачков, В. И. Иванов, О. Р. Бережная // Металургія (Праці ЗДІА). – Запоріжжя : ЗДІА. 2012. – Вип. 28. – С. 114-120.

29. Теснер, П. А. Образование углерода из углеводородов газовой фазы [Текст] / П. А. Теснер. – М. : Химия, 1972. – 136 с. – Библиогр. : с. 135.

30. Структура тонких пленок пироуглерода, полученных из метана [Текст] / А. Е. Городецкий, П. А. Теснер, В. М. Лукьянович и др. // Доклады АН СССР. – 1972. – Т. 203, № 6. – С. 1336-1338.

31. Скачков, В.А. Математические модели процессов температурной обработки и уплотнения в производстве углеродных композиционных материалов [Текст] / В. А. Скачков, В. Д. Карпенко, В. И. Иванов, Е. В. Скачков // Вопросы атомной науки и техники. – Харьков : ННЦ «ХФТИ», 1999. – Вып. 4 (76). – С. 3-12.